



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเมทัลออร์แกนิกเฟรมเวิร์ค Synthesis and catalytic study of metal-organic framework compounds
ชื่อนิสิต	นางสาวรุจยา พรวรรณนะชัย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเมทัลลอร์กา
นิกเฟรมเวิร์ค

Synthesis and catalytic study of metal-organic framework
compounds

โดย

นางสาวรุจยา พรวรรณนะชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

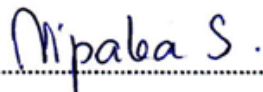
ปีการศึกษา 2560


โครงการ การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค
โดย นางสาวรุจยา พรวรรณนะชัย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรัชสิทธิ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.จัญจดา อุ๋นเรืองศรี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

..... หัวหน้าภาควิชาเคมี
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเมทัลลอร์แกนิก
เฟรมเวิร์ค

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวรุจยา พรวรรณนะชัย เลขประจำตัว 5733150023

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

MIL-101 (MIL, Matériel Institut Lavoisier) เป็นหนึ่งในต้นแบบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์คที่สำคัญชนิดหนึ่ง ซึ่งถูกศึกษาและใช้กันอย่างกว้างขวางในหลายสาขาวิทยาศาสตร์ เช่นในเรื่องตัวเร่งปฏิกิริยาตัวกักเก็บแก๊ส เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วในการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) ซึ่งมีโครเมียมเป็นพื้นฐานมักจะใช้กรดไฮโดรฟลูออริกซึ่งมีอันตราย ในที่นี้จึงได้เลือกใช้วิธีที่ปราศจากกรดไฮโดรฟลูออริก โดยสังเคราะห์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ซึ่งเป็นการแทนที่โครเมียมด้วยเหล็กในโครงสร้าง MIL-101 โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หลังจากนั้นได้ทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยติดตามการสลายของเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเทียบผลการเร่งปฏิกิริยากับช่องว่างของแถบพลังงานที่หาได้จากเทคนิคดิฟฟิวส์เฟล็กแทนซ์ ยูวีสเปกโทรสโกปี จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์ MIL-101 ทั้งสองชนิดได้โดยไม่มีสิ่งเจือปน อย่างไรก็ตามการแทนที่โครเมียมด้วยเหล็กในโครงสร้าง MIL-101 ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีประสิทธิภาพต่ำลง เนื่องจากมีช่องว่างของแถบพลังงานที่กว้างขึ้น

คำสำคัญ: MIL-101, เมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค, การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

Project Title Synthesis and catalytic study of metal-organic framework compounds
Student Name Miss Rutjaya Phonwannachai Student ID 5733150023
Advisor Name Nipaka Sukpirom, Ph.D.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

MIL-101 (MIL, Matériel Institut Lavoisier) was one of the important models of metal-organic frameworks (MOFs), which were widely studied and used in many scientific fields, such as catalysts and gas storages. Normally, the synthesis of MIL-101(Cr), which has chromium as a base metal, uses a harmful hydrofluoric acid. In this work, the hydrothermal method was chosen, without using hydrofluoric acid, to prepare MIL-101(Cr) and the iron-substituted MIL-101 or MIL-101(Cr,Fe). The products were characterized by XRD, FT-IR, and SEM. After that, the photocatalytic property was studied via the decomposition of methylene blue by UV-Vis spectroscopy. The catalytic result was compared with the energy band gap measured by DR-UV spectroscopy. In conclusion, The synthesis of both MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr,Fe) was successful. However, the substitution of chromium by iron (MIL-101(Cr,Fe)) gave lower photocatalytic efficiency due to a wider band gap.

Keywords: MIL-101, metal organic frameworks, photocatalysis

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัย “การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค” และรายงานฉบับนี้ไม่สามารถสำเร็จลุกลงไปได้หากไม่ได้รับความกรุณาจากอาจารย์ ดร.นิปกา สุขภิรมย์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งให้คำปรึกษา ชี้แนะตลอดการทำวิจัย รวมไปถึงความรู้ต่างๆ ที่สามารถนำไปใช้ใน อนาคตต่อไป และยังให้ความช่วยเหลือในการแก้ไขรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ อาจารย์เป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ และขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ ประไพรัชสิทธิ์ และ อาจารย์ ดร.จัญจดา อุ่นเรืองศรี ที่ให้เกียรติเป็นคณะกรรมการสอบ และขอขอบคุณพี่ Hoang Le Thuy Thuy Trang นิสิตปริญญาเอกในหน่วยวิจัยที่ให้ความรู้ในการใช้เครื่องมือ และให้คำปรึกษาแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ ต่างๆ ตลอดการทำงานวิจัยชิ้นนี้

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุน โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ประจำปีการศึกษา 2560

นางสาวรุจยา พรวรรณนะชัย
ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฌ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	2
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
1.5.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray Powder Diffraction : XRD)	4
1.5.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR)	5
1.5.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy	5
1.5.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis Mechanism)	6
บทที่ 2 การทดลอง	9
2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์	9
2.2 รายการสารเคมี	9
2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค	10
2.3.1 การสังเคราะห์ MIL-101(Cr) ด้วยวิธี hydrothermal	10
2.3.2 การสังเคราะห์ Fe(III) doped MIL-101(Cr) หรือ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยวิธี hydrothermal	10
2.3.3 การทำ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ให้บริสุทธิ์ (Purification) ด้วยวิธีรีฟลักซ์	10
2.4 วิธีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์คด้วย เทคนิค XRD, FT-IR และ SEM	10

2.5	วิธีการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)	11
2.6	วิธีการตรวจวัดการสลายของเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy	11
2.7	วิธีการตรวจวัดค่า band gap โดยใช้เทคนิค DR UV-Vis spectroscopy	11
บทที่ 3	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	12
3.1	การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)	12
3.1.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101 (Cr,Fe) ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)	13
3.1.2	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy	15
3.1.3	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)	16
3.2	การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)	17
3.2.1	การสลายของเมทิลีน บลู (methylene blue)	17
3.2.2	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Diffuse Reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis)	20
บทที่ 4	สรุปผลการทดลอง	21
4.1	สรุปผลการทดลอง	21
4.2	ข้อเสนอแนะ	21
	เอกสารอ้างอิง	22
	ภาคผนวก	24
	ประวัติผู้วิจัย	28

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงรายละเอียดสารเคมีที่ใช้	9
ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลีน บลู (ppm) และค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร	18
ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู โดยเทคนิค UV-Vis spectroscopyในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	19



สารบัญรูป

รูป	หน้า
รูปที่1.1 ตัวอย่าง metal-organic frameworks	1
รูปที่1.2 ตัวอย่าง MIL-101(Cr) ที่สังเคราะห์โดยใช้กรดเป็น acetic acid และ HNO_3	3
รูปที่1.3 X-ray Powder Diffraction	4
รูปที่1.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก	4
รูปที่1.5 FT-IR Spectrometer	5
รูปที่1.6 ตัวอย่าง UV-Vis spectrum	6
รูปที่1.7 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	7
รูปที่3.1 (a) ผลึกภัณฑ์ MIL-101(Cr) และ (b) ผลึกภัณฑ์ MIL-101(Cr,Fe)	12
รูปที่3.2 (A) แพทเทิร์น XRD ของ terephthalic acid	13
รูปที่3.2 (B) แพทเทิร์น XRD ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ก่อนและหลังการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ (a) MIL-101(Cr), (b) MIL-101(Cr) หลังรีฟลักซ์, (c) MIL-101(Cr,Fe), (d) MIL-101(Cr,Fe) หลังรีฟลักซ์ 1 ครั้ง และ (e) MIL-101(Cr,Fe) หลังรีฟลักซ์ 2 ครั้ง	14
รูปที่3.3 (a) อินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr) และ(b) อินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr,Fe)	15
รูปที่3.4 (a) ภาพ SEM ของ MIL-101(Cr), (b) Chromium mapping, (c) ภาพ SEM ของ MIL-101(Cr,Fe), (d) Chromium mapping, (e) Iron mapping	16
รูปที่3.5 (a) สีของเมทิลีน บลู (จากการทดลองที่ใช้ MIL-101(Cr)) และ (b) สีของเมทิลีน บลู (จากการทดลองที่ใช้ MIL-101(Cr,Fe))	17
รูปที่3.6 calibration curve ของเมทิลีน บลู ที่ความเข้มข้น 0.500, 1.500, 2.500 ,3.500 และ 4.500 ppm	18
รูปที่3.7 Tauc plot สำหรับการหาค่า band gap ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) โดยการใช้เทคนิค DR UV-Vis spectroscopy	20

สัญลักษณ์และคำย่อ

MIL	Matériel Institut Lavoisier
MOF	Metal-organic framework
XRD	X-ray Powder Diffraction
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ATR	Attenuated Total Reflectance Spectroscopy
SEM	Scanning electron microscope
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy
DR UV-Vis	Diffuse Reflectance UV-Vis spectroscopy



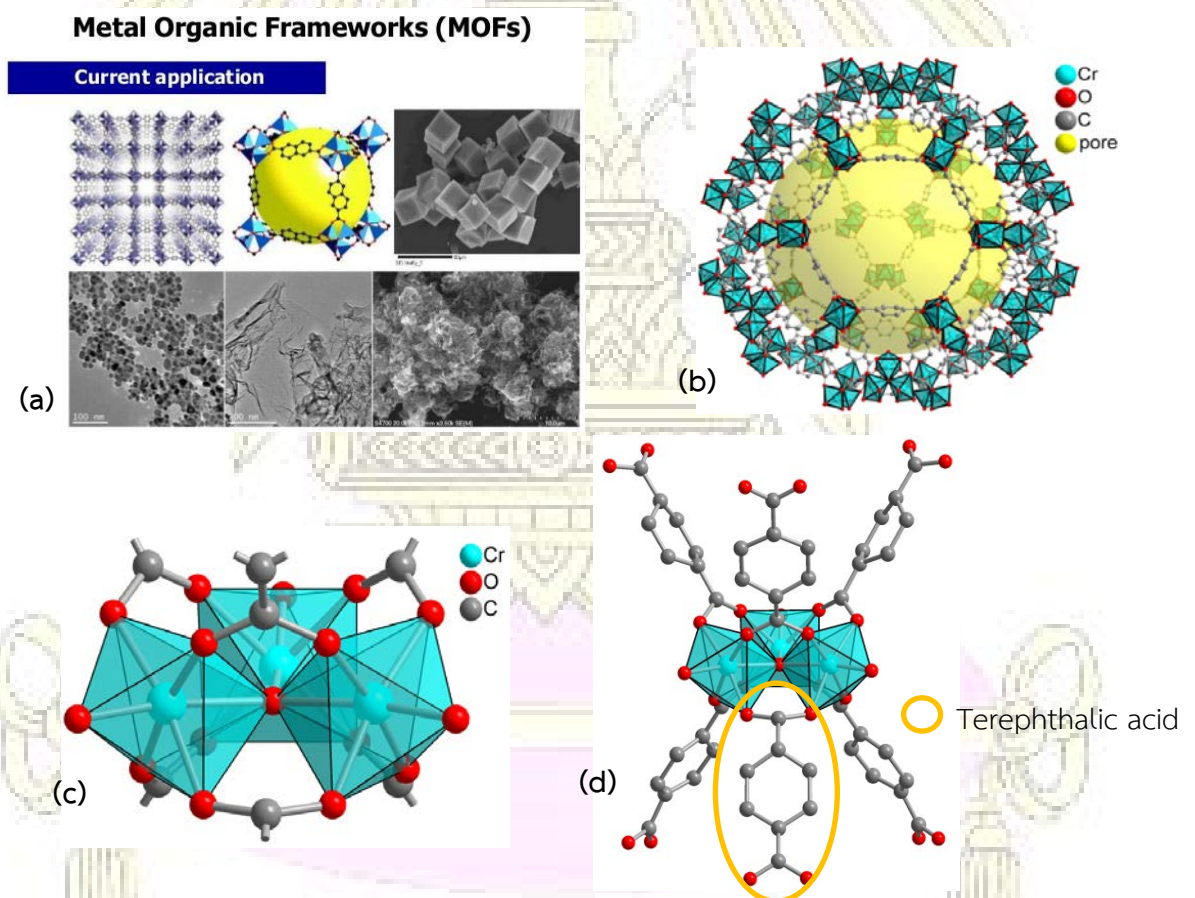
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นตัวเลือกใหม่สำหรับงานทางอุตสาหกรรมหลายรูปแบบ โดยเป็นที่รู้จักกันในชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ที่มีรูพรุน ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนที่สร้างขึ้นจากไอออนของโลหะเป็น node และตัวเชื่อมที่เป็นสารประกอบออร์แกนิก (organic linkers) โดยโลหะที่เป็น node จะก่อตัวเป็นกลุ่มหรือหน่วยสร้างทุติยภูมิ (secondary building units : SBUs)^{1,2} สร้างพันธะต่อกับลิแกนด์อินทรีย์ ส่งผลให้เกิดเป็นโครงข่ายโพลิเมอร์ 2- 3 มิติขึ้น³ ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 1.1 (a) ซึ่งองค์ประกอบรูปแบบเช่นนี้ ทำให้ MOFs นั้นมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง ไม่ว่าจะเป็น การมีพื้นที่ผิวมาก มีความพรุนสูง มีความหนาแน่นต่ำ และเสถียรที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้หลายอย่าง อาทิ ใช้ในงานเกี่ยวกับการดูดซับแก๊ส³ และการแยกแก๊ส⁴ หรือใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์^{5,6}

โดย chromium terephthalate MIL-101 หรือ MIL-101(Cr)⁷ เป็นหนึ่งในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เป็น MOF ต้นแบบที่สำคัญที่สุดชนิดหนึ่ง ซึ่งได้มีการศึกษาวิจัยและนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย



รูปที่ 1.1 (a) ตัวอย่าง metal-organic frameworks, (b) MIL-101(Cr), (c) MIL-101(Cr): cluster building unit (trimer of chromium octahedral) (d) MIL-101(Cr): terephthalic acid⁷

แต่จากงานวิจัยของ Wee และคณะ⁸ chromium terephthalate MIL-101 ที่สังเคราะห์นี้มีวิธีการสังเคราะห์ที่มีการใช้ hydrofluoric acid เป็นองค์ประกอบ ซึ่งแม้ hydrofluoric acid จะเป็นกรดอ่อนแต่ก็เป็นกรดที่มีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรงและเป็นอันตรายอย่างมาก จึงมีความคิดที่จะทำการสังเคราะห์ chromium terephthalate MIL-101 โดยเปลี่ยนชนิดของกรดที่ใช้เป็นชนิดอื่น อาทิ acetic acid ซึ่งเป็นกรดอ่อนเหมือนกัน แต่มีฤทธิ์กัดกร่อนไม่รุนแรงเท่า hydrofluoric acid โดยอ้างอิงวิธีจากงานวิจัยของ Zhao และคณะ⁷

โดยปฏิกิริยาที่ผู้วิจัยสนใจศึกษาคือ กระบวนการการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หรือ photocatalysis process ซึ่งเมื่อสารได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีขึ้น เนื่องจากผู้วิจัยเล็งเห็นถึงประโยชน์จากปฏิกิริยานี้ซึ่งส่วนใหญ่ได้มีการใช้ปฏิกิริยานี้ช่วยในเรื่องการบำบัดน้ำ⁹ โดยเกี่ยวข้องกับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษต่างๆ ในแหล่งน้ำ ผู้วิจัยจึงได้คิดนำ MIL-101(Cr) และ Fe(III) doped MIL-101(Cr) หรือ MIL-101(Cr,Fe) มาทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยพิจารณาจากการซีดจางของสีเมทิลีน บลู (methylene blue) ซึ่งเป็นตัวอินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้เป็นตัวแบบในการศึกษาปฏิกิริยาแบบใช้แสงในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์^{10,11}

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) โดยใช้กรดที่มีฤทธิ์กัดกร่อนไม่รุนแรง
2. เพื่อศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ที่สังเคราะห์ได้

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

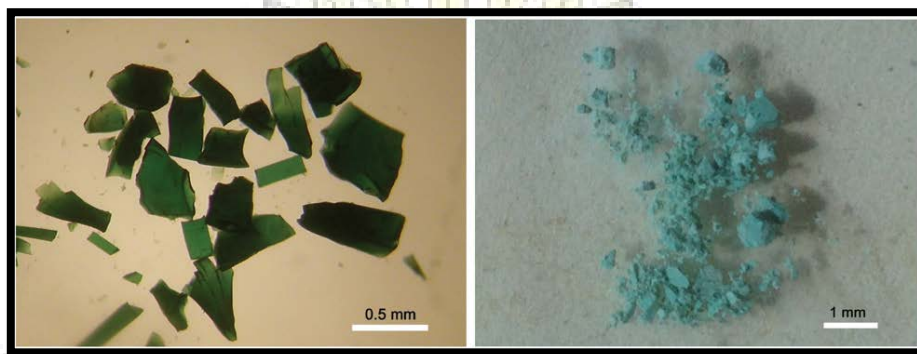
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ MOFs นั้นมีหลากหลาย เช่น

Férey และคณะ¹² ได้ทำการสังเคราะห์ chromium terephthalate MIL-101 โดยใช้ hydrothermal reaction ซึ่งการสังเคราะห์นี้ได้ใช้ hydrofluoric acid เป็นองค์ประกอบ ได้ผลึกสารสีเขียวมี yield Cr ประมาณ 50% สูตรโมเลกุลคือ $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 25$) $[(\text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)]$ แทนด้วย bdc)

Bhattacharjee และคณะ¹³ ได้ทำการสังเคราะห์ chromium terephthalate metal-organic framework, MIL-101 โดยใช้วิธี hydrothermal, microwave และ dry-gel conversion synthesis ซึ่งทั้งสามวิธีนั้นต่างใช้ hydrofluoric acid (HF) เป็นองค์ประกอบ แต่ก็ได้มีการทดลองใช้สารตัวอื่นแทน hydrofluoric acid เช่น TMAOH ซึ่งจะให้ผลึกที่มากกว่าเดิม โดยจะให้ผลึกที่มากถึงประมาณ 88% และมีพื้นที่ผิวสูงถึง $3197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Zhao และคณะ⁷ ได้ทำการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) โดยใช้กรดชนิดอื่นแทน hydrofluoric acid เช่น nitric acid และ acetic acid ผลึกที่ได้นี้มีสูตรโมเลกุล คือ $[\text{Cr}_3(\text{O})\text{X}(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{X} = \text{OH}$ หรือ F) ($\text{bdc} = \text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2)$ ซึ่งการใช้ nitric acid และ acetic acid แทน hydrofluoric acid ให้ปริมาณผลึกที่

มากขึ้นและยังคงมีพื้นที่ผิวมากถึงประมาณ $3450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ และ $2680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้อัตราส่วนของ nitric acid และ acetic acid ที่ใช้ยังมีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ดังรูป 1.2



รูปที่ 1.2 ตัวอย่าง MIL-101(Cr) ที่สังเคราะห์โดยใช้กรดเป็น acetic acid (8.3 equivalents) (ด้านซ้าย) และ HNO_3 (1 equivalents) (ด้านขวา)⁷

Tuan และคณะ¹⁴ ได้ทำการสังเคราะห์ MIL-101(Cr,Fe) ที่แทนที่ 25% โดยน้ำหนักของ Cr ด้วย Fe โดยใช้ hydrofluoric acid อินฟราเรดสเปกตรัมยืนยัน Fe-O vibration ที่ตำแหน่ง 546 cm^{-1} ในขณะที่ Cr-O vibration ของ MIL-101(Cr) จะปรากฏที่ 577 cm^{-1}

Huan-Ping และคณะ¹⁵ ทำการทดลองการสลายของเมทิลีน บลู ซึ่งเป็นตัวแทนของสีย้อมอินทรีย์ โดยใช้ ZIF-8 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งในงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จโดยใช้แสงยูวีเป็นพลังงานกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ MIL-101(Cr) ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

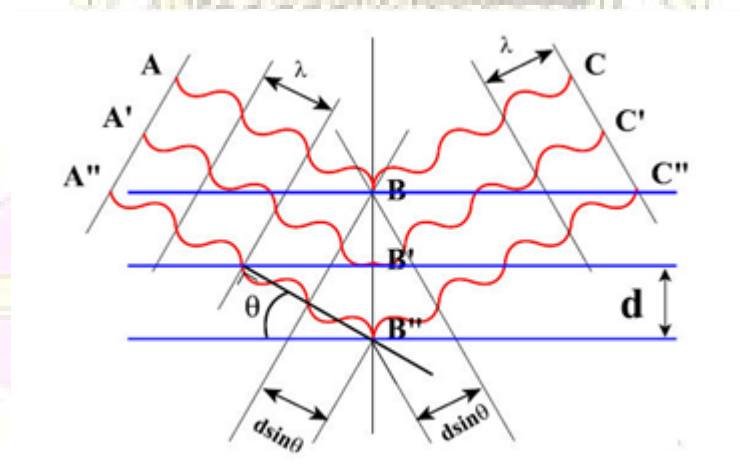
1.5 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.5.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray Powder Diffraction : XRD)^{16,17}



รูปที่1.3 X-ray Powder Diffraction¹⁸

XRD ย่อมาจากคำว่า X-ray Diffraction มีชื่อภาษาไทยว่า “เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์” แสดงดังรูปที่1.3 X-ray Powder Diffraction เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลสารประกอบโดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive analysis) และสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อลำรังสีเอกซ์กระทบกับวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ดังรูปที่1.4



รูปที่1.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก¹⁹

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d\sin\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ

โดยในงานวิจัยเครื่องมือนี้จะช่วยในเรื่องการยืนยันเอกลักษณ์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้

1.5.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR)^{20,21}



รูปที่ 1.5 FT-IR Spectrometer²²

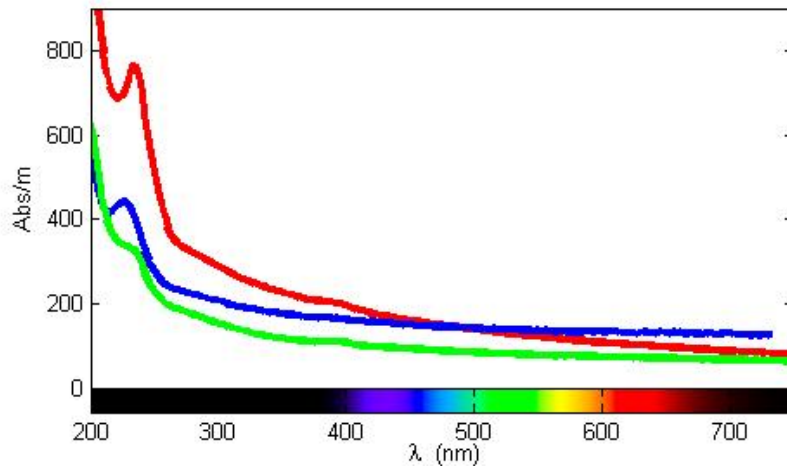
เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และก๊าซโดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีช่วงกลางอินฟราเรด (Middle infrared region) ประมาณ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสง IR และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัดค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น (Wave number) ได้เป็นสเปกตรัมที่เรียกว่า “Interferogram” ซึ่งในแต่ละพันธะของหมู่ฟังก์ชันจะแสดงค่าความยาวคลื่นเฉพาะที่แตกต่างกัน อาทิ C=O ที่ประมาณ 1800 cm^{-1} , O-H stretching very board ที่ $3300-2840\text{ cm}^{-1}$, N-H stretching $\sim 3500-3300\text{ cm}^{-1}$, -C=C- stretching $\sim 1667-1613\text{ cm}^{-1}$, C-H stretching $\sim 3000-2840\text{ cm}^{-1}$ เป็นต้น

โดยในงานวิจัยเครื่องมือนี้จะช่วยในเรื่องการพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ หมู่ carboxylate จะพบพีคของ C=O vibration พีคของ dicarboxylate (O-C-O vibrations) และพีคของ Cr-O vibration รวมทั้งยังพบพีคของ Fe-O vibration

1.5.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy²³

UV-VIS spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (Vis) โดย Ultra violet มีช่วงความยาวคลื่นประมาณ

200-400 nm และ Visible มีช่วงความยาวคลื่นประมาณ 400-800 nm ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ และยังเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum ดังรูปที่ 1.6 ซึ่งแสดงตัวอย่าง UV-Vis spectrum



รูปที่ 1.6 ตัวอย่าง UV-Vis spectrum²³

โดยในงานวิจัยเครื่องมือนี้จะทำให้ทราบการสลายของเมทิลีน บลู หลังทำการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยเมทิลีน บลู ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

1.5.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis Mechanism)^{24,25}

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เป็นคำที่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ “โฟโต (photo)” หมายถึง การใช้แสงมาเกี่ยวข้องในการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และ “แคตตาลิสต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)” หมายถึง สารเคมีที่ช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยในการลดพลังงานกระตุ้นโดยช่วยปรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสมกว่าเดิม โดยจะเข้าไปช่วยตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยาแต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะกลับมาเป็นสารเดิม ส่วนใหญ่จะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous photocatalysis)²⁴

หลักการและกลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษชนิดต่างๆ ในน้ำ มีปัจจัยสำคัญ ได้แก่ ความยาวคลื่นแสง (wavelength) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล พลังงานนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

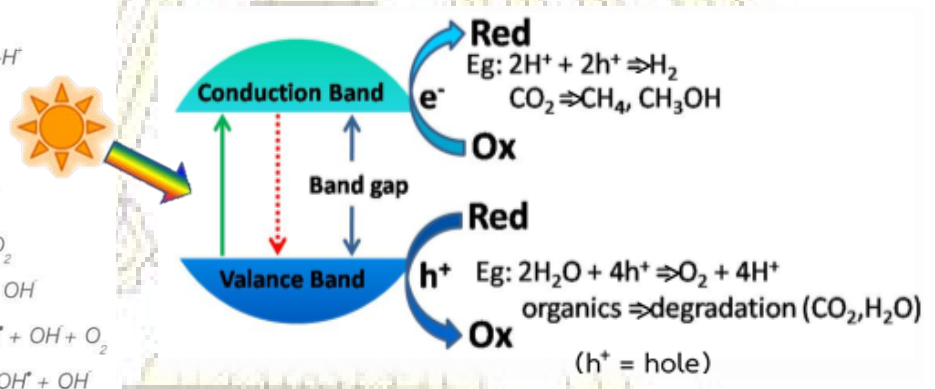
โดยที่	E	=	พลังงานโฟตอน (จูล)
	h	=	ค่าคงที่ของพลังค์ (6.625×10^{-34} จูล·วินาที)
	ν	=	ความถี่ (วินาที ⁻¹)
	c	=	ความเร็วแสง (3×10^8 เมตร/วินาที)
	λ	=	ความยาวคลื่นแสง (เมตร)

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ (valence band) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) และเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (hole) ซึ่งจะเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้า โดยปกติแล้วแถบการนำไฟฟ้าที่พลังงานต่ำที่สุดจะเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น และสามารถเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



รูปที่ 1.7 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง^{24,26}

ปฏิกิริยาที่แถบเวเลนซ์ (valence band) ที่มีโฮล (h^+) อยู่อธิบายได้ว่าอิเล็กตรอนจากสารละลายหรือเรียกว่าตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) สามารถเคลื่อนที่ไปยังโฮลในแถบเวเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ (oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้ อีกทางด้านหนึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band) เกิดได้โดย อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\cdot-}$) และเมื่อ $O_2^{\cdot-}$ ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (HO_2^\cdot) และถ้า HO_2^\cdot รวมกัน จะผลิตไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน ซึ่ง H_2O_2 สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบ

การนำหรือจากซูเปอร์ออกไซด์เรดิคอล และกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอลได้ ดังนั้น ไฮดรอกซิลเรดิคอลอาจเกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกัน และผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำคือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังรูปที่ 1.7



บทที่ 2

การทดลอง

2.1 รายการเครื่องมือและอุปกรณ์

อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์	:	กระบอก Teflon ปริมาตร 150 mL ขวดกั้นกลม ขนาด 100 mL คอนเดนเซอร์ Water bath เทอร์โมมิเตอร์ กล่องโม่ใส่น้ำแข็ง กระดาษกรอง
เครื่องชั่งสาร 4 ตำแหน่ง	:	ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น Classic
เครื่องให้ความร้อนและคนสารละลาย (Hotplate stirrer)	:	ยี่ห้อ Jenway รุ่น 1000
ปั้มน้ำ	:	ยี่ห้อ Yamano รุ่น Sp-1200
เครื่อง XRD	:	ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima ⁺
เครื่อง FT-IR	:	ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700
เครื่อง SEM	:	ยี่ห้อ Jeol รุ่น Jsm it 100
เครื่อง UV-Vis	:	ยี่ห้อ Agilent รุ่น HP 8453

2.2 รายการสารเคมี

ตารางที่ 2.1 แสดงรายละเอียดสารเคมีที่ใช้

สาร	ยี่ห้อ	สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล (g/mol)
Chromium (III) nitrate nonahydrate	HIMEDIA	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15
Iron (III) nitrate nonahydrate	UNIVAR	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.00
Terephthalic acid	ALDRICH	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166.13
Acetic acid	EMSURE	CH_3COOH	60.05
Ethanol	EMSURE	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07
Methylene blue	-	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	319.85

2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค

2.3.1 การสังเคราะห์ MIL-101(Cr) ด้วยวิธี hydrothermal

ชั่ง $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.58 กรัม และ terephthalic acid 0.66 กรัม ละลายสารในบีกเกอร์ด้วยน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมนกรดอะซิติก 0.227 มิลลิลิตร และ sonicated เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายใส่ลงในกระบอก teflon lined autoclave และเติมน้ำ DI จนปริมาตรรวมเป็น 30 มิลลิลิตร นำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้นำออกจากตู้อบและทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นกรองสารที่ได้ ล้างด้วยน้ำ DI และนำไปอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 50 °C

2.3.2 การสังเคราะห์ Fe(III) doped MIL-101(Cr) หรือ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยวิธี hydrothermal

ทำการสังเคราะห์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) ยกเว้น 25 %wt ของ Cr จะถูกแทนที่โดย Fe ดังนี้ ชั่ง $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.18 กรัม terephthalic acid 0.66 กรัม และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.37 กรัม ละลายสารในบีกเกอร์ด้วยน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมนกรดอะซิติก 0.227 มิลลิลิตร และ sonicated เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายใส่ลงในกระบอก teflon lined autoclave และเติมน้ำ DI จนปริมาตรรวมเป็น 30 มิลลิลิตร นำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้นำออกจากตู้อบและทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นกรองสารที่ได้ ล้างด้วยน้ำ DI และนำไปอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 50 °C

2.3.3 การทำ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ให้บริสุทธิ์ (Purification) ด้วยวิธีรีฟลักซ์

นำ MIL-101(Cr) ที่สังเคราะห์ได้ใส่ขวดก้นกลม เติมนเอทานอล 40 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาแล้วจึงกรองสารด้วยการกรองร้อนและล้างด้วยเอทานอลร้อน และนำไปอบแห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 50 °C

2.4 วิธีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเมทัลลอร์แกนิกเฟรมเวิร์ค

2.4.1 เทคนิค XRD

เพื่อยืนยันเอกลักษณ์โครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ภาวะในการทดลองที่มีแหล่งกำเนิด $\text{Cu-K}\alpha$ ที่ 40 kV 30 mA โดยเลือกใช้อัตราสแกน 3 องศาต่อนาที และช่วง 2θ ที่ 2-30 องศา

2.4.2 เทคนิค FT-IR

เพื่อใช้พิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเลือกใช้โหมด ATR ช่วงความยาวคลื่นที่สแกน ตั้งแต่ 500-2900 cm^{-1}

2.4.3 เทคนิค SEM

เพื่อยืนยันการกระจายตัว Cr และ Fe ในอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้โหมด mapping จากการใช้เทคนิค SEM ร่วมกับ EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

2.5 วิธีการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)

เตรียมสารละลายเมทิลีน บลู ความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ นำสารที่เราสังเคราะห์ได้ (MIL-101(Cr) หรือ MIL-101(Cr,Fe)) ใส่ในบีกเกอร์ และกวนทิ้งไว้ในความมืด (Dark) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เก็บสารละลายออกมาประมาณ 5 มิลลิลิตร และจากบีกเกอร์เติมกวนสารละลายต่อไป โดยมีการฉายแสง UV และ Visible เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เก็บสารละลายออกมาประมาณ 5 มิลลิลิตร ทำเช่นเดิมต่อเนื่องอีกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เก็บสารละลายออกมาประมาณ 5 มิลลิลิตร นำสารละลายเมทิลีน บลูจากการทดลองทั้งหมดที่เก็บไว้นำไปตรวจวัดความเข้มของสีเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ต่อไป

2.6 วิธีการตรวจวัดการสลายของเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

ทำ calibration curve สารละลายมาตรฐานจำนวน 5 ความเข้มข้น นำสารละลายเมทิลีน บลู จากการทดลองทั้งหมดที่เก็บไว้จากข้อ 2.5 มาเจือจางโดยใช้อัตราส่วนของสารละลายเมทิลีน บลู : น้ำ เป็น 1:1 และวัดค่า absorbance ที่ $\lambda_{\max} = 664$ นาโนเมตร หาค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู จาก calibration curve และค่า absorbance ที่วัดได้

2.7 วิธีการตรวจวัดค่า band gap โดยใช้เทคนิค DR UV-Vis spectroscopy

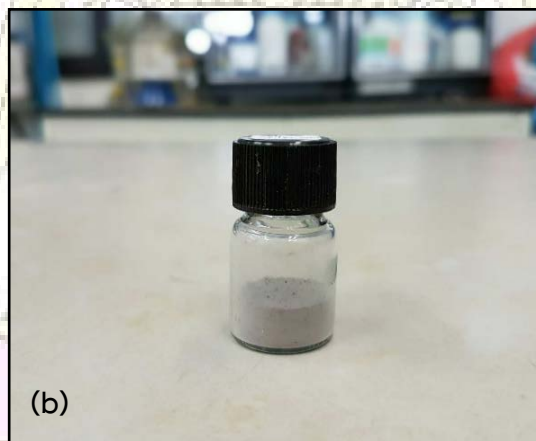
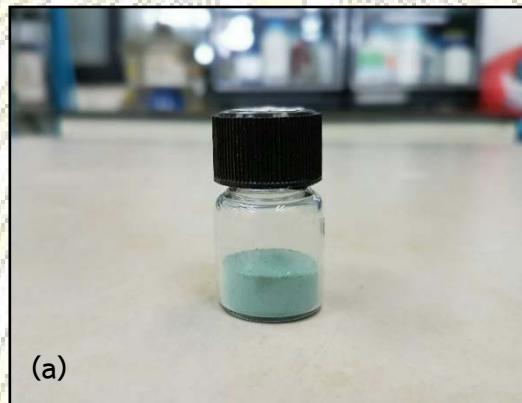
สามารถหาค่า band gap ได้โดยการตรวจวัดค่า reflectance (F(R)) ด้วยเทคนิค DR UV-Vis spectroscopy ซึ่งจะมีค่าอยู่ในช่วง 0-1 นำค่าที่ได้ไปคำนวณในสมการ $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ และพล็อตกราฟที่เรียกว่า Tauc plot ซึ่งพล็อตระหว่าง $(F(R)*h\nu)^{1/2}$ และ $h\nu$ โดยจาก Tauc plot เมื่อลากเส้นในช่วงที่มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด ณ จุดตัดแกน X จะได้ค่าของ band gap

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1. การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)

การสังเคราะห์ MIL-101 ตามปกติจะใช้ Cr เป็นพื้นฐานในการสังเคราะห์ ซึ่งทำการสังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal แต่เมื่อทำการแทนที่ด้วยโลหะตัวอื่น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้ Iron(III) เป็นตัวแทนที่ ทำให้มีโลหะใน MIL-101 จำนวน 2 ชนิดคือ Cr และ Fe ในโครงสร้าง ซึ่งผลที่ได้ทางกายภาพนั้น เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.1 (a) และรูปที่ 3.1 (b) จะเห็นว่า สีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดย MIL-101(Cr) ซึ่งเป็นตัวดั้งเดิมนั้นจะให้สีเขียว ส่วน MIL-101(Cr,Fe) จะให้สีเทา

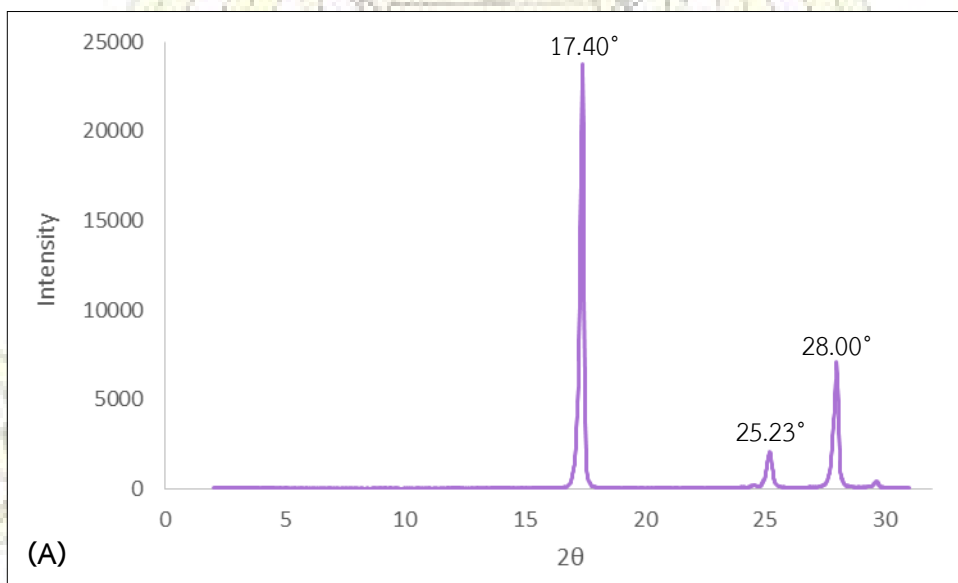


รูปที่ 3.1 (a) ผลิตภัณฑ์ MIL-101(Cr) และ (b) ผลิตภัณฑ์ MIL-101(Cr,Fe)

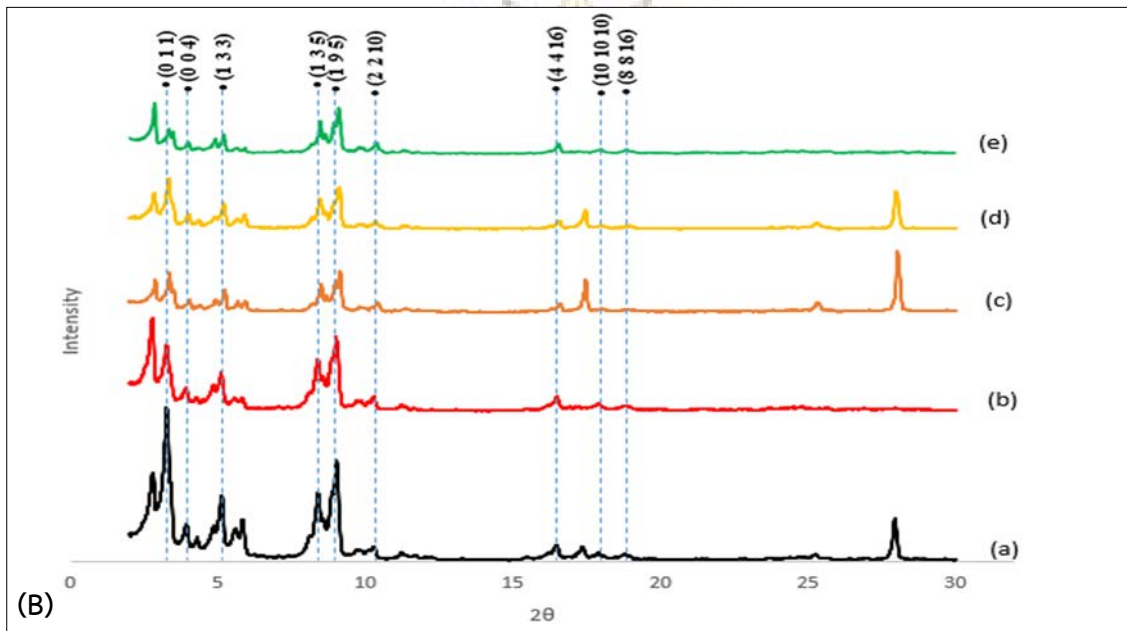
3.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101 (Cr,Fe) ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

จากแพทเทิร์น XRD ของ (a) MIL-101(Cr) ก่อนการทำให้บริสุทธิ์, (c) MIL-101(Cr,Fe) ก่อนการทำให้บริสุทธิ์ และ (d) MIL-101(Cr,Fe) หลังการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีรีฟลักซ์จำนวน 1 ครั้ง ดังรูปที่ 3.2 (B) จะเห็นว่าพบพีคของสารซึ่งขึ้นอยู่ที่ 2θ เท่ากับ 3.31° , 3.97° , 5.18° , 5.91° , 9.07° , 10.34° , 16.92° , 17.28° , 17.40° , 19.55° , 25.23° และ 28.00° ตามลำดับ และเมื่อเทียบกับรูป 3.2 (A) ซึ่งแสดงแพทเทิร์น XRD ของ terephthalic acid จะพบว่าพีคที่ 2θ เท่ากับ 17.40° , 25.23° และ 28.00° เป็นพีคที่มีลักษณะเดียวกันกับแพทเทิร์น XRD ของ terephthalic acid จึงสามารถยืนยันได้ว่าสิ่งเจือปนในที่นี้คือสารตั้งต้น terephthalic acid

เมื่อทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ด้วยวิธีรีฟลักซ์จนพีคที่เป็นสิ่งเจือปนหายไปดังรูป 3.2 (B) (b) และ (e) เปรียบเทียบกับแหล่งอ้างอิง²⁷ ของ MIL-101(Cr) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic structure) จะพบว่า MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ที่สังเคราะห์ได้นั้นยังคงมีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกันอยู่ แสดงให้เห็นว่าการแทนที่ Iron(III) เข้าไปนั้นไม่ได้ทำให้โครงสร้างผลึกของสารเปลี่ยนไป ซึ่งจะพบพีคสำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 3.31° , 3.97° , 5.18° , 5.91° , 9.07° , 10.34° , 16.92° , 17.28° และ 19.55° ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้นั้นสอดคล้องกับระนาบ (0 0 1), (0 0 4), (1 3 3), (1 3 5), (1 9 5), (2 2 10), (4 4 16), (10 10 10) และ (8 8 16) ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ว่า วิธีการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยการใช้วิธี hydrothermal ร่วมกับการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีการรีฟลักซ์นั้นสามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 3.2 (A) แพทเทิร์น XRD ของ terephthalic acid



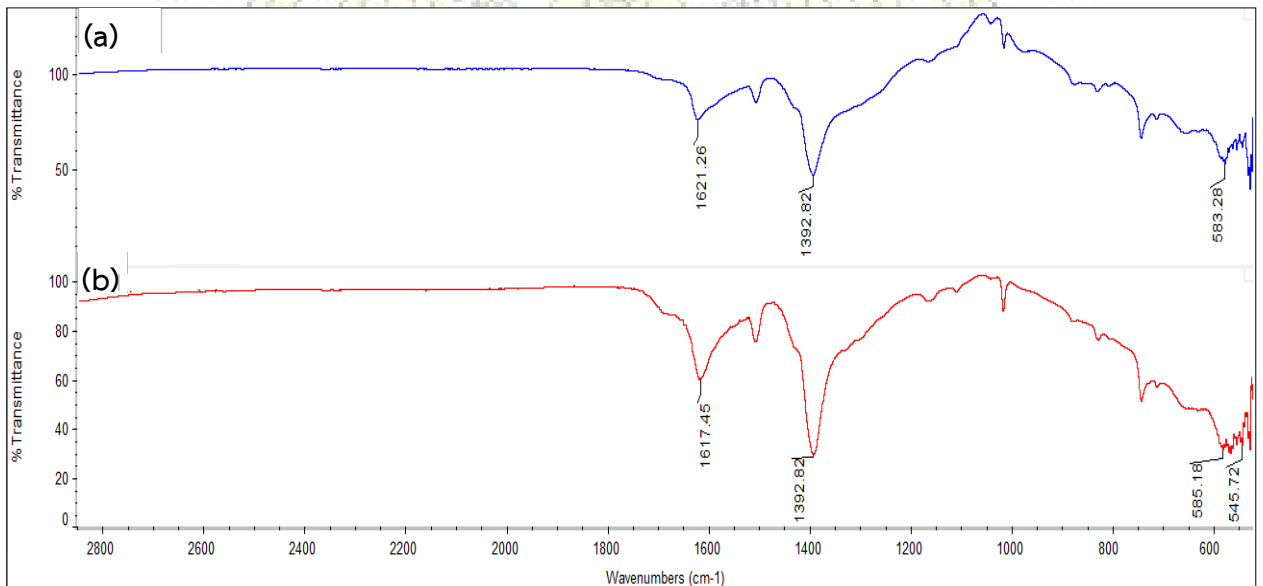
รูปที่ 3.2 (B) แพทเทิร์น XRD ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ก่อนและหลังการทำ
 ให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ (a) MIL-101(Cr), (b) MIL-101(Cr) หลังรีฟลักซ์, (c) MIL-101(Cr,Fe),
 (d) MIL-101(Cr,Fe) หลังรีฟลักซ์ 1 ครั้ง และ (e) MIL-101(Cr,Fe) หลังรีฟลักซ์ 2 ครั้ง

3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy ได้ผลดังรูปที่3.3

จากอินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr) แสดงโดยรูปที่3.3 (a) พบพีคในช่วงประมาณ $1400-1650\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดง carboxylate groups โดยพีคที่ตำแหน่ง 1621 cm^{-1} เป็นพีคของ C=O vibration และพีคที่ตำแหน่ง 1393 cm^{-1} เป็นพีคของ dicarboxylate (O-C-O vibrations) และจะพบพีคที่ 583 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของ Cr-O vibration ใน MIL-101(Cr) framework

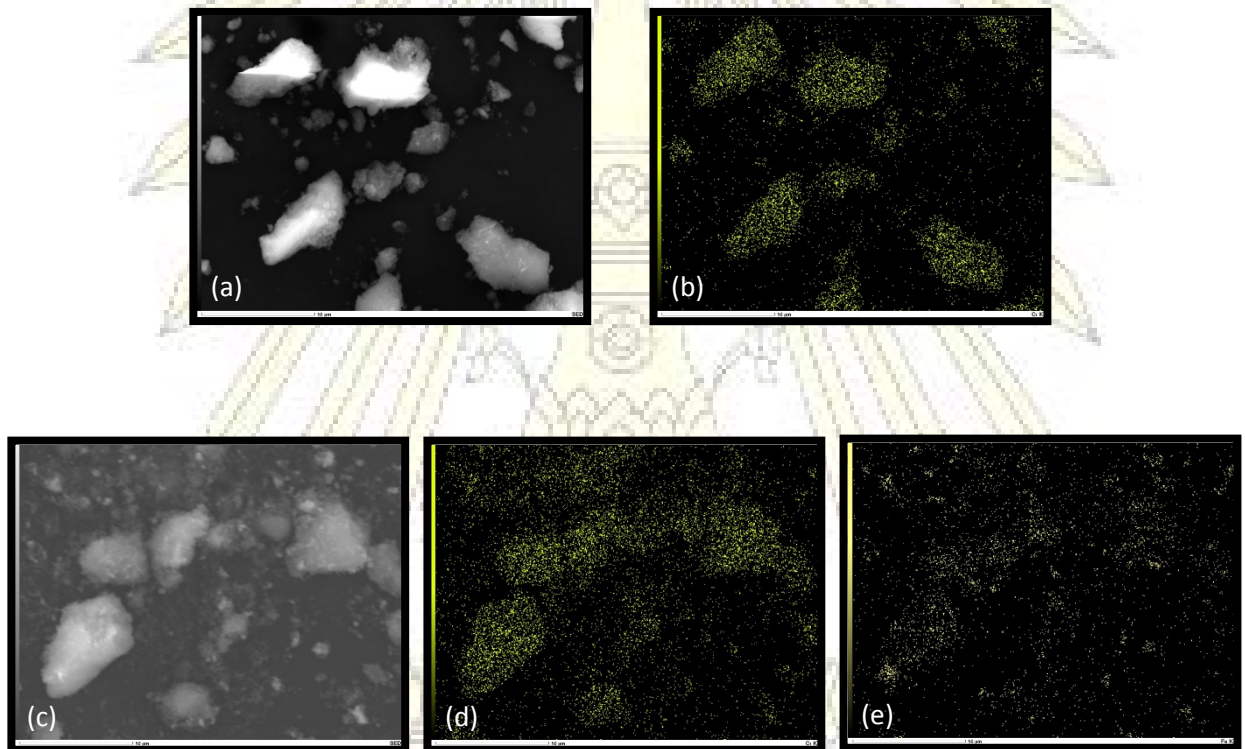
จากอินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr,Fe) แสดงโดยรูปที่3.3 (b) พบพีคที่มีลักษณะคล้ายกับ MIL-101(Cr) โดยในช่วงประมาณ $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงหมู่ carboxylate จะพบพีคของ C=O vibration ที่ตำแหน่ง 1617 cm^{-1} และพบพีคของ dicarboxylate (O-C-O vibrations) ที่ตำแหน่ง 1393 cm^{-1} และนอกจากจะพบพีคที่ 585 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของ Cr-O vibration ใน MIL-101(Cr) framework แล้ว ยังพบพีคของ Fe-O vibration ที่ตำแหน่ง 546 cm^{-1} ซึ่งเมื่ออ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้า¹⁴ จะพบว่ามีคุณสมบัติคล้ายกันกับผลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัมดังรูป3.3 (b) จึงเป็นการพิสูจน์ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้มี Fe รวมอยู่ใน MIL-101(Cr) framework ด้วย



รูปที่3.3 (a) อินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr) และ (b) อินฟราเรดสเปกตรัมของ MIL-101(Cr,Fe)

3.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

เมื่อนำ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy หรือ SEM ในโหมด mapping เพื่อเป็นการยืนยันการกระจายตัวของ Fe และ Cr ในผลิตภัณฑ์ จากรูปที่ 3.4 (a) ซึ่งเป็นภาพ SEM ของ MIL-101(Cr) จะเห็นว่า เมื่อทำ mapping จะพบเพียง (b) chromium mapping และจากรูปที่ 3.4 (c) ซึ่งเป็นภาพ SEM ของ MIL-101(Cr,Fe) นอกจากจะพบ (d) chromium mapping เช่นเดียวกับ MIL-101(Cr) แล้วยังพบ Iron mapping ดังแสดงรูปที่ 3.4 (e) ซึ่งถือเป็นการยืนยันอีกวิธีหนึ่งว่าผลิตภัณฑ์ที่ทำการสังเคราะห์โดยการแทนที่ Iron(III) นั้นมี Fe และ Cr กระจายอยู่ในทุกอนุภาคจริง

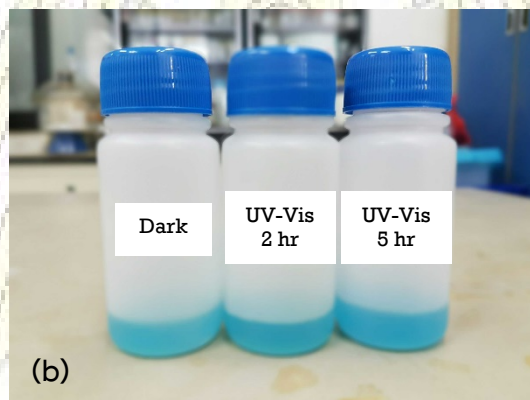
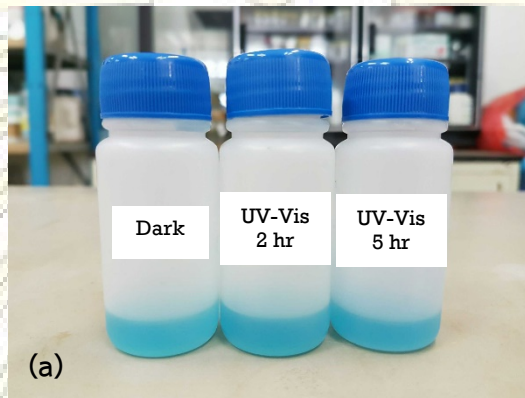


รูปที่ 3.4 (a) ภาพ SEM ของ MIL-101(Cr), (b) Chromium mapping, (c) ภาพ SEM ของ MIL-101(Cr,Fe), (d) Chromium mapping, (e) Iron mapping

3.2 การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe)

3.2.1 การสลายของเมทิลีน บลู

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง โดยในตอนแรกปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดในที่มืด เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อตัดความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการดูดซับของสาร แล้วจึงนำไปฉายแสง UV-Vis ต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และฉายแสงต่อจนครบ 5 ชั่วโมง เพื่อสังเกตสีที่เปลี่ยนแปลงไปของสารละลายเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.5

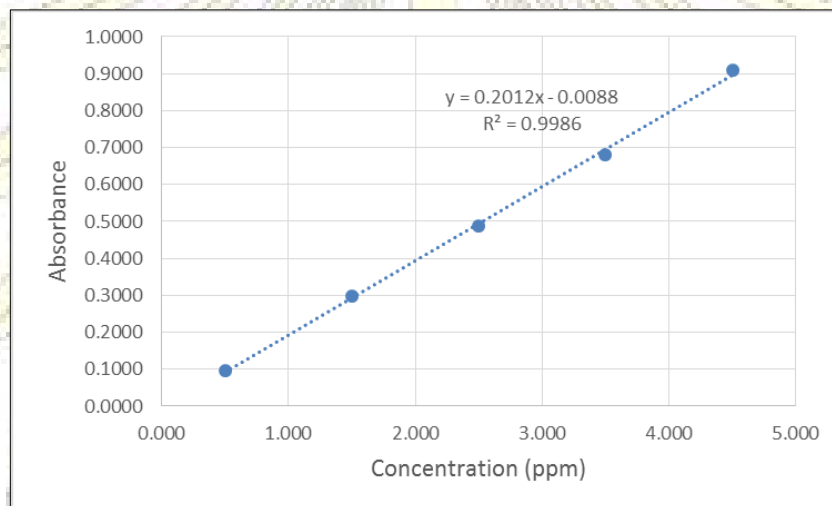


รูปที่ 3.5 (a) สีของเมทิลีน บลู (จากการทดลองที่ใช้ MIL-101(Cr)) และ
(b) สีของเมทิลีน บลู (จากการทดลองที่ใช้ MIL-101(Cr,Fe))

ซึ่งการตรวจสอบโดยใช้เทคนิค UV-Vis spectroscopy จำเป็นที่จะต้องทำ calibration curve เพื่อใช้ในปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ที่ใช้ทำ calibration curve นี้มีค่าเป็น 0.5000, 1.500, 2.500, 3.500 และ 4.500 ppm โดยให้ค่า absorbance ดังตารางที่ 3.1 และเมื่อนำมาทำ calibration curve จะได้ผลดังรูปที่ 3.6 ซึ่งจะได้สมการเส้นตรงคือ $y = 0.2012x - 0.0088$ และมีค่า $R^2 = 0.9986$

ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลีน บลู (ppm) และค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร

ความเข้มข้นของเมทิลีน บลู (ppm)	Absorbance ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$)
0.5000	0.09581
1.500	0.2979
2.500	0.4865
3.500	0.6797
4.500	0.9109



รูปที่ 3.6 calibration curve ของเมทิลีน บลู ที่ความเข้มข้น 0.5000, 1.500, 2.500, 3.500 และ 4.500 ppm

จากการทดลอง MIL-101(Cr) ในที่มีวัดค่า absorbance ได้ 0.5305 และนำค่าที่ได้แทนลงในสมการเส้นตรง $y = 0.2012x - 0.0088$ จะได้ค่า $x = 2.680 \text{ ppm}$ ซึ่งไม่ใช่ค่าความเข้มข้นที่แท้จริง เนื่องจากทำการเจือจางสารละลายไป 1:1 ดังนั้น ค่าความเข้มข้นที่แท้จริงจึงมีค่าเป็น 5.360 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ใช้เทียบหลังจากการฉายแสงเพื่อหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสีเมทิลีน บลู ที่ลดลง และจากการทดลอง MIL-101(Cr) ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ค่า absorbance ที่วัดได้คือ 0.5077 ซึ่งเมื่อนำไปคำนวณหาความเข้มข้นเช่นเดียวกับการทำที่ความมืด จะได้ค่าความเข้มข้นเท่ากับ 5.134 ppm ส่วนการทดลอง MIL-101(Cr) ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีค่า absorbance ที่วัดได้คือ 0.3714 ได้ค่าความเข้มข้นเท่ากับ 3.780 ppm จะพบว่าค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 5 ชั่วโมง มีค่าความเข้มข้นลดลงคิดเป็น 4.216% และ 29.48% ตามลำดับ ดังตารางที่ 3.2

จากการทดลอง MIL-101(Cr,Fe) ซึ่งทำการทดลองโดยใช้วิธีเช่นเดียวกันกับการทดลอง MIL-101(Cr) โดยที่ความมืดวัดค่า absorbance ได้ 0.5080 และนำค่าที่ได้แทนลงในสมการเส้นตรง $y = 0.2012x - 0.0088$

เช่นเดียวกับการทดลอง MIL-101(Cr) จะได้ค่า $x = 2.568$ ppm มีค่าความเข้มข้นที่แท้จริงคือ 5.136 ppm ซึ่งเป็นค่าที่ใช้เทียบหลังจากการฉายแสงเพื่อหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ที่ลดลง และจากการทดลอง MIL-101(Cr,Fe) ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ค่า absorbance ที่วัดได้คือ 0.4871 และเมื่อนำไปคำนวณหาความเข้มข้นเช่นเดียวกับการทำที่ความมืด จะได้ค่าความเข้มข้นเท่ากับ 4.930 ppm และการทดลอง MIL-101(Cr,Fe) ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีค่า absorbance ที่วัดได้คือ 0.4476 คำนวณค่าความเข้มข้นได้เท่ากับ 4.536 ppm จะพบว่าค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ที่ทำการฉายแสง UV-Vis เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 5 ชั่วโมง มีค่าความเข้มข้นลดลงคิดเป็น 4.011% และ 11.68% ตามลำดับ ดังตารางที่ 3.2

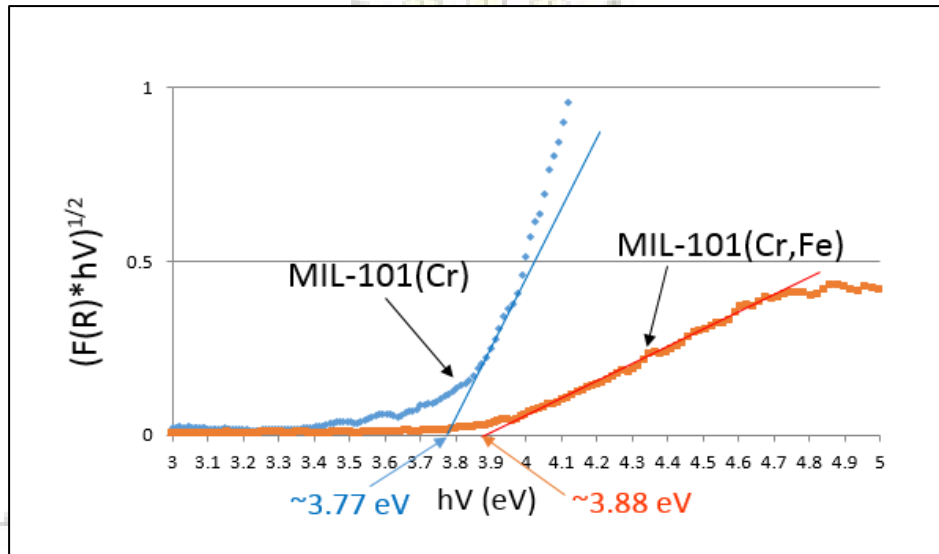
จากการทดลองทั้งสองพบว่า MIL-101(Cr,Fe) ให้ผลการทดลองที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่า MIL-101(Cr) โดย MIL-101(Cr,Fe) ให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ที่ลดลง น้อยกว่า MIL-101(Cr) คิดเป็น 17.80% แสดงให้เห็นว่างานวิจัยนี้ไม่ประสบความสำเร็จในการทำการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) สาเหตุที่ทำให้ MIL-101(Cr,Fe) มีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่านั้นอาจมาจากช่วงของ band gap ที่กว้างมากขึ้นกว่าเดิม เนื่องจากการโดปด้วยไอออนบวก (cation) อาจทำให้ค่าของแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) มีค่าสูงขึ้น ซึ่งช่วงของ band gap ที่เปลี่ยนไปสามารถยืนยันได้ด้วยการทำ Tauc plot ดังแสดงในหัวข้อ 3.2.2

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความเข้มข้นของเมทิลีน บลู โดยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

สาร	แสงที่ใช้	รวมเวลา (ชั่วโมง)	Absorbance ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$)	ค่า x (ppm)	Concentration (ppm)	% ที่ความเข้มข้นลดลง
MIL-101(Cr) (dilute 1:1)	Dark	1	0.5305	2.680	5.360	
	UV-Vis	2	0.5077	2.567	5.134	4.216%
	UV-Vis	5	0.3714	1.890	3.780	29.48%
MIL-101(Cr,Fe) (dilute 1:1)	Dark	1	0.5080	2.568	5.136	
	UV-Vis	2	0.4871	2.465	4.930	4.011%
	UV-Vis	5	0.4476	2.268	4.536	11.68%

*หมายเหตุ ค่าความคลาดเคลื่อนของ concentration ที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากขั้นตอนการ dilute สารละลายในการตรวจวิเคราะห์ทำให้ค่าที่ได้ออกมานั้นมีค่าเกิน 5 ppm

3.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ด้วยเทคนิค Diffuse Reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis spectroscopy)



รูปที่ 3.7 Tauc plot สำหรับการหาค่า band gap ของ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) โดยการใช้เทคนิค DR UV-Vis spectroscopy

Tauc plot เป็นหนึ่งในวิธีในการหาค่า band gap โดยจาก Tauc plot เมื่อลากเส้นในช่วงที่มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด ณ จุดตัดแกน X จะเป็นค่าของ band gap โดยจากรูปที่ 3.7 เส้นของ MIL-101(Cr) จะเห็นว่าเมื่อลากเส้นจะให้ค่า band gap ประมาณ 3.77 eV ส่วนเส้นของ MIL-101(Cr,Fe) ซึ่งเกิดจากการแทนที่ Iron(III) ลงไปให้ค่า band gap ที่มีค่าสูงกว่าเดิม ผลที่ได้นี้จึงยืนยันได้ว่าสาเหตุที่ทำให้ผลที่ได้จากการทำ photocatalysis มีค่าแย่งลงเป็นเพราะช่วง band gap ที่กว้างขึ้น ดังนั้น งานวิจัยนี้ถึงแม้จะประสบความสำเร็จในการดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการแทนที่โลหะ Fe ลงในโครงสร้างของ MIL-101(Cr) แต่ไม่ประสบความสำเร็จในแง่ของการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) โดยใช้วิธี hydrothermal และทำการแทนที่โลหะโครเมียม โดยเลือกใช้โลหะที่มีประจุเดียวกันกับ Chromium(III) ซึ่งก็คือ Iron(III) รวมทั้งยังเป็นธาตุแทรนซิชันที่อยู่ใกล้กันและมีขนาดใกล้เคียงกันมาก โดยจะได้สารคือ MIL-101(Cr,Fe) การสังเคราะห์ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) โดยวิธี hydrothermal ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสิ่งเจือปนคือ terephthalic acid ที่เป็นสารตั้งต้นที่ไม่เกิดปฏิกิริยา โดยสามารถกำจัดออกได้โดยการรีฟลักซ์ด้วยเอทานอล และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด mapping เพื่อทำการยืนยันเพิ่มเติม

เมื่อนำ MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr,Fe) ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ โดยตรวจวัดความเข้มข้นของเมทิลีน บลู ด้วยเทคนิคยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิคดีฟิวส์เรย์ฟลักซ์ ยูวีสเปกโทรสโกปีเพื่อดูช่วงความกว้างของ band gap โดยการนำ Tauc plot และการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยการสลายของเมทิลีน บลู ที่เปลี่ยนไปหลังการฉายแสง UV-Vis พบว่า MIL-101(Cr) มีประสิทธิภาพในการสลายของเมทิลีน บลู มากกว่า MIL-101 (Cr,Fe) สอดคล้องกับช่องว่างของระดับพลังงานที่เพิ่มขึ้นเมื่อแทนที่โครเมียมด้วยเหล็ก

4.2 ข้อเสนอแนะ

เปลี่ยนชนิดของโลหะในการแทนที่โครเมียมที่มีเวเลนซ์ต่าง ๆ โดยมุ่งให้ค่าของ band gap ลดลง

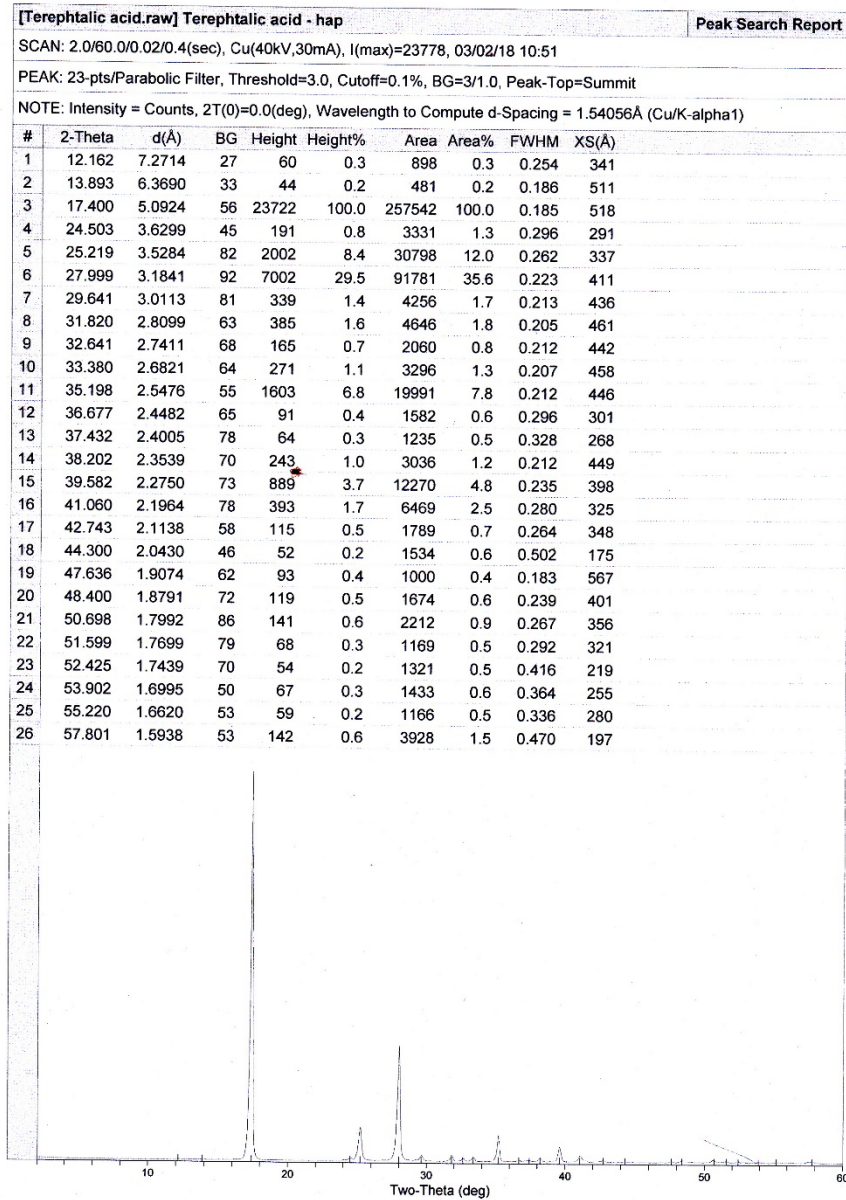
เอกสารอ้างอิง

1. Hong-Cai “Joe” Zhou, Susumu Kitagawa. Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* 2014; 43, 5415.
2. Yuan-Biao Huang, Jun Liang, Xu-Sheng Wang, Rong Cao. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46, 126.
3. Kenji Sumida, David L. Rogow, Jarad A. Mason, Thomas M. McDonald, Eric D. Bloch, Zoey R. Herm, Tae-Hyun Bae, Jeffrey R. Long. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, 2012; 112, 724–781.
4. Jian-Rong Li, Julian Sculley, Hong-Cai Zhou. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* 2012; 112, 869–932.
5. JeongYong Lee, Omar K. Farha, John Roberts, Karl A. Scheidt, SonBinh T. Nguyen, Joseph T. Hupp. Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 38, 1450–1459.
6. Jiewei Liu, Lianfen Chen, Hao Cui, Jianyong Zhang, Li Zhang, Cheng-Yong Su. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2014; 43, 6011-6061.
7. Tian Zhao, Felix Jeremias, Ishtvan Boldog, Binh Nguyen, Stefan K. Henninger, Christoph Janiak. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr). *Dalton Trans.* 2015; 44, 16791.
8. Lik H. Wee, Francesca Bonino, Carlo Lamberti, Silvia Bordigab, Johan A. Martensa. Cr-MIL-101 encapsulated Keggin phosphotungstic acid as active nanomaterial for catalysing the alcoholysis of styrene oxide. *Green Chem.* 2014; 16, 1351.
9. Seul-Yi Lee, Soo-Jin Park. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2013; 19, 1761-1769.
10. Soo-Keun Lee, Andrew Mills. Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue. *CHEM. COMMUN.* 2003; 18, 2366-2367.
11. Chamnan Randorn, John T. S. Irvine, Peter Robertson. Synthesis of Visible-Light-Activated Yellow Amorphous TiO₂ Photocatalyst. *International Journal of Photoenergy.* 2008; doi:10.1155/2008/426872.
12. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki. A Chromium Terephthalate–Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *SCIENCE.* 2005; 309, 2040-2042.
13. Samiran Bhattacharjee, Chao Chen, Wha-Seung Ahn. Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis. *RSC Adv.* 2014; 4, 52500.

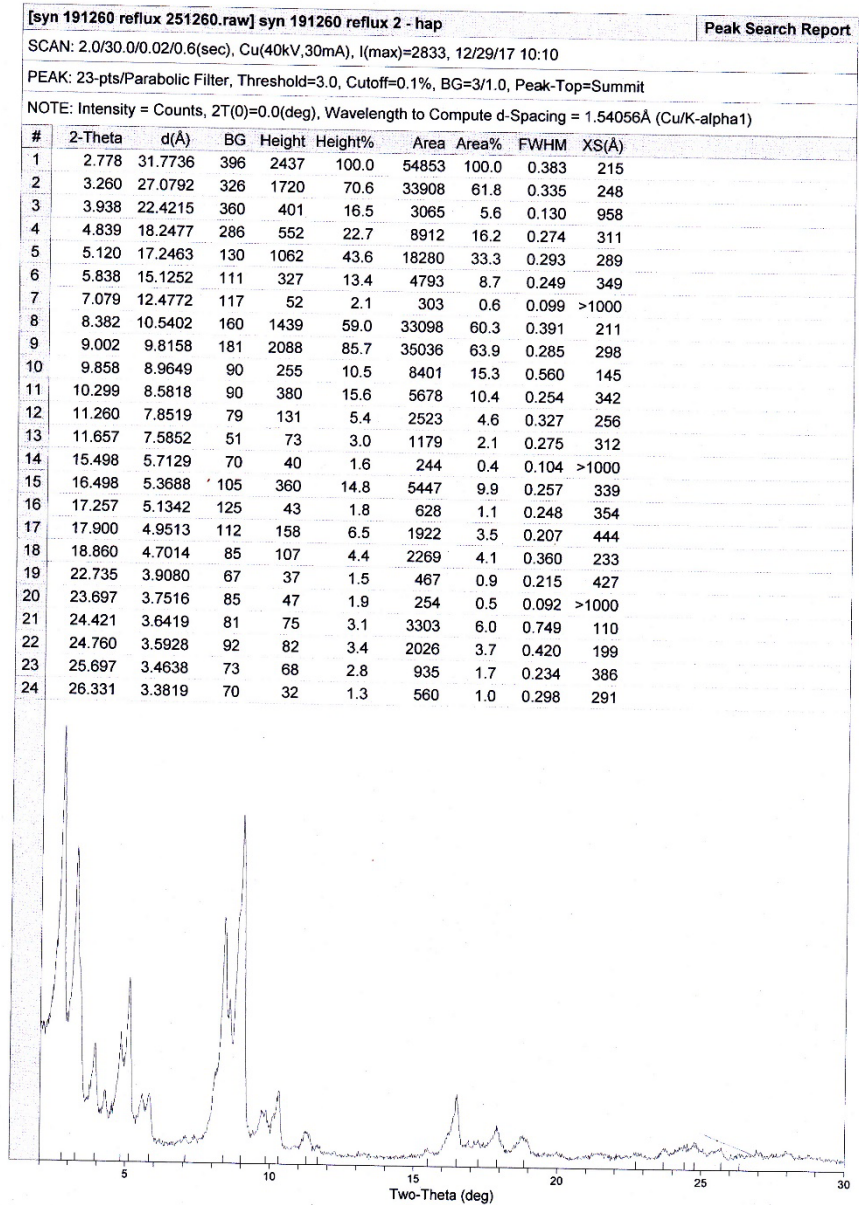
14. Tuan. A. Vu, Giang. H. Le, Canh. D. Dao, Lan. Q. Dang, Kien. T. Nguyen, Phuong. T. Dang, Hoa. T. K. Tran, Quang. T. Duong, Tuyen. V. Nguyena, Gun. D. Lee. Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation. *RSC Adv.* 2014; 4, 41185.
15. Huan-Ping Jing, Chong-Chen Wang, Yi-Wen Zhang, Peng Wang, Ran Li. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. *RSC Adv.* 2014; 4, 54454.
16. ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-ray Diffraction. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. มกราคม 2557, ฉบับที่ 194, 34-35.
17. สรินทร ลิ้มปนาท. มา รู้จักกับ XRD กันเถอะ [ออนไลน์]. สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557. [อ้างถึงวันที่ 25 มกราคม 2561]. เข้าถึงจาก: <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/APRIL/RADIO4-1.HTM>
18. <http://www.e-globaledge.ru/?a=doc&id=70&p=1&lang=en> (accessed Jan.27, 2018).
19. เกียรติพงษ์ ได้การ. X-ray diffractometer XRD [ออนไลน์]. นวัตกรรมศาสตร์ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2558. [อ้างถึงวันที่ 28 มกราคม 2561]. เข้าถึงจาก: <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์-xrd.html>
20. อรทัย ลีลาพจนานพร. FTIR-Raman Spectrometer [ออนไลน์]. สำนักพัฒนาศักยภาพนักวิทยาศาสตร์ห้องปฏิบัติการ, 2558. [อ้างถึงวันที่ 23 พฤษภาคม 2561].
21. <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/fourier-transform-infrared-spectrometer> (accessed Jan.27, 2018).
22. <https://www.cglgrs.com/research/> (accessed Jan.27, 2018).
23. จินดาพร บุญวัฒนา. UV-Visible spectrophotometer [ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, 2555. [อ้างถึงวันที่ 1 เมษายน 2561]. เข้าถึงจาก: <http://web2.mfu.ac.th/center/stic/spectroscopy-chem-analysis-instrument/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html>
24. ดร.นัตตา เวชชากุล. (2555). โทเทเนียมไดออกไซด์กับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ. *MTEC.* 25-30.
25. <https://krukoongchemistry.wordpress.com/tag/ตัวเร่งปฏิกิริยา/> (accessed May.23, 2018).
26. https://www3.nd.edu/~kamatlab/research_photocatalysis.html (accessed Jan.27, 2018).
27. R. Luque, F. L-Y. Lam. Sustainable Catalysis Energy-Efficient Reactions and Applications. Wiley-VCH. 251-270.



ภาคผนวก

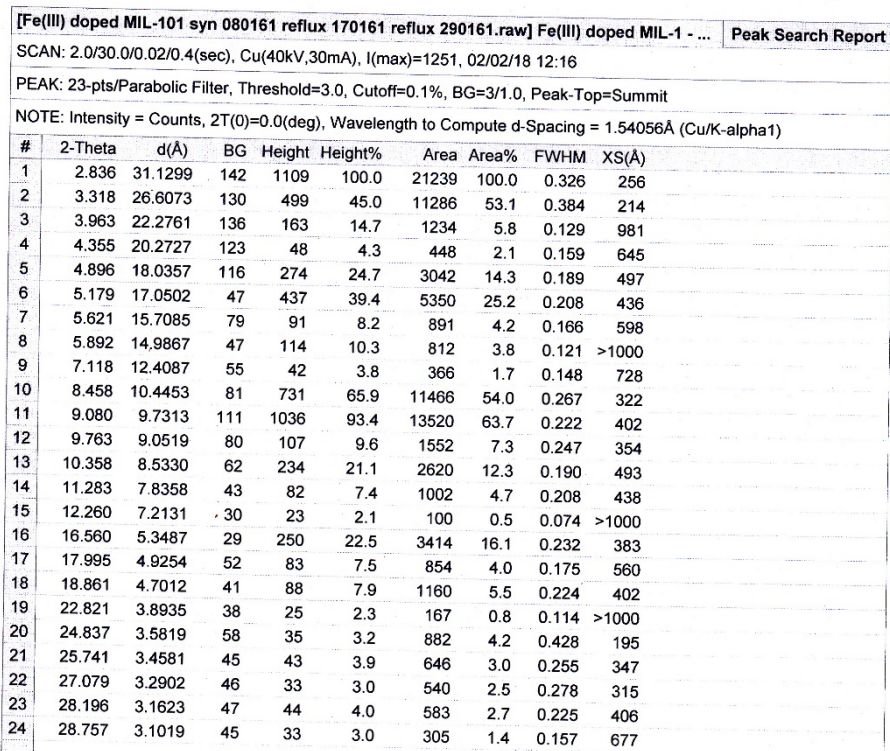


รูปที่1 ข้อมูล XRD ของ terephthalic acid จากเครื่อง XRD ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima⁺



รูปที่2 ข้อมูล XRD ของผลิตภัณฑ์ MIL-101(Cr) จากเครื่อง XRD ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima+





รูปที่ 3 ข้อมูล XRD ของผลิตภัณฑ์ MIL-101(Cr,Fe) จากเครื่อง XRD ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima⁺



ประวัติผู้วิจัย

นางสาวรุตญา พรวรรณนะชัย เกิดเมื่อวันที่ 6 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2538 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน ศึกษานารี จังหวัด กรุงเทพมหานคร ปีการศึกษา 2556 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 39 แขวง บางหว้า เขต ภาษีเจริญ จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10160 อีเมล Rutjaya_p@hotmail.com

