



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต
Synthesis and characterization of open-framework metal phosphates

ชื่อนิสิต นางสาวกมลวรรณ ศรีกุลสถานกุล

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2558

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต

Synthesis and characterization of open-framework metal phosphates



โดย

นางสาวกมลวรรณ ศรีกุศลานุกูล

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายโลหะพอสเฟต

โดย นางสาวกมลวรรณ ศรีกุลานุกุล

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พุทธรักษา วรรณสุภากุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.คณศ วงษ์ระวี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน พ.ศ.

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ

ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และพิกัดเอกลักษณะของวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต
ชื่อนิติโนโครงการ นางสาวกมลวรรณ ศรีกุลสถานกุล เลขประจำตัว 5533054223
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

ปัจจุบันวัสดุโครงข่ายเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน การแยกสาร และนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถออกแบบการสังเคราะห์ให้ได้วัสดุโครงข่ายที่มีโครงสร้างและสมบัติตามที่ต้องการ ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยสนใจสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตแบบเปิด (open-framework metal phosphates) โดยใช้โลหะ คือ ซิงค์ เหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ และพิกัดเอกลักษณะด้วยเทคนิค FT-IR, TGA และ XRD โดยภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต คือรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C โดยใช้น้ำเย็นในการควบแน่น ทำให้ได้โครงสร้างวัสดุโครงข่ายแบบออร์โทโรมบิกที่มีขนาดเฉลี่ยของผลึก (lattice constants) $a=1.47$, $b=1.46$, $c=0.89$ นาโนเมตร ซึ่งเอทิลีนไดเอมีนมีอยู่ในวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 424°C และพบว่าการมีอยู่ของเอทิลีนไดเอมีนมีความสำคัญต่อโครงสร้างของสาร จากการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายด้วยโลหะ 4 ชนิด พบว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตและโคบอลต์ฟอสเฟตได้ แต่ไม่สามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายไอรอนฟอสเฟตและแมงกานีสฟอสเฟต และผลของการโคบอลต์แทรกนชิชั้นลงในวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต พบว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายดังต่อไปนี้ได้ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$; ($x = 0.0-1.0$) จึงอาจสรุปได้ว่าความเสถียรของโลหะประจุ $2+$ เป็นปัจจัยที่สำคัญในการเตรียมวัสดุโครงข่ายฟอสเฟต และการโคบอลต์ต่างชนิดเกิดขึ้นได้เมื่อมีขนาดประจุใกล้เคียงกัน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำสำคัญ: วัสดุโครงข่ายแบบเปิด, วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต

Title Synthesis and characterization of open-framework metal phosphates

Student name Miss Kaimonwon Srikusaranukul ID 5533054223

Advisor name Dr. Nipaka Sukpirom

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Academic year 2015

Abstract

In the present days, open-framework materials are one of the interesting materials because of their potential applications in ion-exchange, separation and catalysis. Moreover, their structures and properties could be designed as required. In this work, open-framework phosphates of zinc, manganese, iron and cobalt were synthesized and characterized by FT-IR, TGA, and XRD techniques. The optimal condition for synthesizing was found to be the reflux at 170°C with water-cooling condensation. The structure of prepared products were confirmed as an open-framework with orthorhombic crystal system ($a = 1.47$, $b=1.46$, $c=0.89$ nm.). Ethylenediamine in the structure of zinc phosphate framework decomposed at 424 °C. Moreover, the existence of ethylenediamine, an organic compound containing in framework, was found to be necessary to maintain the structure. Among four metals using to synthesize metal phosphate frameworks, zinc and cobalt were successfully obtained, whereas iron and manganese were not. Iron, cobalt and manganese then were doped into the parent zinc phosphate. The results show that $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$; ($x = 0.0-1.0$) can be achieved. In conclusion, the stability of metal 2+ was an important factor in synthesis of open-framework phosphate and the metal doping would be achieved among metals with similar sizes and charges.

Keywords: Open-metal framework, Metal phosphate framework material

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัย “การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์จาก อาจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ได้ให้ความรู้ คำชี้แนะ ในการปฏิบัติการทดลอง การวางแผน การรวบรวม สรุปผลการทดลอง และความช่วยเหลือในการแก้ไขรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ อีกทั้งยังให้คำแนะนำ รวมไปถึงความรู้ต่าง ๆ ที่สามารถนำไปใช้ในอนาคตต่อไป ขอขอบคุณ พี่สุนทร สุวอเขียว พี่ Hoang Le Thuy Thuy Trang นิสิตปริญญาเอกและปริญญาโทในหน่วยวิจัย ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับการใช้เครื่องมือ ให้คำปรึกษาแนะนำและให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ตลอดการทำงานวิจัยชิ้นนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่เครื่องมือ รวมไปถึงทุนสนับสนุนโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำงานวิจัยชิ้นนี้

นางสาวกมลวรรณ ศรีกุลลาภกุล
ผู้วิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| เรื่อง | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อ..... | ค |
| Abstract..... | ง |
| กิตติกรรมประกาศ..... | จ |
| สารบัญ..... | ฉ |
| สารบัญตาราง..... | ช |
| สารบัญรูปภาพ..... | ฌ |
| สัญลักษณ์และคำย่อ..... | ฎ |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ..... | 1 |
| 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 2 |
| 1.3 วัตถุประสงค์การทดลอง..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง..... | 4 |
| 2.1 วัสดุโครงข่ายโลหะชนิดแบบเปิด (Open-metal Framework)..... | 4 |
| 2.2 โครงผลึก (Crystal lattice)..... | 5 |
| 2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชันสเปกโทรสโกปี (X-ray Powder Diffraction Spectroscopy : XRD)..... | 7 |
| 2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR)..... | 9 |
| 2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)..... | 10 |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง..... | 11 |
| 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ..... | 11 |
| 3.2 สารเคมี..... | 12 |
| 3.3 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต..... | 13 |
| 3.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายฟอสเฟตด้วยเทคนิค FT-IR, XRD และ TGA..... | 16 |

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง 17

 4.1 ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $en_2Zn(PO_4)_2$ 17

 4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟต $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn, Co 23

 4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตที่โดปด้วยโลหะทรานซิชัน $en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2$;
M = Fe, Mn, Co (x = 0.0 – 1.0)..... 26

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง 34

เอกสารอ้างอิง 35

ประวัติผู้วิจัย..... 37

ภาคผนวก..... 38



สารบัญตาราง

| ตาราง | หน้า |
|---|------|
| ตารางที่ 2.1 ระนาบผลึกของโครงผลึกรูปแบบต่างๆ..... | 6 |
| ตารางที่ 2.2 สูตรการคำนวณหาขนาดแลตทิซ..... | 6 |
| ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้..... | 12 |
| ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$ | 15 |
| ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$ | 15 |
| ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$ | 16 |
| ตารางที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละภาวะ..... | 17 |
| ตารางที่ 4.2 Characteristic peaks ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ ที่สังเคราะห์ได้..... | 18 |
| ตารางที่ 4.3 Characteristic peaks ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ เมื่อทำการเผาสารเพื่อกำจัดสารแม่แบบ | 21 |
| ตารางที่ 4.4 ลักษณะทางกายภาพของ $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn, Co | 23 |
| ตารางที่ 4.5 Characteristic peaks ของ $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn และ Co..... | 24 |
| ตารางที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของ $en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2$; M = Fe, Mn, Co | 26 |
| ตารางที่ 4.7 Characteristic peaks ของ $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$ | 27 |
| ตารางที่ 4.8 Characteristic peaks ของ $en_2Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$ | 29 |
| ตารางที่ 4.9 Characteristic peaks ของ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$; x = 0.0-1.0 | 31 |
| ตารางที่ 4.10 การคำนวณขนาดเฉลี่ยของผลึก (lattice constants) ในวัสดุโครงข่าย $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$.. | 33 |

สารบัญรูปภาพ

| รูป | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 1.1 โครงสร้างของวัสดุเชิงซ้อนฟอสเฟตที่มีแม่แบบเป็นเอทิลีนไดเอมีน | 2 |
| รูปที่ 2.1 โครงผลึกแบบต่าง ๆ | 5 |
| รูปที่ 2.3 X-ray Powder Diffraction Spectrometer | 7 |
| รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก..... | 7 |
| รูปที่ 2.5 Fourier Transform Infrared Spectrometer..... | 9 |
| รูปที่ 2.6 เครื่อง FT-IR (ATR mode) | 9 |
| รูปที่ 2.7 การสะท้อนของรังสีอินฟราเรดใน ATR mode | 10 |
| รูปที่ 2.8 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ TGA..... | 10 |
| รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ $en_2Zn(PO_4)_2$ (a) ที่อุณหภูมิ 170°C, (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C..... | 17 |
| รูปที่ 4.2 แพทเทิร์น XRD ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ ที่สังเคราะห์ (a) ที่อุณหภูมิ 170°C, (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C | 19 |
| รูปที่ 4.3 TG และ DTA curve ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ | 20 |
| รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของ $en_2Zn(PO_4)_2$ เมื่อเผาสารที่ (a) 400°C, (b) 500°C..... | 21 |
| รูปที่ 4.5 แพทเทิร์น XRD ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ เมื่อเผาสารที่ (a) 400°C, (b) 500°C | 22 |
| รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Fe(PO_4)_2$, (c) $en_2Mn(PO_4)_2$, (d) $en_2Co(PO_4)_2$ | 23 |
| รูปที่ 4.7 แพทเทิร์น XRD ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Fe(PO_4)_2$, (c) $en_2Mn(PO_4)_2$, (d) $en_2Co(PO_4)_2$ | 25 |
| รูปที่ 4.8 FT-IR สเปกตรัม ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$ และ (b) $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$ | 26 |
| รูปที่ 4.9 แพทเทิร์น XRD ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$ และ (b) $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$ | 27 |
| รูปที่ 4.10 FT-IR สเปกตรัม ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ (c) $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ | 28 |

รูปที่ 4.11 แพทเทิร์น XRD ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ
 (c) $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ 29

รูปที่ 4.12 FT-IR สเปกตรัม ของ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$; $x = 0.0-1.0$ โดยเรียงจาก a ถึง k ตามลำดับ..... 30

รูปที่ 4.13 แพทเทิร์น XRD ของ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$; $x = 0.0-1.0$ โดยเรียงจาก a ถึง k ตามลำดับ..... 32



สัญลักษณ์และคำย่อ

| | |
|-------|---|
| XRD | X-ray Powder Diffraction Spectrometer |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| ATR | Attenuated Total Reflectance Spectroscopy |
| TGA | Thermogravimetric Analysis |
| MOF | Metal organic framework |
| en | Ethylenediamine |



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ในปัจจุบันวัสดุโครงข่ายเป็นสารที่ได้รับความสนใจในการสังเคราะห์และพัฒนา เนื่องจากวัสดุโครงข่ายโลหะเป็นวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง มีพื้นที่ผิวมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การกักเก็บแก๊ส การดูดซับโลหะหนัก ตัวตรวจวัด รวมไปถึงสามารถนำไปใช้เป็นตัวขนส่งยาได้¹ นอกจากนี้วัสดุโครงข่ายยังสามารถออกแบบการสังเคราะห์ให้ได้วัสดุที่มีขนาดของรูพรุน โครงสร้าง และสมบัติตามที่ต้องการได้²

เทคนิคการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายมีหลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซลโวลเทอร์มอล ใช้คลื่นไมโครเวฟ โซโนเคมี เป็นต้น³ ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์มากที่สุดคือวิธีไฮโดรเทอร์มอล แต่เนื่องจากวิธีนี้ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นานหลายชั่วโมงหรือมากกว่า 1 วัน และต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยบางงานที่สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะด้วยวิธีรีฟลักซ์ (reflux)⁴ เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก ใช้เครื่องแก้ว วิทยาศาสตร์ทั่วไป และใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลงมาก

วัสดุโครงข่ายที่น่าสนใจ คือ วัสดุโครงข่ายฟอสเฟต เนื่องจากเป็นวัสดุโครงข่ายที่สามารถสังเคราะห์ให้มีโครงข่ายทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ หรือ 3 มิติ สามารถใช้โลหะหลายชนิดในการสังเคราะห์ได้ เช่น อะลูมิเนียม แกลเลียม อินเดียม สังกะสี เหล็ก โคบอลต์ เป็นต้น⁵ จึงทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีเทคนิคการโด๊ป (doped) โลหะชนิดอื่นลงไปในวัสดุโครงข่าย เพื่อเพิ่มสมบัติบางประการอีก เช่น เพิ่มสมบัติทางแสง สมบัติการนำไฟฟ้า และการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

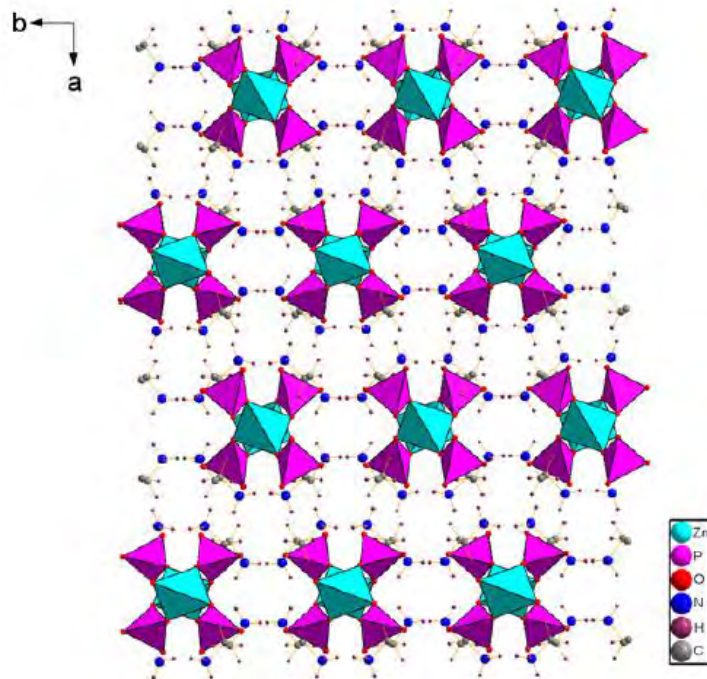
ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตและวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตที่โด๊ปด้วยโลหะแทรนซิชันด้วยวิธีรีฟลักซ์ เพื่อลดเวลาในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่าย และสามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะแทรนซิชันฟอสเฟตชนิดใหม่ได้

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟตมีหลายงานวิจัยและใช้โลหะหลายชนิดในการสังเคราะห์ รวมไปถึงหลายวิธีในการสังเคราะห์ เช่น

Zeng และคณะ⁶ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตชนิดใหม่ที่ประกอบด้วย 20 วงแหวน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าได้ผลึกไม่มีรูพรุนปริซึม เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ พบว่าโครงสร้างของสารมีลักษณะโครงสร้างเป็นไตรคลินิก และมีปริมาณ P 16.84 wt%, Zn 27.85 wt%, C 7.71 wt%, H 2.75 wt% และ N 4.56 wt% ซึ่งสรุปได้ว่าได้สารที่มีสูตรโมเลกุลคือ $[C_6N_3H_{18}]^{3+}[Zn_4(PO_4)(HPO_4)_4]^{3-} \cdot 2H_2O$

Mao และคณะ⁷ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตชนิดใหม่ ที่มีเอทิลีนไดเอมีน เป็นแม่แบบ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่า ZnO_4 และ PO_4 เกิดโครงสร้างแบบเพระฮีดรัล และโครงสร้างของสารประกอบเป็นชั้นของสารอนินทรีย์ที่สอดแทรกด้วยเอทิลีนไดเอมีน เมื่อนำไปทดสอบด้วย TGA พบว่ามีช่วงการหายไปของน้ำหนักสารที่อุณหภูมิ 230 °C และ 870 °C



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของวัสดุซิงค์ฟอสเฟตที่มีแม่แบบเป็นเอทิลีนไดเอมีน

Wang และคณะ⁸ สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุโครงข่ายแกลเลียมฟอสเฟตชนิดใหม่โดยใช้แม่แบบเป็นสารเชิงซ้อนโคบอลต์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลโวเทอร์มอลได้ผลึกสารสีส้ม หลังจากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ พบว่าได้สารลักษณะโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก และมีปริมาณ Ga 15.31 wt%, P 20.05 wt%, Co 4.23 wt%, C 5.10 wt%, H 2.68 wt% และ N 6.11 wt% ซึ่งสรุปได้ว่าได้สารที่มีสูตรโมเลกุลคือ $[Co(en)_3][Ga_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_3]$

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการโคบอลต์ลงไปในวัสดุโครงข่าย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานบางชนิดที่น่าสนใจ เช่น

Botas และคณะ⁹ ได้ทำการโคบอลต์บน MOF-5 และศึกษาสมบัติการดูดซับแก๊ส เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล พบว่าสามารถโคบอลต์ลงไปใน MOF-5 ได้ เมื่อนำไปทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทนที่ความดันสูง พบว่าวัสดุโครงข่ายที่ถูกโคบอลต์ด้วยโคบอลต์สามารถดูดซับแก๊สได้เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้และพัฒนาในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุกึ่งตัวนำได้

Zhang และคณะ¹⁰ สังเคราะห์กลุ่มของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธที่ถูกโคบอลต์ด้วยสารประกอบโคบอลต์ด้วย N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic Acid และ 1, 3, 5-Benzenetricarboxylate Acid ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งสังเคราะห์ได้สารประกอบ 4 ชนิดคือ $[Co_{13}Mg_2(PMIDA)_6(BTC)_2(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O$ (โคปแมกนีเซียม), $[Co_{13}Ca_2(PMIDA)_6(BTC)_2(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O$ (โคปแคลเซียม), $[CoBa(PMIDA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (โคปแบเรียม) และ $[Mg_{15}(PMIDA)_6(BTC)_2(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O$ (สารประกอบแมกนีเซียม) พบว่าสารประกอบที่โคปแมกนีส, โคปแคลเซียมและสารประกอบแมกนีเซียมมีโครงสร้างเป็นโครงข่าย 3 มิติทรงลูกบาศก์ ส่วนสารประกอบที่โคปแบเรียม มีโครงสร้างเป็นโครงข่าย 3 มิติแบบวงแหวน นอกจากนั้นสารประกอบแมกนีเซียม มีสมบัติเชิงแสง ซึ่งให้แสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วง 441 นาโนเมตร จึงทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงแสงได้

งานวิจัยเกี่ยวกับการนำวัสดุโครงข่าย ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ที่น่าสนใจ เช่น

Li และคณะ¹¹ ศึกษาการกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เอทิลเมอร์แคปแทน และไดเมทิลซัลไฟด์ภายในเตาปฏิกรณ์ชนิดเบดอยู่กับที่ (fix-bed reactor) พบว่า วัสดุโครงข่าย MOF-199 สามารถดูดซับไดเมทิลซัลไฟด์ได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 30 °C และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยวิธีเทอร์มอลรีเจนเนอเรชัน ที่อุณหภูมิ 180 °C และมีประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ได้ดีถึง 95% ในการนำกลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 3 เมื่อเทียบกับความจุในการดูดซับในการใช้ครั้งแรก

Lin และคณะ¹² ศึกษาการกำจัดหยดน้ำมันออกจากน้ำโดยเลือกใช้วัสดุโครงข่าย HKUST-1 พบว่ามีค่าความจุของการดูดซับมากกว่าการใช้คาร์บอนกัมมันต์ และสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพได้จากการเพิ่มสารลดแรงตึงผิว และเปลี่ยน pH โดยวัสดุโครงข่าย HKUST-1 สามารถนำกลับมาใช้อีกได้โดยการล้างด้วยเอทานอล โดยประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่สามารถใช้ได้ถึง 95% ในการนำกลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 5 เมื่อเทียบกับความจุในการดูดซับในครั้งแรก

1.3 วัตถุประสงค์การทดลอง

1. หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีฟลักซ์
2. สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต และวัสดุโครงข่ายโลหะซิงค์ฟอสเฟต ที่โคบอลต์ด้วยโลหะทรานซิชัน เหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต และวัสดุโครงข่ายโลหะซิงค์ฟอสเฟตที่โคบอลต์ด้วยโลหะทรานซิชัน

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุโครงข่ายโลหะชนิดแบบเปิด (Open-metal Framework)⁵

วัสดุโครงข่ายโลหะแบบเปิด (open-metal framework) เป็นวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก (microporous) มีความเป็นรูพรุนสูง สามารถออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างของโครงข่ายทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์ เพื่อให้มีโครงสร้าง ขนาดของโพรง และสมบัติตามที่ต้องการ วัสดุโครงข่ายโลหะแบบเปิด ประกอบไปด้วยไอออนของโลหะต่อกับลิแกนด์สารอินทรีย์ หรือสารอนินทรีย์ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งเชื่อมต่อกันเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ และ 3 มิติ และเมื่อให้ความร้อนเพื่อกำจัดโมเลกุลของสารละลายหรือสารอินทรีย์ จะทำให้เกิดโพรงขึ้นในโครงข่าย ซึ่งหลังจากกำจัดสารอินทรีย์แล้วจะต้องไม่ทำให้วัสดุสูญเสียความเป็นผลึกและไม่ทำให้โครงข่ายของวัสดุโครงข่ายพัง

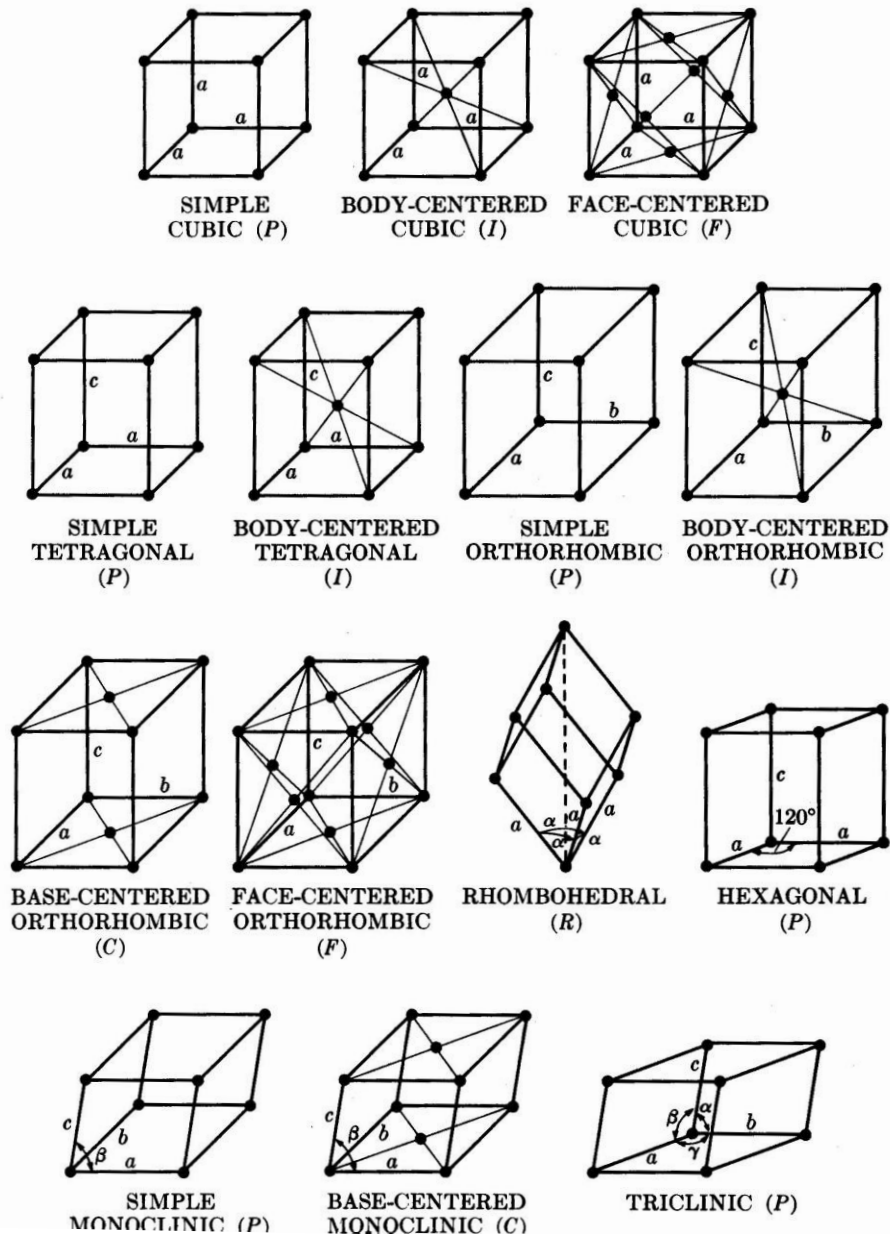
โดยวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตแบบเปิด (open-metal phosphate framework) จัดเป็นสารประเภทวัสดุโครงข่ายโลหะอนินทรีย์ (metal inorganic framework) ซึ่งเป็นสารที่มีโครงข่ายของโลหะ 000 ฟอสเฟตที่สามารถเกิดโครงข่ายทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ และแบบ 3 มิติ โดยมีโมเลกุลของสารอินทรีย์อยู่ในโครงข่าย และเมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุโครงข่าย จะทำให้โมเลกุลตัวทำละลายที่บรรจุอยู่ภายในโครงข่ายจะระเหยออก ทำให้เกิดโพรงขึ้นในโครงข่าย

วิธีการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอนินทรีย์ มีหลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซลโวเทอร์มอล ใช้คลื่นไมโครเวฟ โซโนเคมี เป็นต้น โดยวิธีที่นิยมสังเคราะห์คือ วิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยผสมสารที่จะสังเคราะห์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย และนำไปใส่ในอโตคลอว์ (autoclave) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสม สารจะเกิดการรวมตัวเป็นโครงข่ายเกิดขึ้น โดยทั่วไปจะนิยมสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายในรูปไอออนของโลหะแทรนซิชัน และโลหะแลนทาไนด์ในรูปสารประกอบไนเตรท ฟอสเฟต และซัลไฟด์ เนื่องจากสามารถเกิดโครงข่ายเป็นพอลิเมอร์ 3 มิติได้

2.2 โครงผลึก (Crystal lattice)¹³

วัสดุที่เป็นผลึกจะต้องมีอะตอมที่จัดวางตัวกันอย่างเป็นระเบียบ โดยที่ตำแหน่งของอนุภาคในผลึกแทนด้วยจุดแลตทิซ (lattice point) ซึ่งจุดแลตทิซที่เชื่อมต่อกันอย่างมีระเบียบเรียงกันใน 3 มิติ เรียกว่า โครงผลึก (crystal lattice)

หน่วยเซลล์ (unit cell) คือหน่วยที่มีขนาดเล็กที่สุดเรียงตัวซ้ำ ๆ ซึ่งสามารถใช้พิจารณาโครงสร้างของผลึก โดยรูปแบบของผลึกสามารถเป็นไปทั้งหมด 14 แบบ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงผลึกแบบต่าง ๆ¹⁴ โดยค่า a , b , c คือ ความยาวของผลึกด้าน a , b , c มุมบนด้าน a คือมุมแอลฟา (α), มุมบนด้าน b คือมุมเบต้า (β), และมุมบนด้าน c คือมุมแกมมา (γ)

ตารางที่ 2.1 ระนาบผลึกของโครงผลึกรูปแบบต่างๆ

| ระบบ | แกน | มุม |
|--------------|-------------------|---|
| Cubic | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Orthorhombic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Monoclinic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Triclinic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $a = a \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| Rhombohedral | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |

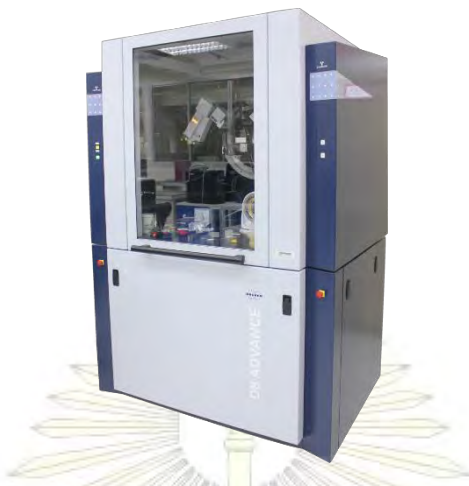
ขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์สามารถคำนวณหาได้จากสูตรการคำนวณของหน่วยเซลล์แต่ละชนิด เพื่อหาค่า a, b, c ที่ลากจากมุมใดมุมหนึ่งของหน่วยเซลล์ และมุม α, β, γ หรือเรียกว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter)

ตารางที่ 2.2 สูตรการคำนวณหาขนาดแลตทิซ¹⁵

| Unit cell | Formula |
|--------------|--|
| Cubic | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ |
| Tetragonal | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Hexagonal | $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Rhombohedral | $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$ |
| Orthorhombic | $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Monoclinic | $\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right) \csc^2\beta$ |
| Triclinic | $\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2\gamma}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$ |

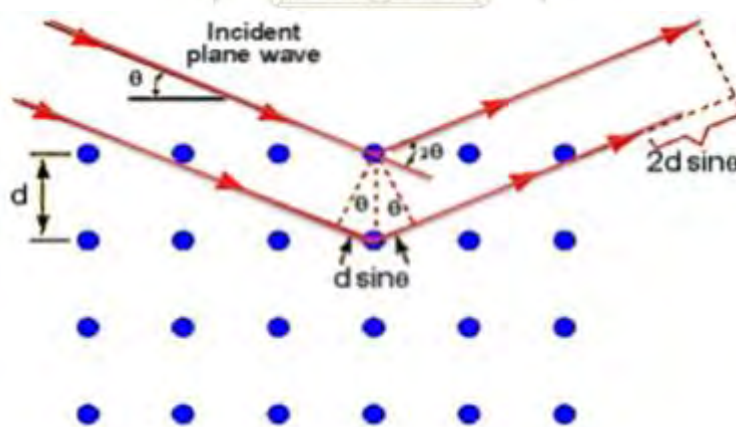
เมื่อ d = ระยะห่างระหว่างระนาบ; h, k, l = Miller Indices; a, b, c = Lattice Constants

2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรชันสเปกโทรสโกปี (X-ray Powder Diffraction Spectroscopy : XRD)¹⁶



รูปที่ 2.3 X-ray Powder Diffraction Spectrometer¹⁷

X-ray Powder Diffraction Spectroscopy เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลสารประกอบโดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง และสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบกับวัตถุ หรืออนุภาค จะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

ซึ่งความสัมพันธ์จะสอดคล้องตามกฎของแบร็ก คือ

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{----- (1)}$$

| | | | |
|-------|-----------|-----|--|
| เมื่อ | n | คือ | เลขจำนวนเต็ม |
| | λ | คือ | ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร) |
| | d | คือ | ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึกที่รังสีเอกซ์ตกกระทบ (นาโนเมตร) |
| | θ | คือ | มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนหรือมุมระหว่างรังสีเอกซ์ กับระนาบของแลตทิซ (Lattice Plane) (องศา) |

ซึ่ง XRD สามารถแยกโครงสร้างของผลึกว่ามีรูปแบบโครงสร้างลักษณะใดได้ เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ที่ผลึกจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบจะมีค่าแตกต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม ดังนั้นสารประกอบแต่ละชนิดจะมีแพทเทิร์น XRD (XRD Pattern) ที่แตกต่างกัน โดยที่ แพทเทิร์น XRD ที่ได้จากการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ จะนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่วัดได้จากองค์กร Joint Committee on Powder Diffraction standard (JCPDs)

นอกจากนั้นยังสามารถคำนวณขนาดของผลึกได้โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)

ดังนี้¹⁸

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{----- (2)}$$

| | | | |
|-------|-----------|-----|---|
| เมื่อ | t | คือ | ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร) |
| | K | คือ | ค่าคงที่ (0.9) |
| | λ | คือ | ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร) |
| | B | คือ | ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีค (องศา) |
| | θ | คือ | มุมของแบร็ก (Bragg's angle) (องศา) |

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR)^{19,20}



รูปที่ 2.5 Fourier Transform Infrared Spectrometer²¹

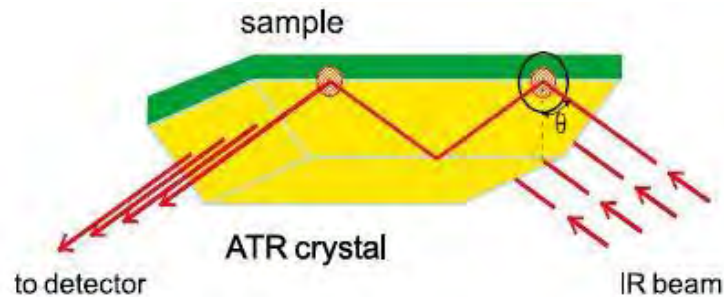
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เป็นเทคนิคการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งสารที่อยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยการผ่านรังสีอินฟราเรดเข้าไปที่สาร และวัดค่าความเข้มของแสงอินฟราเรดที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างกับความถี่ หรือเลขคลื่น (wavenumber (cm^{-1})) โดยนิยมใช้ช่วงของรังสีอินฟราเรดในช่วง $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรด จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น โดยที่โมเลกุลของสารจะดูดซับรังสีอินฟราเรดที่สอดคล้องกับการสั่นของพันธะในโมเลกุล โดยโมเลกุลต่างชนิดกันจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ช่วงคลื่นที่แตกต่างกัน และจะให้สเปกตรัมที่ต่างกัน ดังนั้นสเปกตรัม FT-IR สามารถใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้าง และชนิดของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสารได้

2.4.1 เทคนิค Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (ATR)¹⁹



รูปที่ 2.6 เครื่อง FT-IR (ATR mode)²²

Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (ATR) เป็นเทคนิคอินฟราเรดอีกรูปแบบหนึ่ง โดยแสงอินฟราเรดจะเดินทางผ่านคริสตัลทะลุผ่านเข้าไปยังผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งถ้ามุมที่แสงตกกระทบน้อยกว่า 90 องศา แสงจะทะลุเข้าไปในสารได้น้อยทำให้เกิดการดูดกลืนแสงได้บางส่วน และแสงที่เหลือจะสะท้อนกลับเข้าสู่ดีเทคเตอร์



รูปที่ 2.7 การสะท้อนของรังสีอินฟราเรดใน ATR mode²³

โดยการสะท้อนจะเกิดขึ้นได้ ด้วย 2 เงื่อนไข คือ

1. มุมที่แสงตกกระทบจะต้องมีค่ามากกว่ามุมวิกฤต ($\theta > \theta_c$)
2. ค่าดัชนีหักเหของคริสตัลจะต้องมีค่ามากกว่าค่าดัชนีหักเหของวัตถุ ($n_1 > n_2$)

2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)²⁴

TGA เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ความเสถียรของสาร ซึ่งวัสดุที่นำมาวิเคราะห์มักอยู่ในรูปของแข็ง โดยวิเคราะห์มวลของวัตถุที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยน้ำหนักที่หายไป อาจเกิดจากการแตกหักของสาร การสลายตัวของสาร การย่อยสลาย หรือการระเหย เป็นต้น วิธีการวิเคราะห์ จะนำสารใส่บนถาดขนาดเล็กที่เชื่อมต่อกับเครื่องชั่งที่อยู่ในเตาอบที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ และบรรยากาศภายในได้ โดยผลการวิเคราะห์จะแสดงในรูปของเทอร์โมแกรม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง และอุณหภูมิหรือเวลา



รูปที่ 2.8 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ TGA²⁵

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

| | | |
|--|---|--|
| อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ | : | ขวดก้นกลม ขนาด 100 mL คอนเดนเซอร์ กระบะทราย เทอร์โมมิเตอร์ อุณหภูมิ -10°C - 200°C กล่องโม่ใส่น้ำแข็ง กระดาษยูนีเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ กระดาษกรอง ยี่ห้อ Whatman เบอร์ 4 ขวดลดความดัน (Suction flask) โถรงบดสาร |
| เครื่องชั่งน้ำหนักสาร 4 ตำแหน่ง | : | ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น Classic |
| เครื่องให้ความร้อนและคนสารละลาย (Hotplate stirrer) | : | ยี่ห้อ Jenway รุ่น 1000 |
| ปั๊มน้ำ | : | ยี่ห้อ Yamano รุ่น Sp-1200 |
| เครื่อง XRD | : | ยี่ห้อ Rigaku รุ่น Dmax 2000 Ultima ⁺ |
| เครื่อง FT – IR | : | ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 |
| เครื่องเผาสาร | : | ยี่ห้อ Carbolite รุ่น RHF 16/3 |
| เครื่อง TGA | : | ยี่ห้อ Perkin- Elmer รุ่น Pyris 1 TGA |

3.2 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้

| สาร | ยี่ห้อ | เกรด | สูตรโมเลกุล | มวลโมเลกุล (g/mol) |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------|
| Zinc (II) chloride | Sigma-Aldrich | Purum | ZnCl ₂ | 136.30 |
| Orthophosphoric acid | Ajax Finechem | AR | H ₃ PO ₄ | 98.00 |
| Ethylenediamine | Carlo Erba | For analysis, 98% | C ₂ H ₈ N ₂ | 60.10 |
| Iron (III) chloride | Fisher Scientific | >97% | FeCl ₃ | 162.21 |
| Cobalt (II) acetate, tetrahydrate | Fluka | Purum >99% | C ₄ H ₆ CoO ₄ • 4H ₂ O | 249.09 |
| Manganese (II) nitrate solution 50% | Mallinckrodt | AR | Mn(NO ₃) ₂ | 178.95 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต

3.3.1 การหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟต

3.3.1.1 การสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่อุณหภูมิ 170°C

- 1 ตั้งอุปกรณ์ Condenser, hotplate stirrer
- 2 วางกระบะทรายบน Hotplate stirrer ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 170°C
- 3 ชั่ง ZnCl_2 1.365 g, H_3PO_4 5.978 g และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 6.25 g
- 4 ละลาย ZnCl_2 ด้วย DI water 5 mL นำสารละลายใส่ลงในขวดก้นกลม ใส่ Magnetic stirrer จากนั้นใส่ลงในกระบะทราย และกวนสารละลาย
- 5 ใส่ H_3PO_4 และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ลงในขวดก้นกลมตามลำดับ
- 6 วัด pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 7 ต่อขวดก้นกลมกับอุปกรณ์ condenser ที่เตรียมไว้ ให้ความร้อนและคนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสังเกตทุก ๆ 30 นาที
- 8 กรองผลิตภัณฑ์ได้ ล้างด้วย DI water และนำไปผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3.3.1.2 การสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่อุณหภูมิห้อง

- 1 ชั่ง ZnCl_2 0.3609 g, H_3PO_4 1.5200 g และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 1.5820 g
- 2 ละลาย ZnCl_2 ด้วย DI water 20 mL นำสารละลายใส่ลงในขวดก้นกลม และใส่ Magnetic stirrer จากนั้นใส่ลงในกระบะทรายและกวนสารละลาย
- 3 ใส่ H_3PO_4 และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ลงในขวดก้นกลมตามลำดับ
- 4 วัด pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 5 กรองผลิตภัณฑ์ได้ ล้างด้วย DI water และนำไปผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

3.3.1.3 การสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ด้วยวิธีรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 170°C

- 1 ตั้งอุปกรณ์ Condenser, hotplate stirrer และใช้น้ำเย็นในการ condense
- 2 วางกระบะทรายบน Hotplate stirrer ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 170°C
- 3 ชั่ง ZnCl_2 0.3609 g, H_3PO_4 1.5200 g และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 1.5820 g
- 4 ละลาย ZnCl_2 ด้วย DI water 20 mL นำสารละลายใส่ลงในขวดก้นกลม ใส่ Magnetic stirrer จากนั้นใส่ลงในกระบะทรายและกวนสารละลาย
- 5 ใส่ H_3PO_4 และ $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ลงในขวดก้นกลมตามลำดับ
- 6 วัด pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 7 ต่อขวดก้นกลมกับอุปกรณ์ condenser ที่เตรียมไว้ ให้ความร้อนและคนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสังเกตทุก ๆ 30 นาที
- 8 กรองผลิตภัณฑ์ได้ ล้างด้วย DI water และนำไปผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 9 นำผลิตภัณฑ์ใส่ในครุชีเบิล นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400°C และ 500°C

3.3.2 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต $en_2M(PO_4)_2$; $M = Zn, Fe, Mn, Co$

- 1 ตั้งอุปกรณ์ Condenser, hotplate stirrer และใช้น้ำเย็นในการ condense วางกระบอกทรายบน Hotplate stirrer ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ $170^{\circ}C$
- 2 ชั่ง $ZnCl_2$ 1.4436 g, H_3PO_4 6.08 g และ $C_2H_8N_2$ 6.328 g
- 3 ละลาย $ZnCl_2$ ด้วย DI water 80 mL นำสารละลายใส่ลงในขวดก้นกลม ใส่ Magnetic stirrer จากนั้นใส่ลงในกระบอกทรายและกวนสารละลาย
- 4 ใส่ H_3PO_4 และ $C_2H_8N_2$ ลงในขวดก้นกลมตามลำดับ
- 5 วัด pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 6 ต่อขวดก้นกลมกับอุปกรณ์ condenser ที่เตรียมไว้ ให้ความร้อนและคนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสังเกตทุก ๆ 30 นาที
- 7 กรองผลิตภัณฑ์ได้ ล้างด้วย DI water และนำไปผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 8 ทำการทดลองเหมือนข้อ 1-7 แต่เปลี่ยน สารตั้งต้นจาก $ZnCl_2$ เป็น $FeCl_3$ 1.7194 g, $Mn(NO_3)_2$ 3.7937 g, $C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$ 2.6402 g ตามลำดับ

3.3.3 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตที่โดปด้วยโลหะแทรนซิชัน $en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2$; $M = Fe, Mn, Co$ ($x = 0.0 - 1.0$)

- 1 ตั้งอุปกรณ์ Condenser, hotplate stirrer และใช้น้ำเย็นในการ condense
- 2 วางกระบอกทรายบน Hotplate stirrer ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ $170^{\circ}C$
- 3 ชั่ง $ZnCl_2$ 1.4436 g, H_3PO_4 6.08 g, $C_2H_8N_2$ 6.328 g
- 4 ละลาย $ZnCl_2$ ด้วย DI water 80 mL นำสารละลายใส่ลงในขวดก้นกลม ใส่ Magnetic stirrer จากนั้นใส่ลงในกระบอกทรายและกวนสารละลาย
- 5 ใส่ H_3PO_4 และ $C_2H_8N_2$ ลงในขวดก้นกลมตามลำดับ
- 6 วัด pH ของสารละลายด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 7 ต่อขวดก้นกลมกับอุปกรณ์ condenser ที่เตรียมไว้ ให้ความร้อนและคนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสังเกตทุก ๆ 30 นาที
- 8 กรองผลิตภัณฑ์ได้ ล้างด้วย DI water และนำไปผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
- 9 ทำการทดลองเหมือนข้อ 1-8 โดยเปลี่ยนปริมาณสารตั้งต้น ตามตารางที่ 3.2, 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$

| สารที่สังเคราะห์ | อัตราส่วนโดยโมล $ZnCl_2 : FeCl_3$ | ปริมาณสารตั้งต้น (g) | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------|-----------|-------------|
| | | $ZnCl_2$ | $FeCl_3$ | H_3PO_4 | $C_2H_8N_2$ |
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | 1 : 0 | 1.44 | 0 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$ | 0.9 : 0.1 | 1.30 | 0.172 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.8}Fe_{0.2}(PO_4)_2$ | 0.8 : 0.2 | 1.16 | 0.344 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.7}Fe_{0.3}(PO_4)_2$ | 0.7 : 0.3 | 1.01 | 0.516 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.6}Fe_{0.4}(PO_4)_2$ | 0.6 : 0.4 | 0.867 | 0.688 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.5}Fe_{0.5}(PO_4)_2$ | 0.5 : 0.5 | 0.722 | 0.860 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.4}Fe_{0.6}(PO_4)_2$ | 0.4 : 0.6 | 0.578 | 1.03 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.3}Fe_{0.7}(PO_4)_2$ | 0.3 : 0.7 | 0.433 | 1.20 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.2}Fe_{0.8}(PO_4)_2$ | 0.2 : 0.8 | 0.289 | 1.38 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.1}Fe_{0.9}(PO_4)_2$ | 0.1 : 0.9 | 0.144 | 1.55 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Fe(PO_4)_2$ | 0 : 1 | 0 | 1.72 | 6.08 | 6.33 |

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$

| สารที่สังเคราะห์ | อัตราส่วนโดยโมล $ZnCl_2 : Mn(NO_3)_2$ | ปริมาณสารตั้งต้น (g) | | | |
|--------------------------------|--|----------------------|--------------|-----------|-------------|
| | | $ZnCl_2$ | $Mn(NO_3)_2$ | H_3PO_4 | $C_2H_8N_2$ |
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | 1 : 0 | 1.44 | 0 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ | 0.9 : 0.1 | 1.30 | 0.379 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ | 0.8 : 0.2 | 1.16 | 0.759 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.7}Mn_{0.3}(PO_4)_2$ | 0.7 : 0.3 | 1.01 | 1.14 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.6}Mn_{0.4}(PO_4)_2$ | 0.6 : 0.4 | 0.867 | 1.52 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.5}Mn_{0.5}(PO_4)_2$ | 0.5 : 0.5 | 0.722 | 1.90 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.4}Mn_{0.6}(PO_4)_2$ | 0.4 : 0.6 | 0.578 | 2.28 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.3}Mn_{0.7}(PO_4)_2$ | 0.3 : 0.7 | 0.433 | 2.66 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.2}Mn_{0.8}(PO_4)_2$ | 0.2 : 0.8 | 0.289 | 3.03 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.1}Mn_{0.9}(PO_4)_2$ | 0.1 : 0.9 | 0.144 | 3.41 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Mn(PO_4)_2$ | 0 : 1 | 0 | 3.79 | 6.08 | 6.33 |

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$

| สารที่สังเคราะห์ | อัตราส่วนโดยโมล ZnCl ₂ : C ₄ H ₆ CoO ₄ · 4H ₂ O | ปริมาณสารตั้งต้น (g) | | | |
|--------------------------------|--|----------------------|---|--------------------------------|--|
| | | ZnCl ₂ | C ₄ H ₆ CoO ₄ · 4H ₂ O | H ₃ PO ₄ | C ₂ H ₈ N ₂ |
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | 1 : 0 | 1.44 | 0 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.9}Co_{0.1}(PO_4)_2$ | 0.9 : 0.1 | 1.30 | 0.264 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.8}Co_{0.2}(PO_4)_2$ | 0.8 : 0.2 | 1.16 | 0.528 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.7}Co_{0.3}(PO_4)_2$ | 0.7 : 0.3 | 1.01 | 0.792 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.6}Co_{0.4}(PO_4)_2$ | 0.6 : 0.4 | 0.867 | 1.06 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.5}Co_{0.5}(PO_4)_2$ | 0.5 : 0.5 | 0.722 | 1.32 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.4}Co_{0.6}(PO_4)_2$ | 0.4 : 0.6 | 0.578 | 1.58 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.3}Co_{0.7}(PO_4)_2$ | 0.3 : 0.7 | 0.433 | 1.85 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.2}Co_{0.8}(PO_4)_2$ | 0.2 : 0.8 | 0.289 | 2.11 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Zn_{0.1}Co_{0.9}(PO_4)_2$ | 0.1 : 0.9 | 0.144 | 2.38 | 6.08 | 6.33 |
| $en_2Co(PO_4)_2$ | 0 : 1 | 0 | 2.64 | 6.08 | 6.33 |

3.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุโครงข่ายฟอสเฟตด้วยเทคนิค FT-IR, XRD และ TGA

3.4.1 เทคนิค XRD

เพื่อยืนยันเอกลักษณ์ของโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ภาวะในการทดลอง ที่มีแหล่งกำเนิด Cu-K α ที่ 40 kV 30 mA โดยเลือกใช้อัตราการสแกน 5 องศาต่อนาที และช่วง 2 θ ที่ 2-50 องศา

3.4.2 เทคนิค FT-IR

เพื่อใช้พิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเลือกใช้ ATR mode ช่วงคลื่นความยาวที่ สแกนตั้งแต่ 600-4000 cm⁻¹

3.4.3 TGA

เพื่อใช้หาอุณหภูมิของสารที่เตรียมได้และการสลายตัวขององค์ประกอบ โดยทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราการไหล 20 mL/min , อัตราการให้ความร้อน 10°C/min โดยใช้อุณหภูมิช่วง 50-850°C

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

จากการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต พบว่า ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้เป็นดังตารางที่ 4.1

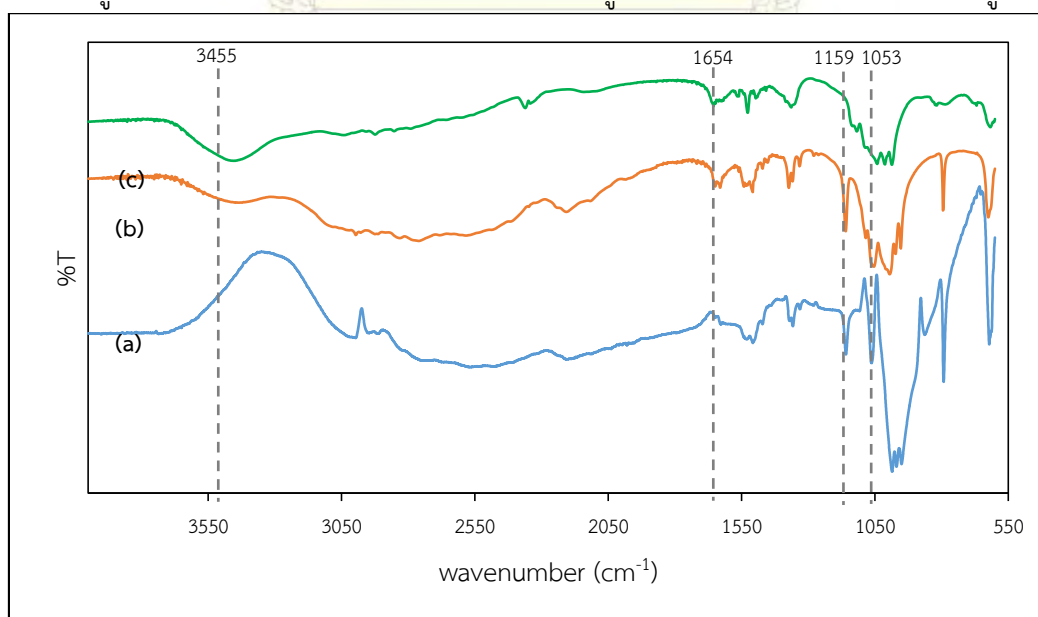
ตารางที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละภาวะ

| ภาวะที่ใช้ | ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ | |
|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | ก่อนล้างด้วย DI water | หลังล้างด้วย DI water |
| ที่อุณหภูมิ 170°C | ของแข็งสีเหลืองอ่อน | ของแข็งสีขาว |
| ที่อุณหภูมิห้อง | ของแข็งละเอียดสีขาวคล้ายแป้ง | ของแข็งสีขาว |
| รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C | ของแข็งสีขาว | ของแข็งสีขาว |

จากตารางที่ 4.1 พบว่าทั้ง 3 ภาวะสังเคราะห์ได้สารที่มีลักษณะสีขาวเช่นเดียวกัน และเมื่อทำการล้างสารที่สังเคราะห์ได้ด้วย DI Water พบว่าสารยังเป็นสีขาวเช่นเดิม

4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้ ดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

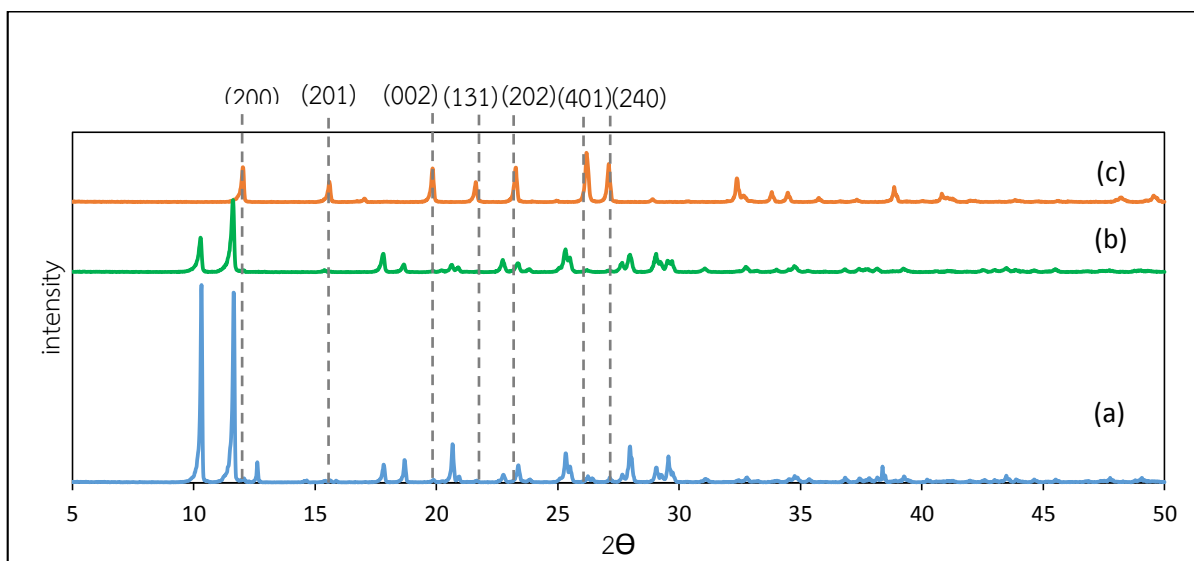
(a) ที่อุณหภูมิ 170°C, (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C

ตารางที่ 4.2 Characteristic peaks ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ได้

| Wavenumber (cm^{-1}) | | | สัญญาณ | โมเลกุล |
|--|--|--|--------------------|----------------|
| $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่อุณหภูมิ 170°C | $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่อุณหภูมิห้อง | $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ รีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 170°C | | |
| - | 3448.29 | 3455.79 | OH-stretching | น้ำ |
| 1648.64, 1541.27 | 1648.53, 1560.32 | 1654.90, 1527.55 | NH-bending | เอทิลีนไดเอมีน |
| 1159.47 | 1159.69 | 1117.65 | CN-stretching | เอทิลีนไดเอมีน |
| 1053.47, 995.51 | 1064.21, 994.92 | 1042.02, 996.87 | PO_4^{3-} | ฟอสเฟต |

จากรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 พบว่า $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170°C ไม่พบสัญญาณของ OH-stretching แต่ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง และ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ พบสัญญาณ OH-stretching ที่ 3448.29 และ 3455.79 cm^{-1} ตามลำดับ และการสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ทั้ง 3 วิธี พบสัญญาณของ NH-bending, CN-stretching และ PO_4^{3-} โดย $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170°C , $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง และ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์พบสัญญาณ NH-bending ที่ $1648.64, 1541.27, 1648.53, 1560.32$ และ $1654.90, 1527.55 \text{ cm}^{-1}$ พบสัญญาณ CN-stretching ที่ $1159.47, 1159.69$ และ 1117.65 cm^{-1} และพบสัญญาณ PO_4^{3-} ที่ $1053, 995.51, 1064.21, 994.92$ และ $1042.02, 996.87 \text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ แสดงว่าการสังเคราะห์ทั้ง 3 วิธี ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง

4.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD

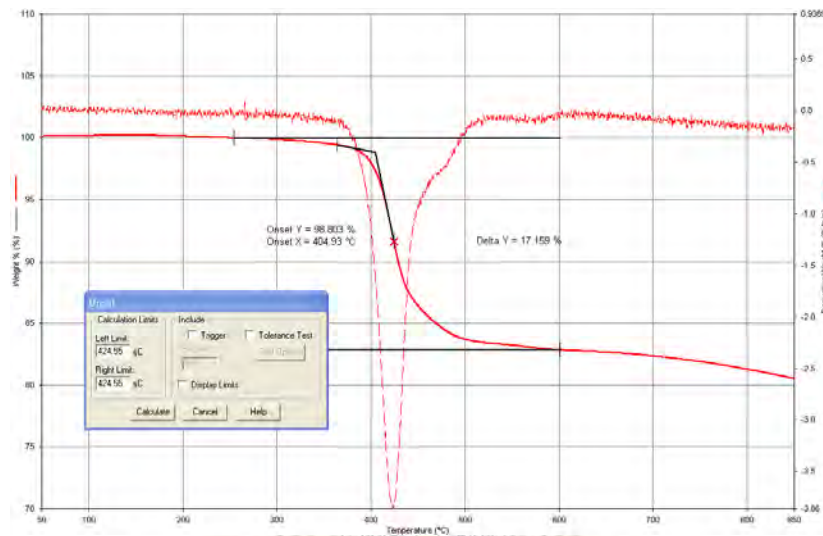


รูปที่ 4.2 แพทเทิร์น XRD ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์
(a) ที่อุณหภูมิ 170°C , (b) ที่อุณหภูมิห้อง, (c) รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C

จากแพทเทิร์น XRD ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่สังเคราะห์ทั้ง 3 วิธีในรูปที่ 4.2 เปรียบเทียบกับแหล่งอ้างอิง (PDF#52-1508) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) จะมีเพียงวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C เท่านั้นที่ให้เอกลักษณ์ตรงกับแหล่งอ้างอิง โดยพบพีคที่สำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12.021, 15.582, 19.839, 21.619, 23.276, 26.183 และ 27.099 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ 200, 201, 002, 131, 202, 401 และ 240 ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ว่าวิธีการสังเคราะห์ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ด้วยวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C สามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟตได้จริง แต่จากวิธีการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170°C และการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องไม่พบแพทเทิร์น XRD ที่ตรงกับวัสดุโครงข่ายจึงไม่สามารถสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์จากทั้ง 2 วิธีเป็นวัสดุโครงข่าย

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.1.3 ภาวะที่เหมาะสมในการเผาสาร เพื่อกำจัดสารแม่แบบ (template)



รูปที่ 4.3 TG และ DTA curve ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

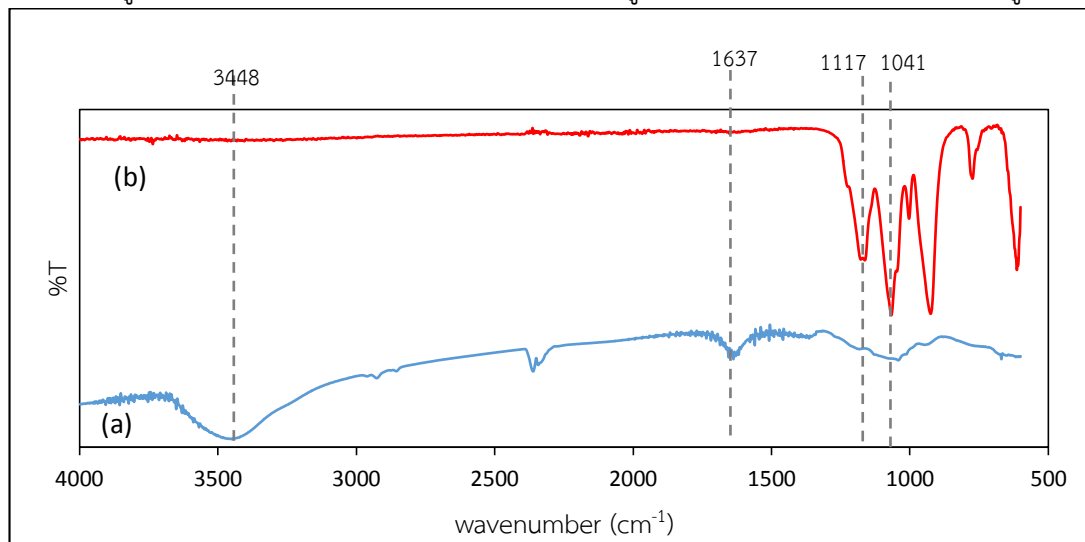
จากข้อมูล TGA ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ พบว่ามีช่วงการหายไปของน้ำหนักรวม 2 ช่วง โดยช่วงแรกที่อุณหภูมิ 424°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์ในโมเลกุล และช่วงที่สองที่อุณหภูมิมากกว่า 800°C เป็นการสลายตัวของวัสดุโครงข่าย ซึ่งทำให้โครงสร้างวัสดุโครงข่ายพัง ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกศึกษาการใช้อุณหภูมิที่ 400 และ 500°C ในการกำจัดสารแม่แบบ

เมื่อทำการเผาผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ พบว่าหลังจากการเผา สีของผลิตภัณฑ์กลายเป็นของแข็งสีดำ เนื่องจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ทำให้เกิดโค้ก (coke)

ผลการทดลองเมื่อทำการเผาผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่อุณหภูมิ 500°C โดยในขั้นตอนแรกทำการเผาที่อุณหภูมิที่ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 2°C ต่อนาที หลังจากนั้น ทำการเผาสารที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที พบว่าหลังการเผา สีของสารผลิตภัณฑ์กลายเป็นสีเทา เนื่องจากสามารถกำจัดปริมาณโค้กได้มากขึ้นสีของสารจึงกลายเป็นสีเทา

4.1.3.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้ ดังรูป 4.4



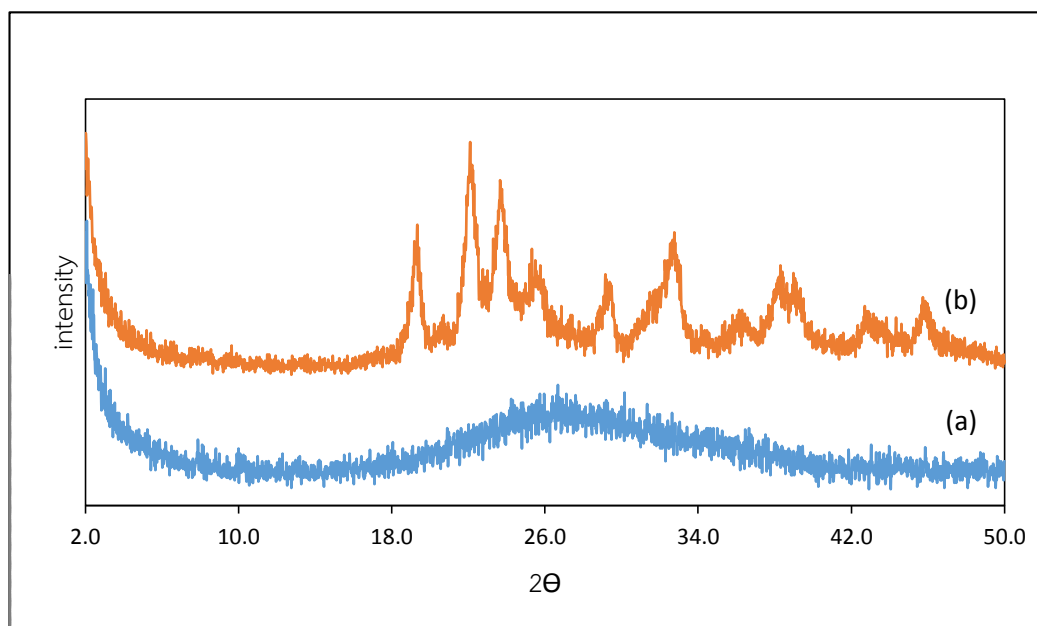
รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ เมื่อเผาสารที่ (a) 400°C , (b) 500°C

ตารางที่ 4.3 Characteristic peaks ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ เมื่อทำการเผาสารเพื่อกำจัดสารแม่แบบ

| Wavenumber (cm^{-1}) | | สัญญาณ | โมเลกุล |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| เมื่อเผาสารที่ 400°C | เมื่อเผาสารที่ 500°C | | |
| 3448.62 | - | OH-stretching | น้ำ |
| 1637.68 | - | NH-bending | เอทิลีนไดเอมีน |
| - | 1117.65 | CN-stretching, PO_4^{3-} | ฟอสเฟต |
| 1041.73 | 1042.02, 996.87 | PO_4^{3-} | ฟอสเฟต |

จากรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.3 พบว่า $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ที่ทำการกำจัดสารแม่แบบที่อุณหภูมิ 400°C พบสัญญาณที่ 3448.62 cm^{-1} ของ OH-stretching และ 1637.68 cm^{-1} ของ NH-bending และ 1041.73 cm^{-1} ของ PO_4^{3-} แสดงว่าที่อุณหภูมิ 400°C ยังไม่สามารถกำจัดสารแม่แบบเอทิลีนไดเอมีนได้ และจากการทดลองการกำจัดสารแม่แบบ ที่อุณหภูมิ 500°C พบสัญญาณที่ 1117.65 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณทับซ้อนกันของ CN-stretching และ PO_4^{3-} และ สัญญาณที่ $1042.02, 996.87 \text{ cm}^{-1}$ ของ PO_4^{3-} แสดงว่าที่อุณหภูมิ 500°C สามารถกำจัดสารแม่แบบเอทิลีนไดเอมีนได้

4.1.3.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.5 แพทเทิร์น XRD ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ เมื่อเผาสารที่ (a) 400°C , (b) 500°C

จากแพทเทิร์น XRD ในรูปที่ 4.5 พบว่า สารที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400°C มีลักษณะพีคที่ฐานกว้าง (broad peak) ซึ่งแสดงถึงการเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous) ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน มีการเรียงตัวของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากกำจัดสารแม่แบบ ออกไปได้เพียงบางส่วน ทำให้สารอินทรีย์ที่เหลืออยู่จัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นการเผาสารผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 400°C ทำให้สารสูญเสียความเป็นโครงสร้างของผลึก ส่วนแพทเทิร์น XRD ของ สารที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C จะพบพีคที่ให้เอกลักษณ์ตรงกับแพทเทิร์น XRD ของ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF#50-1370) โดยพบพีคสำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 19.450, 22.150, 23.836, 25.879, 29.544, 32.864, 38.558 และ 39.311 ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างไม่เป็นลักษณะโครงข่าย จึงสามารถบอกได้ว่าการเผาสารที่อุณหภูมิ 500°C สามารถกำจัดสารแม่แบบเอทิลีนไดเอมีนได้ แต่ทำให้โครงสร้างของสารสูญเสียความเป็นวัสดุโครงข่าย ดังนั้นเอทิลีนไดเอมีนจึงเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้สารยังมีโครงสร้างที่เป็นวัสดุโครงข่าย

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟต $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn, Co

จากการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต พบว่า ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้เป็นดังตารางที่ 4.4

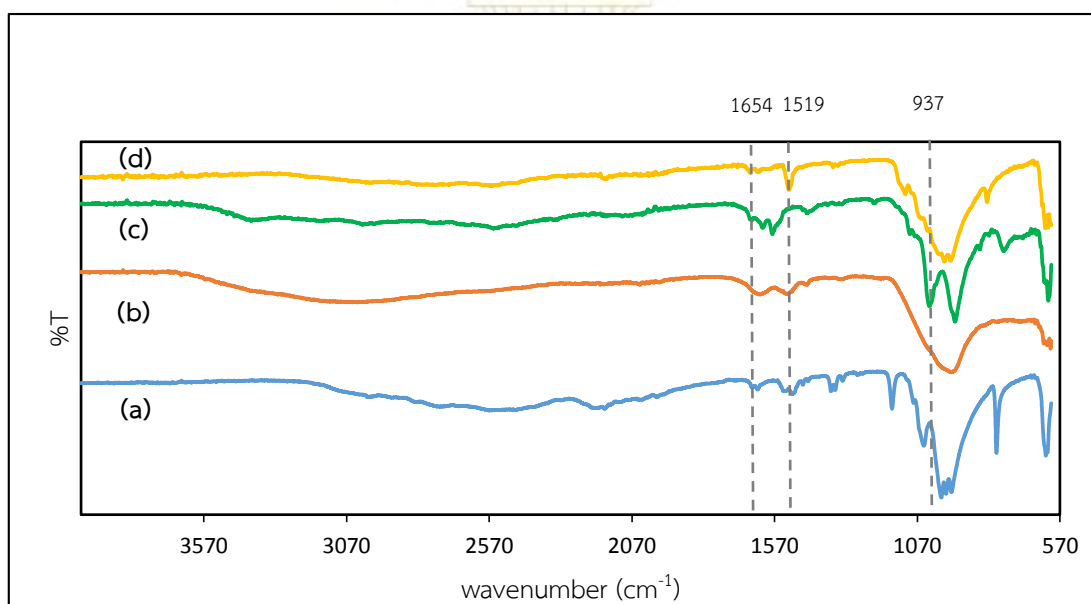
ตารางที่ 4.4 ลักษณะทางกายภาพของ $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn, Co

| สารที่สังเคราะห์ | ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ | |
|------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | ก่อนล้างด้วย DI water | หลังล้างด้วย DI water |
| $en_2Fe(PO_4)_2$ | ของแข็งสีน้ำตาลแดง | ของแข็งสีเหลืองอ่อน |
| $en_2Mn(PO_4)_2$ | ของแข็งสีชมพูอ่อน | ของแข็งสีชมพูอ่อน |
| $en_2Co(PO_4)_2$ | ของแข็งสีน้ำเงิน | ของแข็งสีน้ำเงิน |

จากตารางที่ 4.4 พบว่าสีของสารที่สังเคราะห์ได้มีสีที่ต่างกันอย่างชัดเจนตามชนิดของโลหะที่ต่างกัน และเมื่อทำการล้างสารที่สังเคราะห์เพื่อกำจัดตัวทำละลายด้วย DI Water พบว่าสีของ $en_2Fe(PO_4)_2$ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน

4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้ ดังรูป 4.6



รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Fe(PO_4)_2$, (c) $en_2Mn(PO_4)_2$, (d) $en_2Co(PO_4)_2$

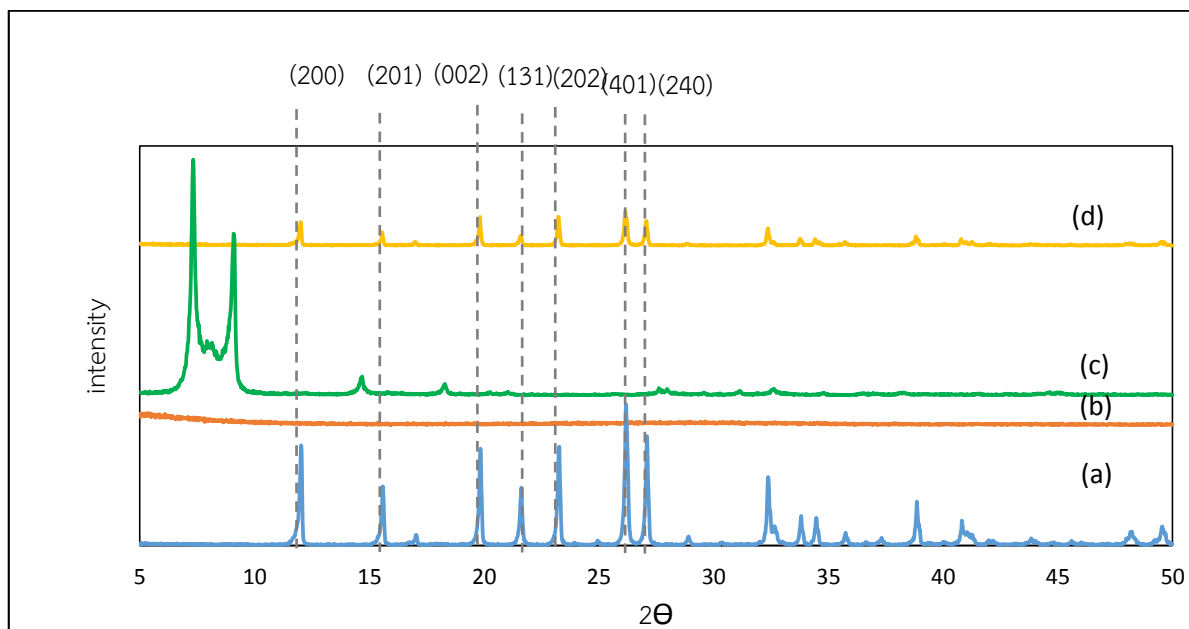
ตารางที่ 4.5 Characteristic peaks ของ $en_2M(PO_4)_2$; M = Zn, Fe, Mn และ Co

| Wavenumber (cm ⁻¹) | | | | สัญญาณ | โมเลกุล |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|----------------|
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | $en_2Fe(PO_4)_2$ | $en_2Mn(PO_4)_2$ | $en_2Co(PO_4)_2$ | | |
| - | - | 3405.08 | - | OH-stretching | น้ำ |
| 1650.30, 1540.63 | 1622.63, 1526.58 | 1610.83, 1577.46 | 1654.62, 1519.12 | NH-bending | เอทิลีนไดเอมีน |
| 1046.68 | - | 1027.28 | 1031.93 | CN-stretching | เอทิลีนไดเอมีน |
| 985.85 | 951.01 | 937.65 | 974.62 | PO ₄ ³⁻ | ฟอสเฟต |

จากรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.5 พบสัญญาณที่ 3405.08 cm⁻¹ ของ $en_2Mn(PO_4)_2$ ซึ่งเป็นสัญญาณของ OH-stretching พบสัญญาณที่ 1650.30, 1540.63, 1622.63, 1526.58, 1610.83, 1577.46, 1654.62 และ 1519.12 cm⁻¹ ของ $en_2Zn(PO_4)_2$, $en_2Fe(PO_4)_2$, $en_2Mn(PO_4)_2$, $en_2Co(PO_4)_2$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นสัญญาณของ NH-bending สัญญาณที่ 1046.68 cm⁻¹ ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ ที่ 1027.28 cm⁻¹ ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ ที่ 1031.93 cm⁻¹ ของ $en_2Zn(PO_4)_2$ ซึ่งเป็นสัญญาณของ CN-stretching และพบสัญญาณที่ 985.85, 951.01, 937.65, 974.62 cm⁻¹ ของ $en_2Zn(PO_4)_2$, $en_2Fe(PO_4)_2$, $en_2Mn(PO_4)_2$, $en_2Co(PO_4)_2$ ตามลำดับ จากการพบสัญญาณของ NH-bending และ CN-stretching บอกรถึงการมีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง ดังนั้นสารทั้งสี่ชนิดเป็นสารประกอบฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.7 แพทเทิร์น XRD ของ

(a) $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, (b) $\text{en}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, (c) $\text{en}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, (d) $\text{en}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

จาก แพทเทิร์น XRD $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, $\text{en}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\text{en}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{en}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ในรูปที่ 4.7 พบว่า มีเพียง แพทเทิร์นของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{en}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ เท่านั้นที่ให้เอกลักษณ์ตรงกับแหล่งอ้างอิง (PDF#52-1508) โดยพบพีคที่สำคัญที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12.021, 15.582, 19.839, 21.619, 23.276, 26.183, 27.099 ตามลำดับ ซึ่ง แพทเทิร์น XRD ของ $\text{en}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ จะมีลักษณะเป็น broad peak ซึ่งแสดงถึงการเป็น amorphous และ แพทเทิร์น XRD ของ $\text{en}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ ที่มีตำแหน่งของ 2θ ที่ไม่ตรงกับแหล่งอ้างอิง แสดงถึง $\text{en}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ เป็นสารประกอบฟอสเฟตชนิดอื่น

ดังนั้นการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต สามารถสังเคราะห์โดยใช้โลหะเป็นซิงค์ และ โคบอลต์ จึงจะสามารถสังเคราะห์โครงข่ายโลหะฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนเป็นสารแม่แบบได้ เนื่องจากประจุของ Zn^{2+} และ Co^{2+} ที่เหมือนกัน และมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน (0.74 และ 0.79 Å)²⁶ แต่ Fe มีประจุ 3+ ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์ได้ และ Mn^{2+} เป็นสารที่ไม่เสถียรจึงทำให้สังเคราะห์ได้ยาก ดังนั้นผู้วิจัยจึงสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต และโคบอลต์ด้วยโลหะแทรนซิชัน เหล็ก แมงกานีสและโคบอลต์ โดยปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิงค์และโลหะแทรนซิชัน

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตที่โดปด้วยโลหะทรานซิชัน $en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2$; $M = Fe, Mn, Co$ ($x = 0.0 - 1.0$)

เนื่องจากการเปลี่ยนโลหะทรานซิชันที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายฟอสเฟต (การสังเคราะห์ที่ 3.3.2) เหล็กและแมงกานีสไม่สามารถสังเคราะห์ได้เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟตได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการโดปเหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ลงในวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตแทน โดยเพิ่มปริมาณเหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ ในแต่ละการสังเคราะห์ และจะหยุดทำการสังเคราะห์เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์แล้วพบว่าไม่ได้สารที่มีโครงสร้างเป็นโครงข่าย

จากการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต พบว่า ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้เป็นดังตารางที่ 4.4

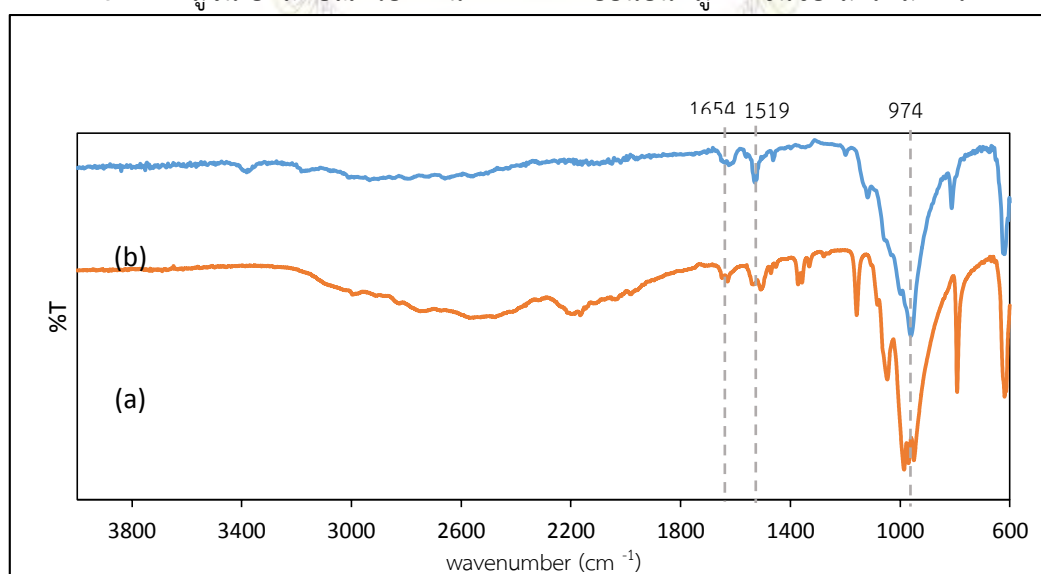
ตารางที่ 4.6 ลักษณะทางกายภาพของ $en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2$; $M = Fe, Mn, Co$

| สารที่สังเคราะห์ | ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ | |
|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | ก่อนล้างด้วย DI water | หลังล้างด้วย DI water |
| $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$ | ของแข็งสีเหลือง | ของแข็งสีเหลือง |
| $en_2Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$ | ของแข็งสีขาว | ของแข็งสีขาว |
| $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$ | ของแข็งสีน้ำเงิน | ของแข็งสีน้ำเงิน |

จากตารางที่ 4.6 พบว่าสีของสารที่สังเคราะห์ได้มีสีที่แตกต่างกันตามชนิดของโลหะที่แตกต่างกัน และเมื่อทำการล้างสารที่สังเคราะห์เพื่อกำจัดตัวทำละลายด้วย DI Water พบว่าสีของวัสดุโครงข่ายทุกชนิดมีสีเดิม

4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$

4.3.1.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ ดังรูป 4.8



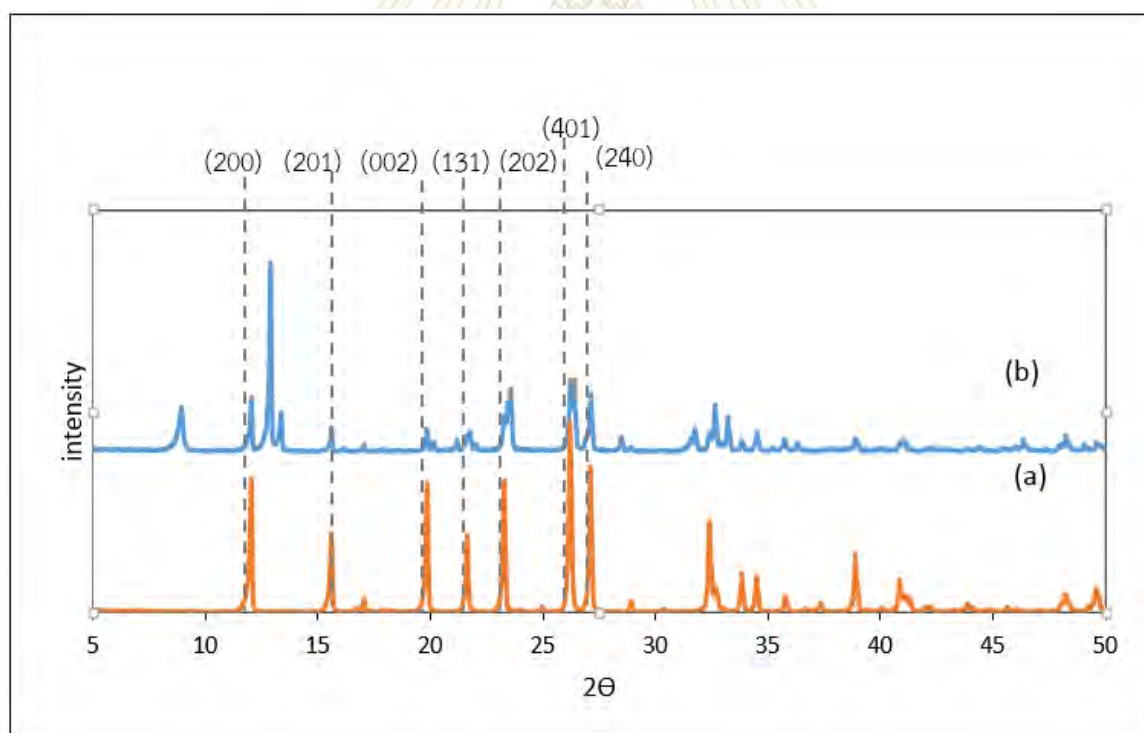
รูปที่ 4.8 FT-IR สเปกตรัม ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$ และ (b) $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$

ตารางที่ 4.7 Characteristic peaks ของ $en_2Zn_{1-x}Fe_x(PO_4)_2$

| Wavenumber (cm ⁻¹) | | สัญญาณ | โมเลกุล |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$ | | |
| 1650.30, 1540.63 | 1654.62, 1519.12 | NH-bending | เอทิลีนไดเอมีน |
| 1046.68 | 1031.93 | CN-stretching | เอทิลีนไดเอมีน |
| 985.85 | 974.62 | PO ₄ ³⁻ | ฟอสเฟต |

จากรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.7 พบสัญญาณ NH-bending ที่ 1650.30, 1540.63 cm⁻¹ พบสัญญาณ 1046.68 cm⁻¹ ของ CN-stretching และ สัญญาณ 985.85 cm⁻¹ ของ PO₄³⁻ สำหรับสาร $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$ พบสัญญาณ NH-bending ที่ 1654.62, 1519.12 cm⁻¹ พบสัญญาณ CN-stretching ที่ 1031.93 cm⁻¹ และพบสัญญาณของ PO₄³⁻ ที่ 974.62 cm⁻¹ ดังนั้นสารโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตที่โดปด้วยเหล็กในอัตราส่วนโดยโมล Zn_{0.9}: Fe_{0.1} ยืนยันด้วยเทคนิค FT-IR ได้ว่าเป็นสารประกอบฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง

4.3.1.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD



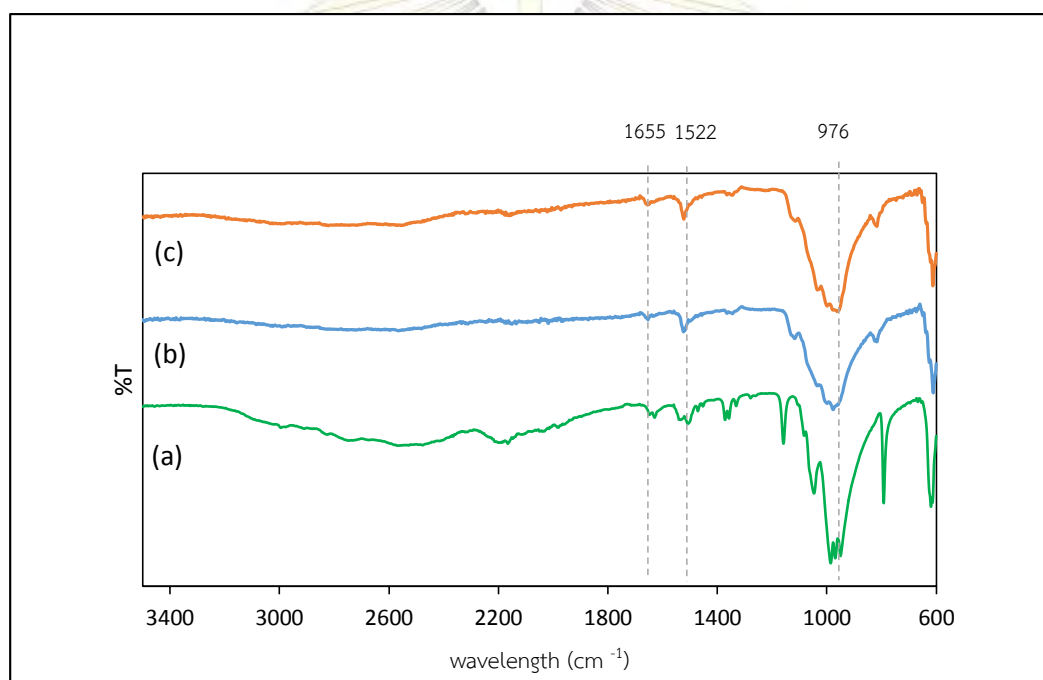
รูปที่ 4.9 แพทเทิร์น XRD ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$ และ (b) $en_2Zn_{0.9}Fe_{0.1}(PO_4)_2$

จากแพทเทิร์น XRD พบว่า เมื่อเปรียบเทียบแพทเทิร์น ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ กับแหล่งอ้างอิง (PDF#52-1508) พบว่า $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ มีแพทเทิร์นที่ตรงกับแหล่งอ้างอิง แต่เมื่อมีการโดปเหล็กพบว่าแพทเทิร์น XRD มีลักษณะและตำแหน่งพีคที่ไม่ตรงกัน แสดงถึงการโดปของเหล็กมีผลทำให้โครงสร้างของวัสดุโครงข่ายฟอสเฟตเปลี่ยนไป เนื่องจากขนาดของ Zn^{2+} และ Fe^{3+} ที่ต่างกัน (0.74 และ 0.69 Å) ดังนั้นจึงไม่ทำการสังเคราะห์สารที่ปรับอัตราส่วนโดยโมลของเหล็กเพิ่มขึ้น

4.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$

4.3.2.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้

ดังรูป 4.10



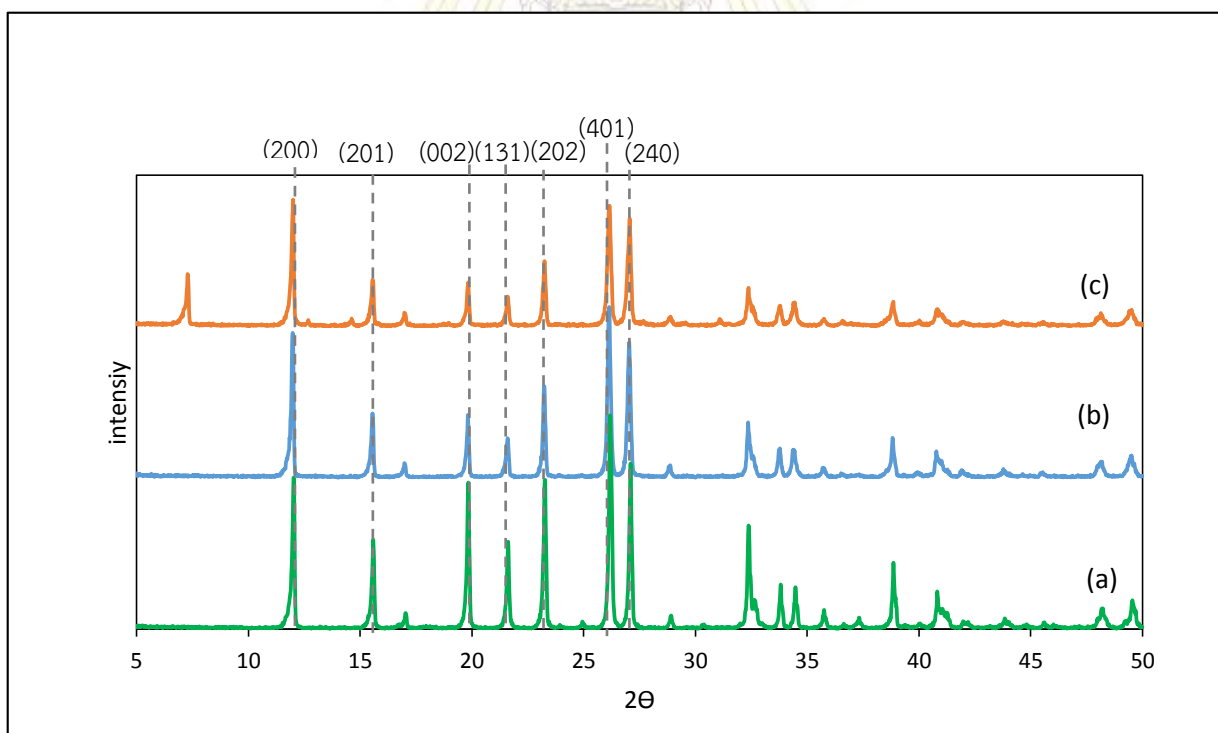
รูปที่ 4.10 FT-IR สเปกตรัม ของ (a) $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$, (b) $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ และ (c) $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$

ตารางที่ 4.8 Characteristic peaks ของ $en_2Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2$

| Wavenumber (cm ⁻¹) | | | สัญญาณ | โมเลกุล |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|
| $en_2Zn(PO_4)_2$ | $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ | $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ | | |
| 1650.30, 1540.63 | 1653.50, 1523.59 | 1655.13, 1522.41 | NH-bending | เอทิลีนไดเอมีน |
| 1046.68 | 1031.93 | 1031.93 | CN-stretching | เอทิลีนไดเอมีน |
| 985.85 | 976.88 | 999.26 | PO ₄ ³⁻ | ฟอสเฟต |

จากรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.8 $en_2Zn(PO_4)_2$ พบสัญญาณ NH-bending ที่ 1650.30, 1540.63 cm⁻¹ พบสัญญาณ 1046.68 cm⁻¹ ของ CN-stretching และ สัญญาณ 985.85 cm⁻¹ ของ PO₄³⁻ พบสัญญาณ NH-bending ที่ 1653.50, 1523.59 และ 1655.13, 1522.41 cm⁻¹ ของ $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ พบสัญญาณ CN-stretching ที่ 1031.93 cm⁻¹ ของสารทั้ง 2 ชนิดและพบสัญญาณของ PO₄³⁻ ที่ 976.88 cm⁻¹ และ 999.26 cm⁻¹ ของ $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$ ดังนั้นสารโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตที่โดปด้วยแมงกานีสในอัตราส่วนโดยโมล Zn_{0.9} : Mn_{0.1} และ Zn_{0.8} : Mn_{0.2} จึงเป็นสารประกอบฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง

4.3.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD

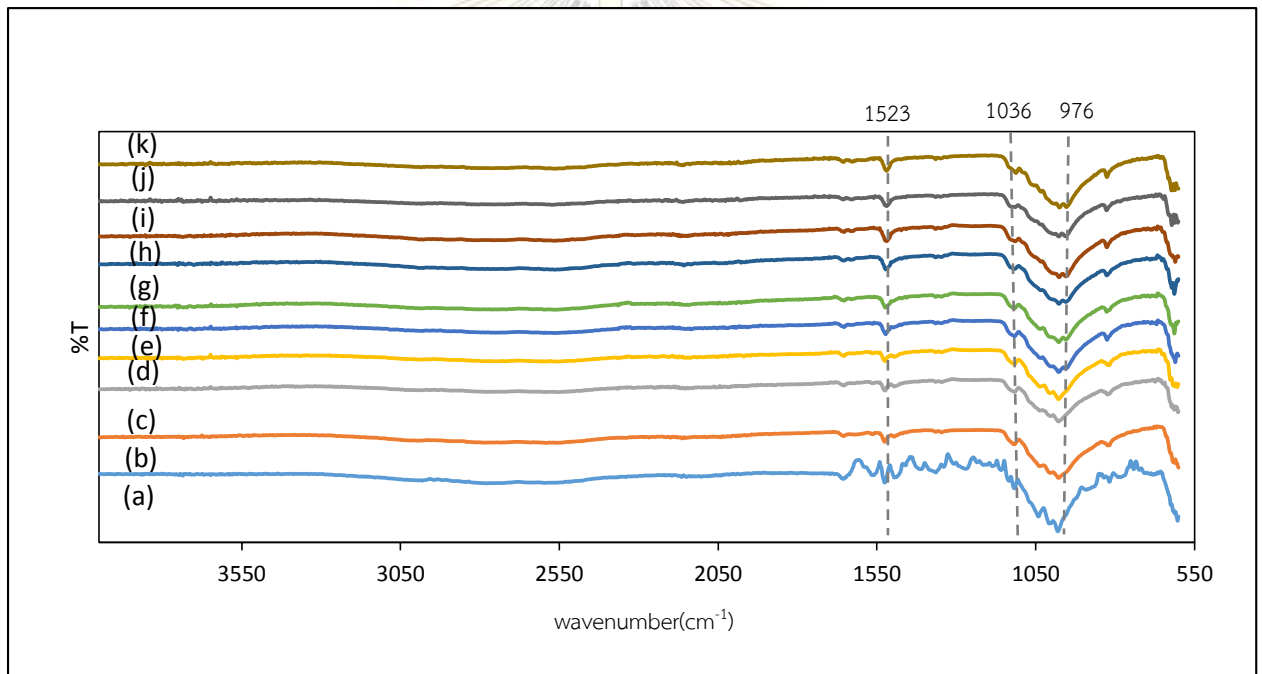


รูปที่ 4.11 แพทเทิร์น XRD ของ (a) $en_2Zn(PO_4)_2$, (b) $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ (c) $en_2Zn_{0.8}Mn_{0.2}(PO_4)_2$

จากแพทเทิร์น XRD พบว่าเมื่อเปรียบเทียบแพทเทิร์น ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ และ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ เทียบกับแหล่งอ้างอิง (PDF#52-1508) พบว่าวัสดุโครงข่ายทั้ง 3 ชนิดมีแพทเทิร์น ที่ตรงกับแหล่งอ้างอิง แต่ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ มีพีคที่ 2θ เท่ากับ 7.282 องศา ที่มี intensity ค่อนข้างสูง และพีคที่ 2θ ประมาณ 13 และ 31 องศา ซึ่งแสดงถึงการที่มีสิ่งเจือปนในสาร ดังนั้นการโดปแมงกานีสลงในวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตจึงทำได้เพียงอัตราส่วน $\text{Zn}_{0.9} : \text{Mn}_{0.1}$ ดังนั้นจึงไม่ทำการสังเคราะห์สารที่ปรับอัตราส่วนโดยโมลของแมงกานีสเพิ่มขึ้น

4.3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$

4.3.3.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ได้



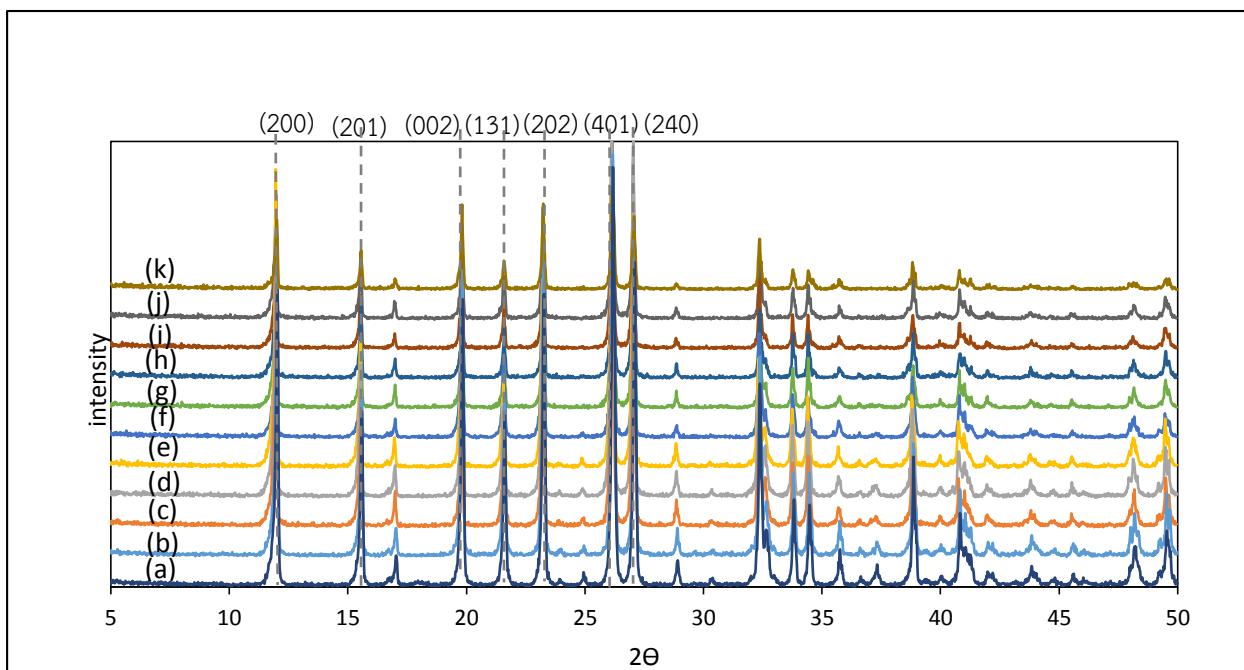
รูปที่ 4.12 FT-IR สเปกตรัม ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$; $x = 0.0-1.0$ โดยเรียงจาก a ถึง k ตามลำดับ

ตารางที่ 4.9 Characteristic peaks ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$; $x = 0.0-1.0$

| โมเลกุล | Wavenumber (cm^{-1}) | | |
|--|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| | สัญญาณ NH-bending | สัญญาณ CN-stretching | สัญญาณ PO_4^{3-} |
| โมเลกุล | เอทิลีนไดเอมีน | เอทิลีนไดเอมีน | ฟอสเฟต |
| $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ | 1650.30, 1540.63 | 1046.68 | 985.85 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ | 1652.64, 1528.96 | 1046.61 | 985.87 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.96, 1525.58 | 1038.93 | 977.89 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.55, 1523.09 | 1036.60 | 977.73 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.25, 1523.73 | 1036.66 | 978.15 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.52, 1522.28 | 1031.93 | 970.10 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.40, 1522.86 | 1036.60 | 977.19 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}(\text{PO}_4)_2$ | 1655.96, 1521.91 | 1033.21 | 976.95 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}(\text{PO}_4)_2$ | 1653.30, 1518.08 | 1031.91 | 976.09 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}(\text{PO}_4)_2$ | 1654.71, 1518.43 | 1031.90 | 976.58 |
| $\text{en}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ | 1654.62, 1519.12 | 1031.93 | 974.62 |

จากรูปที่ 4.12 และตารางที่ 4.9 พบว่าสารทั้ง 11 ชนิด มีสัญญาณที่สำคัญขึ้นใกล้เคียงกัน 3 ช่วง คือ ช่วง wavenumber ประมาณ 1650, 1520 , 1036 และ 970 cm^{-1} แสดงถึงสัญญาณที่สำคัญของ NH-bending, CN-stretching และ PO_4^{3-} ดังนั้น สารทั้ง 11 ชนิดเป็นสารประกอบฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนอยู่ในโครงสร้าง

4.3.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 4.13 แพทเทิร์น XRD ของ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2$; $x = 0.0-1.0$ โดยเรียงจาก a ถึง k ตามลำดับ

จาก แพทเทิร์น XRD พบว่า วัสดุโครงข่ายทั้ง 11 ชนิดมีลักษณะแพทเทิร์น XRD และค่า 2θ ที่ตรงกัน และตรงกับแหล่งอ้างอิง (*PDF#52-1508*) ดังนั้นการโคโคบอลต์ลงในวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต ไม่ทำให้โครงสร้างของของสารเปลี่ยนแปลง เนื่องจากขนาดของ Zn^{2+} และ Co^{2+} ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน (0.74 และ 0.79 Å) จึงทำให้สามารถโคโคบอลต์ลงในวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตได้

ตารางที่ 4.10 การคำนวณขนาดเฉลี่ยของผลึก (lattice constants) ในวัสดุโครงข่าย $\text{en}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$

| | a - Axis | b - Axis | c - Axis |
|--|----------|----------|----------|
| $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ | 1.46922 | 1.46091 | 0.89495 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47118 | 1.46236 | 0.89420 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47017 | 1.46132 | 0.89466 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47211 | 1.46349 | 0.89455 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47306 | 1.46320 | 0.89418 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47120 | 1.46145 | 0.89432 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47135 | 1.45908 | 0.89339 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47060 | 1.45985 | 0.89331 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47297 | 1.46089 | 0.89288 |
| $\text{en}_2\text{Zn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47195 | 1.46058 | 0.89295 |
| $\text{en}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ | 1.47233 | 1.46177 | 0.89524 |

จากตารางที่ 4.10 แสดงค่า lattice constants พบว่าวัสดุโครงข่ายฟอสเฟตที่โดปด้วยโคบอลต์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ มีค่า lattice constants ที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อเทียบกับแหล่งอ้างอิงพบว่าวัสดุโครงข่ายฟอสเฟตมีรูปร่างแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ค่าที่ได้ lattice constants ใกล้เคียงกับค่าจากแหล่งอ้างอิง เนื่องจากขนาดของ Zn^{2+} และ Co^{2+} ที่โดปลงในวัสดุโครงข่ายมีขนาดใกล้เคียงกัน (0.74 และ 0.79 Å) ดังนั้นจึงการโดปโคบอลต์ลงไปจึงไม่ทำให้ขนาดของวัสดุเปลี่ยนแปลงจนเสียโครงสร้าง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต โดยใช้โลหะเหล็ก แมงกานีส โคบอลต์ และซิงค์

ตอนที่ 1 เป็นการหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต โดยทดลองสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต 3 ภาวะ โดยภาวะที่ใช้ คือ

- ภาวะที่ 1 สังเคราะห์โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 170°C
- ภาวะที่ 2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง
- ภาวะที่ 3 สังเคราะห์โดยใช้วิธีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 170°C และใช้น้ำเย็นในการควบแน่น

จากผลการทดลองและการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR พบว่าภาวะที่ 3 สามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตที่มีเอทิลีนไดเอมีนเป็นสารแม่แบบ ได้ และเมื่อทำการกำจัดสารแม่แบบ ที่อุณหภูมิ 500°C พบว่าโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายพัง แสดงถึงเอทิลีนไดเอมีนมีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟต ดังนั้นจึงไม่สามารถกำจัดสารแม่แบบเอทิลีนไดเอมีนออกจากวัสดุโครงข่ายเพื่อให้วัสดุโครงข่ายเป็นแบบเปิดได้ (open-framework)

ตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต โดยใช้โลหะแทรนซิชัน คือ ซิงค์ เหล็ก แมงกานีส และโคบอลต์ โดยใช้วิธีสังเคราะห์ตามภาวะที่ 3 ข้างต้น พบว่าเมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD มีเพียงวัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตและวัสดุโครงข่ายโคบอลต์ฟอสเฟตเท่านั้นที่สามารถสังเคราะห์เป็นวัสดุโครงข่ายได้ เนื่องจากขนาดประจุที่เหมาะสมของ Zn^{2+} และ Co^{2+}

ตอนที่ 3 เป็นการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตและทำการโดปโลหะแทรนซิชันในอัตราส่วนโดยโมลต่าง ๆ $[en_2Zn_{1-x}M_x(PO_4)_2 ; M = Fe, Mn, Co (x = 0.0-1.0)]$ พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายซิงค์ฟอสเฟตที่โดปด้วยเหล็กได้ แต่สามารถสังเคราะห์ ของ $en_2Zn_{0.9}Mn_{0.1}(PO_4)_2$ และ $en_2Zn_{1-x}Co_x(PO_4)_2 ; x = 0.0-1.0$ ได้ เนื่องจากขนาดของ Zn^{2+} และ Co^{2+} ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

ข้อเสนอแนะ

1. เลือกใช้โลหะแทรนซิชันชนิดอื่นที่มีประจุ 2+ ในการสังเคราะห์ เนื่องจากจากการสังเคราะห์ พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะฟอสเฟต เมื่อใช้โลหะอื่นที่มีประจุไม่เท่ากับ 2+ ได้
2. เลือกใช้โลหะแทรนซิชันที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ในการโดป เนื่องจากหลังจากการโดปด้วยโลหะชนิดอื่นแล้วจะไม่ทำให้ของวัสดุโครงข่ายมีการเปลี่ยนแปลง

เอกสารอ้างอิง

1. Cheetham, A. K.; FeÛrey, G.; Loiseau, T., Open-framework Inorganic Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268-3292.
2. Suib, S. L., A Review of Open Framework Structure. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 135-151.
3. Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S., Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean. J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667-1680.
4. Guasch, J.; Dietzel, P. D. C.; Collier, P.; Acerbi, N., The effect of solvent and temperature in the synthesis of CPO-27-Ni by reflux. *Mat. Res. S. C.* **2015**, *203*, 238-244.
5. Murugavel, R.; Choudhury, A.; Walawalkar, M. G.; Pothiraja, R.; Rao, C. N. R., Metal Complexes of Organophosphate Esters and Open-Framework Metal Phosphates Synthesis, Structure, Transformations, and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3549-3655.
6. Zeng, Q.-X.; Xiang, Y.; Zhang, L.-W.; Chen, W.-H.; Chen, J.-Z., Hydrothermal Synthesis of a New Open-framework Zinc Phosphate Containing 20-ring Channels. *Mat. Res. S. C.* **2006**, *93* (1-3), 270-274.
7. Mao, S.-Y.; Xie, Y.; Xie, Z.-X.; Zhao, J.-T., Synthesis and Characterization of a New Organically Templated Zincophosphate: $(C_2N_2H_{10})_2[Zn(PO_4)_2]$. *J. Alloy. Compd.* **2008**, *456* (1-2), 524-527.
8. Wang, Y.; Yu, J.; Shi, Z.; Xu, R., Synthesis and Characterization of a New Layered Gallium Phosphate $[Co(en)_3][Ga_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_3]$ Templated by Cobalt Complex. *J. Solid. State. Chem.* **2003**, *170* (1), 176-181.
9. Botas, J. A.; Calleja, G.; Sanchez-Sanchez, M.; Orcajo, M. G., Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-adsorption Properties. *Langmuir.* **2010**, *26* (8), 5300-3.
10. Zhang, A.-Q.; Li, S.-Y.; Liu, Z.-H., A Series of Alkaline Earth Metal Ions Doped Cobalt(II) Heterometallic Cluster Complexes with N-(phosphonomethyl) Iminodiacetic Acid and 1,3,5-Benzenetricarboxylate Acid as Co-ligands. *Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641* (3-4), 678-683.
11. Li, Y.; Wang, L.-J.; Fan, H.-L.; Shangguan, J.; Wang, H.; Mi, J., Removal of Sulfur Compounds by a Copper-Based Metal Organic Framework under Ambient Conditions. *Energ. Fuel.* **2015**, *29* (1), 298-304.

12. Lin, K.-Y. A.; Yang, H.; Petit, C.; Hsu, F.-K., Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks. *Chem. Eng. J.* **2014**, *249*, 293-301.
13. <http://www.rmutphysics.com/charud/pdf-learning/2/material/3.pdf> (accessed Apr. 09, 2016).
14. http://www.physics.science.cmu.ac.th/courses/207743/207743_lecture04.pdf (accessed Apr. 03, 2016).
15. Eng, H.
http://navrotsky.engr.ucdavis.edu/pages/classes/2006ClassArchive/ECH289J_Winter06/class_docs/ech289j-wi06-lect5-IndexingLattice_Parameters.pdf (accessed Apr. 07, 2016).
16. รักษ์ไทยเจริญชีพ, ศ., การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-ray Diffraction. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. **2557**, *194*, 34-35.
17. สร้อยระย้า, ย. Powder X-ray Diffraction (XRD). <http://cste.sut.ac.th/2014/?p=1920> (accessed Apr. 02, 2016).
18. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd ed.; 2001.
19. Wootthikanokkhan, J., *Polymer Spectroscopy*.
20. วิไลวัลย์, ธ.; พันธมนาวิน, ว. อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี.
http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302275/ir-265.pdf (accessed Jan. 15, 2016).
21. <http://www.europeanpharmaceuticalreview.com/8456/news/featured-news/thermo-fisher-scientific-launches-build-your-own-ft-ir-microsite/> (accessed Feb. 20, 2016).
22. <https://www.upc.edu/crne/infrastructure/infrared-uv-spectroscopy> (accessed Apr. 04, 2016).
23. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958> (accessed Apr. 02, 2016).
24. http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569 (accessed Apr. 02, 2016).
25. http://www.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/Brochures/bro_pyris-1-tga.pdf (accessed Apr. 02, 2016).
26. Shannon, R. D.; Prewitt, C. T., Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.* **1969**, 925.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวกมลวรรณ ศรีกุศลานุกูล เกิดเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ.2536 จังหวัดกาญจนบุรี สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมปลายสายสามัญ แผนการเรียนศึกษาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนวิสุทธิรังษี กาญจนบุรี ปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ปัจจุบัน 847/20 หมู่ 2 ตำบลท่าม่วง อำเภอท่าม่วง จังหวัดกาญจนบุรี รหัสไปรษณีย์ 71110



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

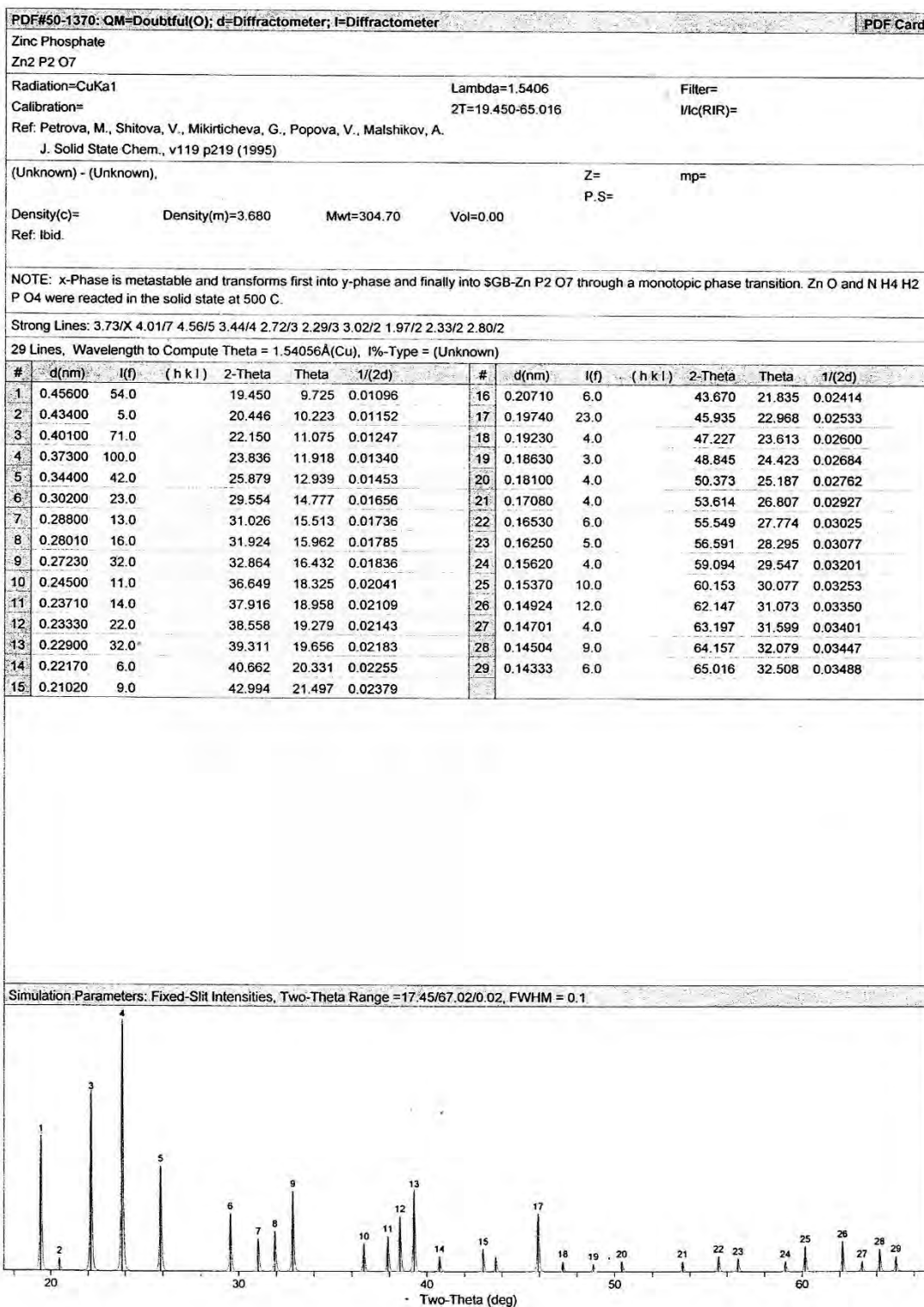


ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

| PDF#52-1507: QM=Indexed(I); d=Diffraction; I=Diffraction | | | | | | | | | | | PDF Card | | |
|---|---------|-------|-----------|-----------------------------------|--------|-------------|----|------------------------|------|-----------|----------|--------|---------|
| Aluminum Zinc Phosphate Ethylenediamine Hydrate C ₂ H ₁₀ N ₂ (Al, Zn) ₂ P ₂ O ₈ ·H ₂ O | | | | | | | | | | | | | |
| Radiation=CuKα1 Calibration= | | | | Lambda=1.5406 2θ=11.900-43.669 | | | | Filter= I/c(RIR)= | | | | | |
| Ref: Norlund Christensen, A., Hazell, R. Acta Chem. Scand., v53 p403 (1999) | | | | | | | | | | | | | |
| Orthorhombic - Powder Diffraction, CELL: 14.8 x 14.75 x 8.99 <90.0 x 90.0 x 90.0> Density(c)=0.274 Density(m)=1.61A Mwt=324.04 Vol=1962.52 | | | | | | Z= | | mp= | | | | | |
| Ref: Ibid. | | | | | | P.S=0?0 (?) | | F(22)=5.6(0.024,165/0) | | | | | |
| NOTE: A gel was made from H ₃ P O ₄ , H F, Zn (C H ₃ C O O) ₂ I ₂ H ₂ O, aluminum isopropoxide, ethylene glycol and ethylenediamine. The gel was aged at room temperature and crystallized at 180 C for 96 hours. | | | | | | | | | | | | | |
| Strong Lines: 3.42/X 3.31/X 7.43/9 3.85/4 5.73/4 2.61/3 4.51/3 2.78/3 4.14/2 2.33/2 | | | | | | | | | | | | | |
| 30 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown) | | | | | | | | | | | | | |
| # | d(nm) | I(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) | # | d(nm) | I(f) | (h k l) | 2-Theta | Theta | 1/(2d) |
| 1 | 0.74310 | 87.0 | (2 0 0) | 11.900 | 5.950 | 0.00673 | 16 | 0.27470 | 18.0 | (5 2 0) | 32.569 | 16.285 | 0.01820 |
| 2 | 0.57269 | 37.0 | (2 0 1) | 15.460 | 7.730 | 0.00873 | 17 | 0.26628 | 19.0 | (4 2 2) | 33.629 | 16.815 | 0.01878 |
| 3 | 0.52390 | 18.0 | (2 2 0) | 16.910 | 8.455 | 0.00954 | 18 | 0.26123 | 28.0 | (4 4 0) | 34.299 | 17.150 | 0.01914 |
| 4 | 0.45051 | 27.0 | (0 0 2) | 19.689 | 9.845 | 0.01110 | 19 | 0.25212 | 9.0 | (1 3 3) | 35.579 | 17.790 | 0.01983 |
| 5 | 0.45051 | 27.0 | (2 2 1) | 19.689 | 9.845 | 0.01110 | 20 | 0.25212 | 9.0 | (3 1 3) | 35.579 | 17.790 | 0.01983 |
| 6 | 0.41374 | 24.0 | (1 3 1) | 21.459 | 10.730 | 0.01208 | 21 | 0.24591 | 6.0 | (0 6 0) | 36.509 | 18.255 | 0.02033 |
| 7 | 0.38456 | 44.0 | (2 0 2) | 23.109 | 11.555 | 0.01300 | 22 | 0.24201 | 7.0 | (2 3 3) | 37.119 | 18.560 | 0.02066 |
| 8 | 0.35872 | 10.0 | (4 1 0) | 24.799 | 12.400 | 0.01394 | 23 | 0.24201 | 7.0 | (3 2 3) | 37.119 | 18.560 | 0.02066 |
| 9 | 0.34191 | 100.0 | (4 0 1) | 26.039 | 13.020 | 0.01462 | 24 | 0.23260 | 22.0 | (4 0 3) | 38.679 | 19.340 | 0.02150 |
| 10 | 0.33057 | 97.0 | (2 4 0) | 26.949 | 13.475 | 0.01513 | 25 | 0.23260 | 22.0 | (0 4 3) | 38.679 | 19.340 | 0.02150 |
| 11 | 0.33057 | 97.0 | (4 2 0) | 26.949 | 13.475 | 0.01513 | 26 | 0.22182 | 15.0 | (2 4 3) | 40.639 | 20.319 | 0.02254 |
| 12 | 0.31038 | 11.0 | (4 2 1) | 28.739 | 14.370 | 0.01611 | 27 | 0.22182 | 15.0 | (4 2 3) | 40.639 | 20.319 | 0.02254 |
| 13 | 0.29617 | 7.0 | (4 3 0) | 30.149 | 15.075 | 0.01688 | 28 | 0.22057 | 15.0 | (3 5 2) | 40.879 | 20.439 | 0.02267 |
| 14 | 0.27769 | 26.0 | (0 2 3) | 32.209 | 16.105 | 0.01801 | 29 | 0.22057 | 15.0 | (5 3 2) | 40.879 | 20.439 | 0.02267 |
| 15 | 0.27769 | 26.0 | (2 0 3) | 32.209 | 16.105 | 0.01801 | 30 | 0.20711 | 8.0 | (2 6 2) | 43.669 | 21.834 | 0.02414 |

รูปที่ 1 ข้อมูล XRD ของ Aluminium Zinc Phosphate Ethylenediamine Hydrate (#PDF52-1507)



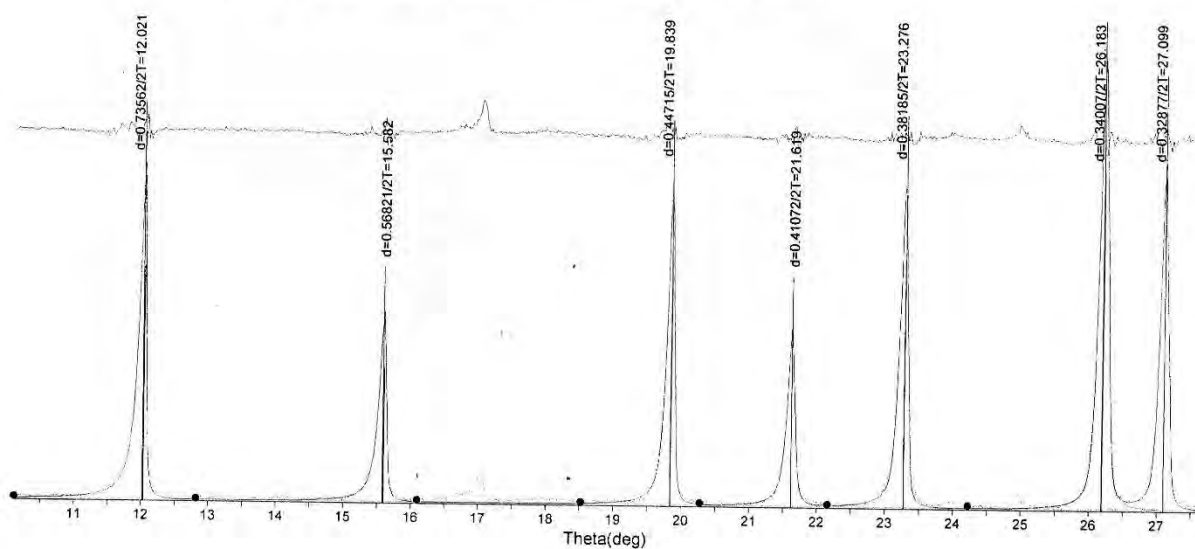
รูปที่ 2 ข้อมูล XRD ของ Zinc Phosphate (#PDF50-1370)

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [[Zn(PO₄)₂](en)2-170C-reflux.raw] won sample - MOF
 SCAN: 2.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1413, 10/12/15 11:34
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.038 | 0.73461 | 2 | 0 | 0 | 1.46922 | | |
| 15.597 | 0.56767 | 2 | 0 | 1 | 1.46922 | 1.46130 | 0.89436 |
| 19.846 | 0.44700 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89399 |
| 21.619 | 0.41072 | 1 | 3 | 1 | 1.46922 | 1.46130 | 0.89436 |
| 23.270 | 0.38194 | 2 | 0 | 2 | 1.46922 | 1.46135 | 0.89426 |
| 26.192 | 0.33995 | 4 | 0 | 1 | 1.46922 | 1.45966 | 0.89777 |

Average Lattice Constants = 1.46922 1.46091 0.89495



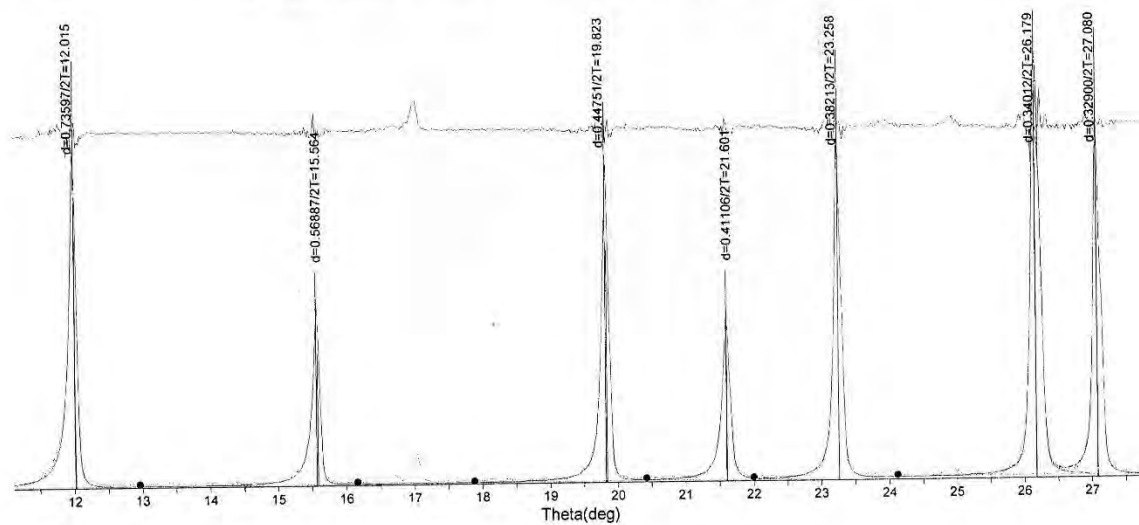
รูปที่ 3 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-W80.raw] 0126 Hap-Ox age 24h - MOF
 SCAN: 2.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1356, 02/03/16 10:28
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|-----------------------------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.022 | 0.73559 | 2 | 0 | 0 | 1.47118 | | |
| 15.587 | 0.56803 | 2 | 0 | 1 | 1.47118 | 1.46244 | 0.89404 |
| 19.840 | 0.44712 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89424 |
| 21.606 | 0.41095 | 1 | 3 | 1 | 1.47118 | 1.46244 | 0.89404 |
| 23.258 | 0.38213 | 2 | 0 | 2 | 1.47118 | 1.46226 | 0.89441 |
| 26.177 | 0.34015 | 4 | 0 | 1 | 1.47118 | 1.46231 | 0.89430 |
| Average Lattice Constants = | | | | | 1.47118 | 1.46236 | 0.89420 |



Mar 25, 2016 09:51a (MDI/JADE)

รูปที่ 4 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{PO}_4)_2$

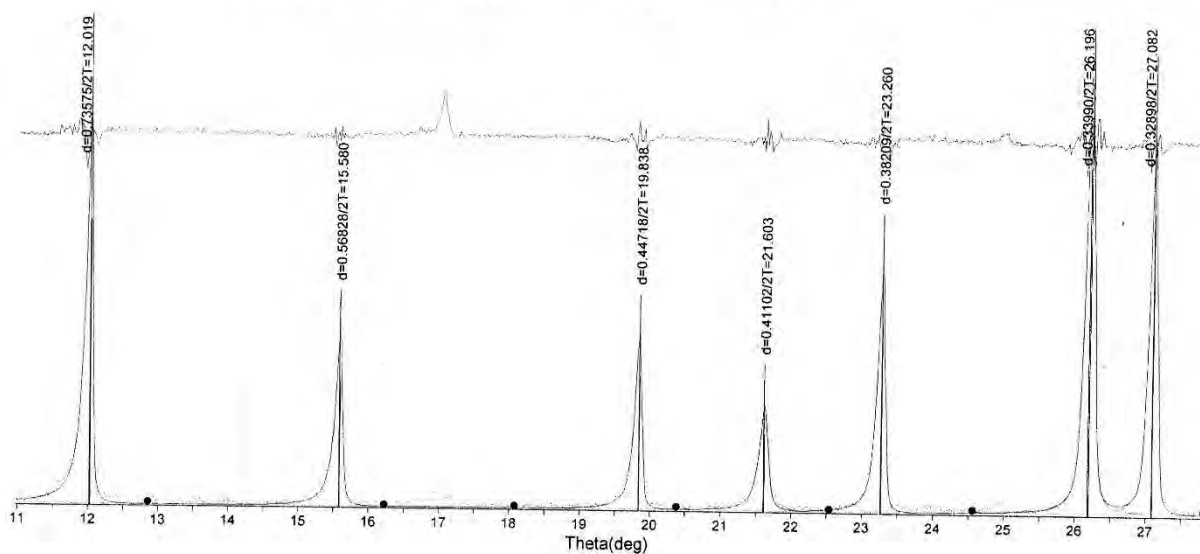
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.2.raw] Hap-DM-etha 2d 0502 - MOF
 SCAN: 2.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1150, 02/10/16 12:18
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.030 | 0.73508 | 2 | 0 | 0 | 1.47017 | | |
| 15.592 | 0.56786 | 2 | 0 | 1 | 1.47017 | 1.46159 | 0.89425 |
| 19.845 | 0.44702 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89404 |
| 21.616 | 0.41078 | 1 | 3 | 1 | 1.47017 | 1.46159 | 0.89425 |
| 23.271 | 0.38191 | 2 | 0 | 2 | 1.47017 | 1.46173 | 0.89395 |
| 26.181 | 0.34009 | 4 | 0 | 1 | 1.47017 | 1.46035 | 0.89681 |

Average Lattice Constants = 1.47017 1.46132 0.89466



รูปที่ 5 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$

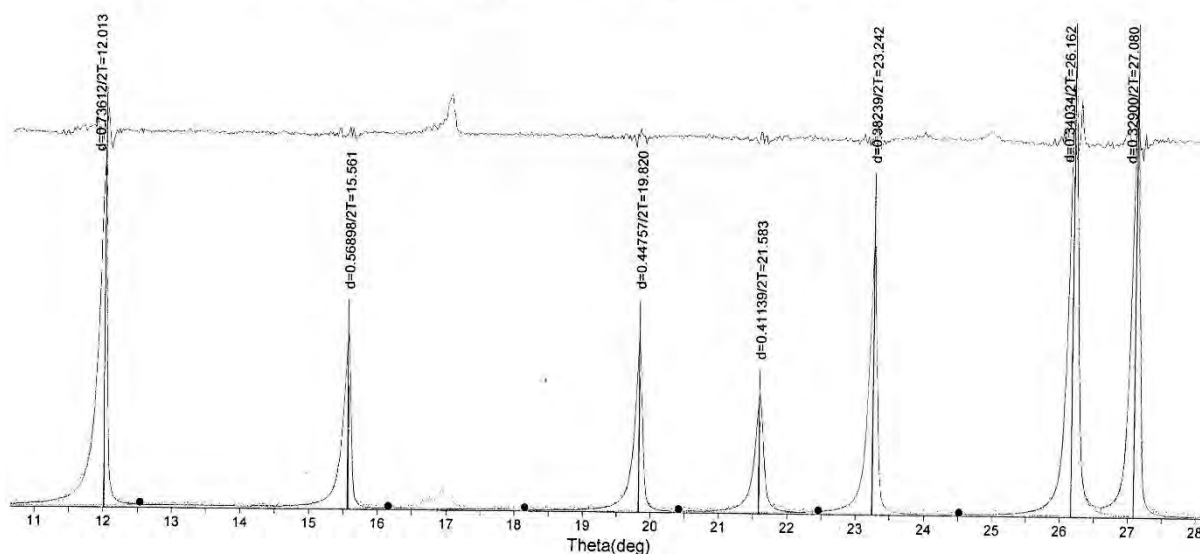
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.3.raw] 1602 Cd H-Fd - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1226, 03/02/16 16:31
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.014 | 0.73606 | 2 | 0 | 0 | 1.47211 | | |
| 15.576 | 0.56845 | 2 | 0 | 1 | 1.47211 | 1.46332 | 0.89483 |
| 19.828 | 0.44740 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89480 |
| 21.592 | 0.41123 | 1 | 3 | 1 | 1.47211 | 1.46332 | 0.89483 |
| 23.252 | 0.38223 | 2 | 0 | 2 | 1.47211 | 1.46347 | 0.89454 |
| 26.164 | 0.34031 | 4 | 0 | 1 | 1.47211 | 1.46385 | 0.89376 |

Average Lattice Constants = 1.47211 1.46349 0.89455



รูปที่ 6 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{PO}_4)_2$

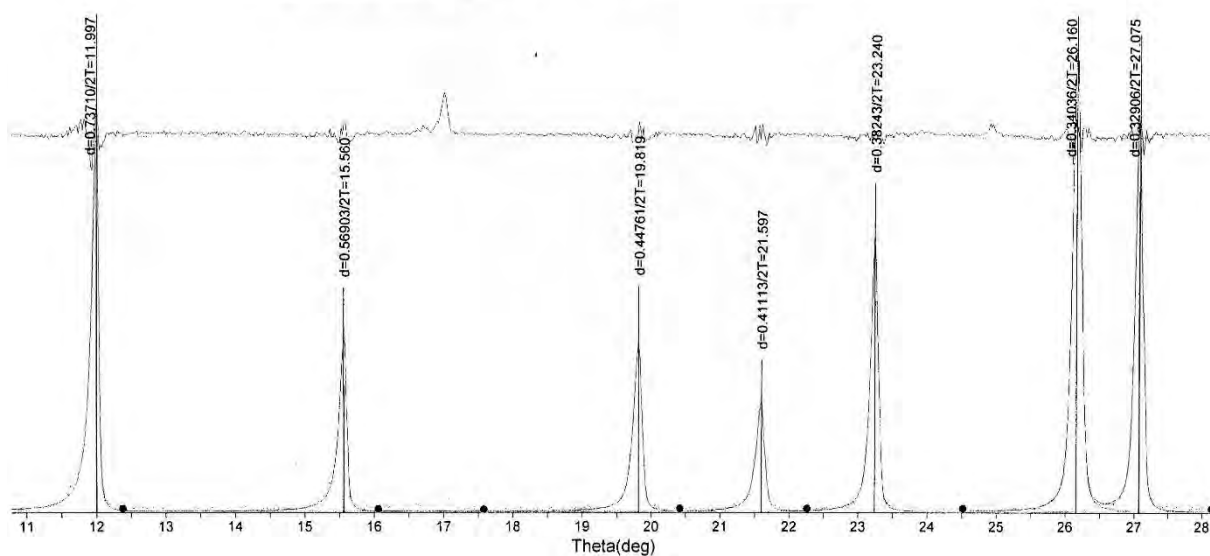
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.4.raw] 1602 Cd H-Fd - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=1084, 03/02/16 16:48
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.006 | 0.73653 | 2 | 0 | 0 | 1.47306 | | |
| 15.572 | 0.56860 | 2 | 0 | 1 | 1.47306 | 1.46290 | 0.89455 |
| 19.821 | 0.44755 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89511 |
| 21.597 | 0.41114 | 1 | 3 | 1 | 1.47306 | 1.46290 | 0.89455 |
| 23.244 | 0.38236 | 2 | 0 | 2 | 1.47306 | 1.46281 | 0.89474 |
| 26.158 | 0.34039 | 4 | 0 | 1 | 1.47306 | 1.46417 | 0.89195 |

Average Lattice Constants = 1.47306 1.46320 0.89418



รูปที่ 7 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$

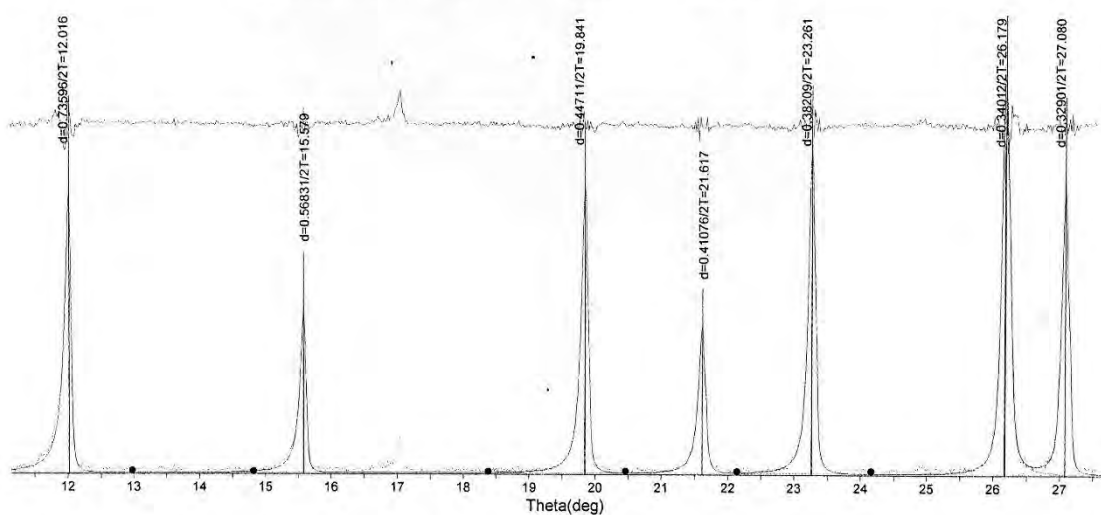
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.5.raw] 1602 Cd CoHap dry - MOF
 SCAN: 2.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=801, 03/09/16 10:31
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.021 | 0.73560 | 2 | 0 | 0 | 1.47120 | | |
| 15.589 | 0.56797 | 2 | 0 | 1 | 1.47120 | 1.46177 | 0.89378 |
| 19.850 | 0.44691 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89382 |
| 21.615 | 0.41080 | 1 | 3 | 1 | 1.47120 | 1.46177 | 0.89378 |
| 23.266 | 0.38200 | 2 | 0 | 2 | 1.47120 | 1.46166 | 0.89400 |
| 26.168 | 0.34026 | 4 | 0 | 1 | 1.47120 | 1.46059 | 0.89621 |

Average Lattice Constants = 1.47120 1.46145 0.89432



รูปที่ 8 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$

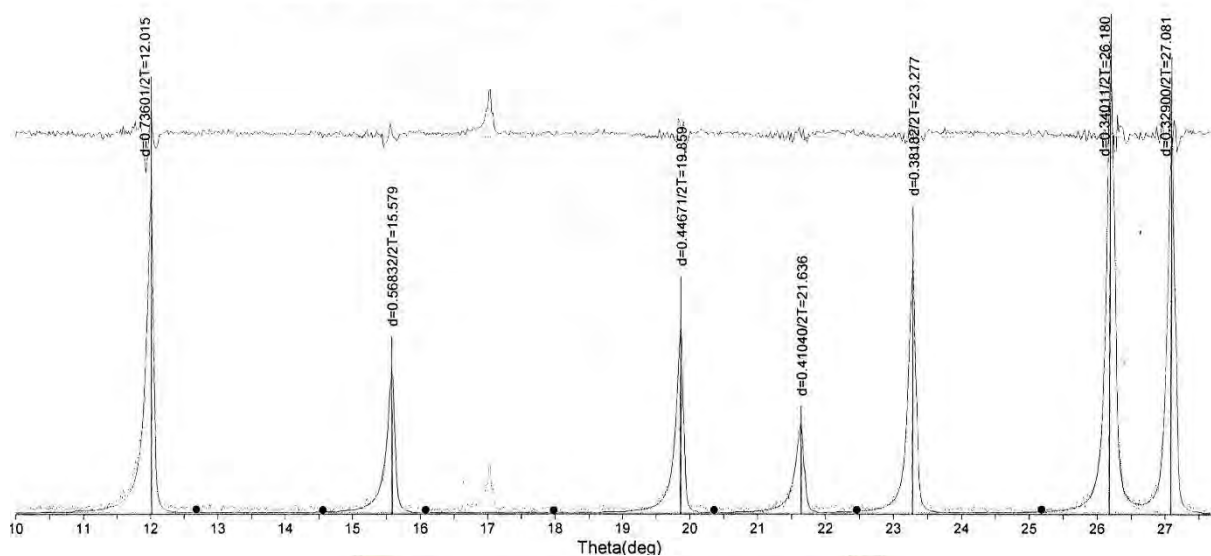
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.6.raw] 1602 Cd CoHap dry - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=780, 03/09/16 11:00
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.020 | 0.73568 | 2 | 0 | 0 | 1.47135 | | |
| 15.592 | 0.56787 | 2 | 0 | 1 | 1.47135 | 1.45921 | 0.89323 |
| 19.870 | 0.44645 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89291 |
| 21.645 | 0.41024 | 1 | 3 | 1 | 1.47135 | 1.45921 | 0.89323 |
| 23.281 | 0.38177 | 2 | 0 | 2 | 1.47135 | 1.45922 | 0.89322 |
| 26.174 | 0.34019 | 4 | 0 | 1 | 1.47135 | 1.45867 | 0.89435 |

Average Lattice Constants = 1.47135 1.45908 0.89339



รูปที่ 9 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}(\text{PO}_4)_2$

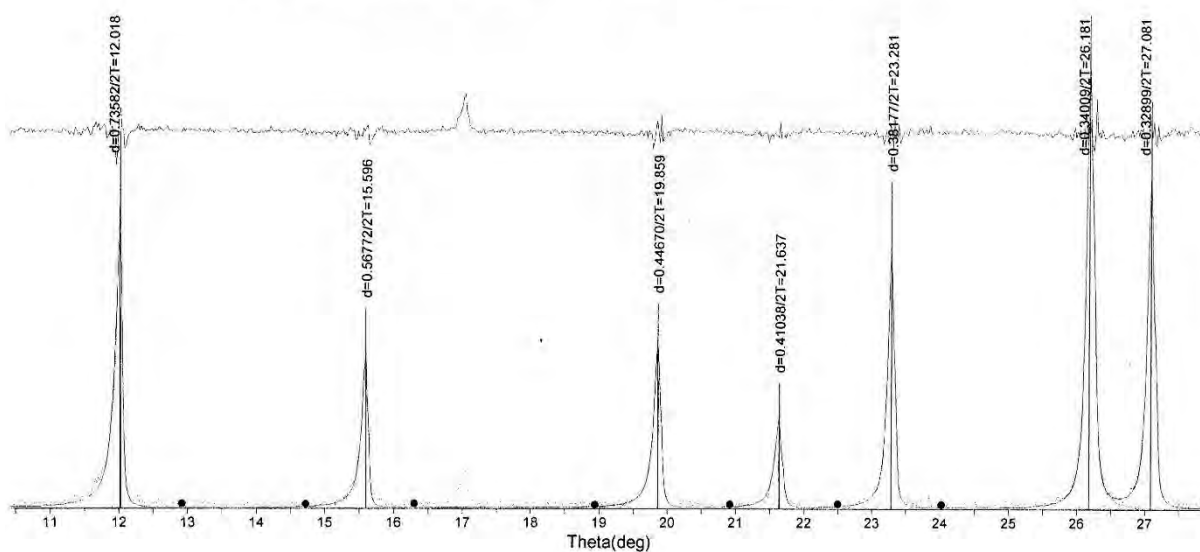
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.7.raw] 160311 Cd H-C 12-12 - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=770, 03/24/16 14:29
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.026 | 0.73530 | 2 | 0 | 0 | 1.47060 | | |
| 15.603 | 0.56746 | 2 | 0 | 1 | 1.47060 | 1.46036 | 0.89232 |
| 19.867 | 0.44653 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89305 |
| 21.638 | 0.41036 | 1 | 3 | 1 | 1.47060 | 1.46036 | 0.89232 |
| 23.285 | 0.38170 | 2 | 0 | 2 | 1.47060 | 1.45995 | 0.89317 |
| 26.180 | 0.34011 | 4 | 0 | 1 | 1.47060 | 1.45873 | 0.89569 |

Average Lattice Constants = 1.47060 1.45985 0.89331



รูปที่ 10 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}(\text{PO}_4)_2$

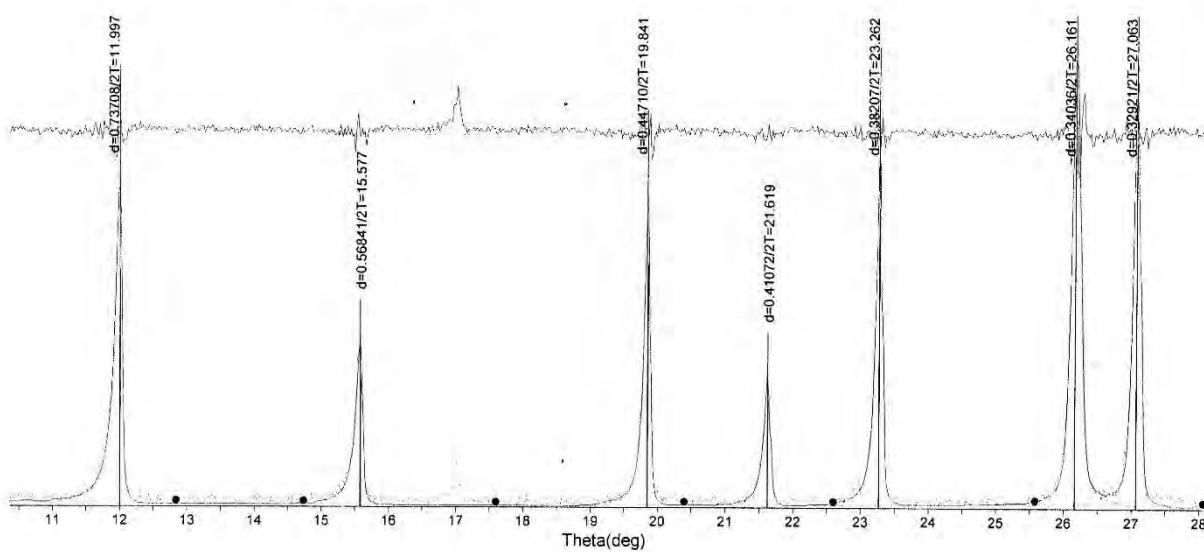
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.8.raw] MgAl-LDH_Cr_1per2-2 - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=497, 03/14/16 14:16
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.007 | 0.73649 | 2 | 0 | 0 | 1.47297 | | |
| 15.587 | 0.56804 | 2 | 0 | 1 | 1.47297 | 1.46100 | 0.89246 |
| 19.854 | 0.44682 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89365 |
| 21.628 | 0.41055 | 1 | 3 | 1 | 1.47297 | 1.46100 | 0.89246 |
| 23.273 | 0.38190 | 2 | 0 | 2 | 1.47297 | 1.46060 | 0.89327 |
| 26.156 | 0.34041 | 4 | 0 | 1 | 1.47297 | 1.46095 | 0.89256 |

Average Lattice Constants = 1.47297 1.46089 0.89288



รูปที่ 11 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}(\text{PO}_4)_2$

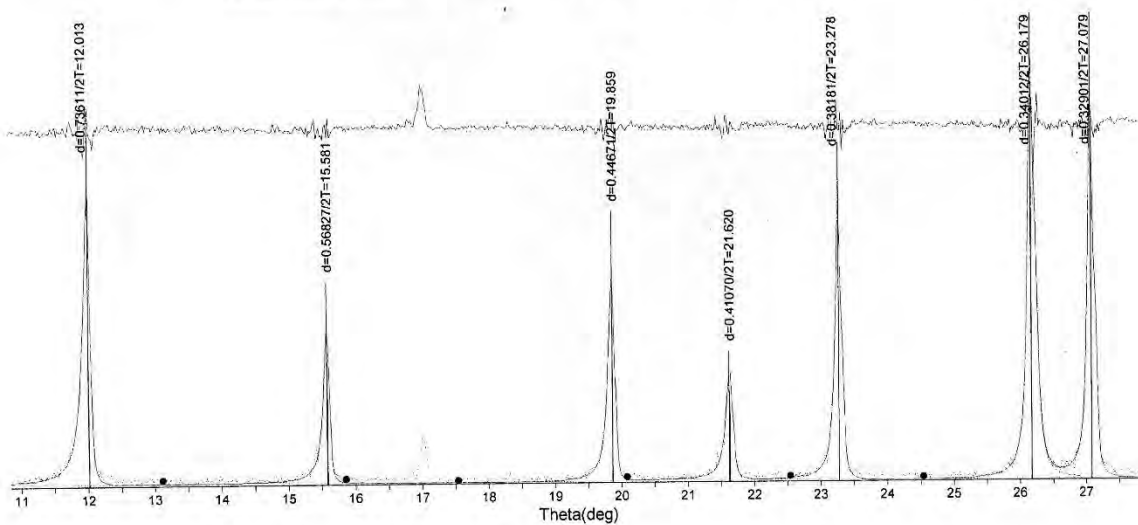
ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2(Zn,Co)(PO4)2-0.9.raw] 160311 Cd H-C 12-12 - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=601, 03/24/16 14:45
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|---------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.015 | 0.73598 | 2 | 0 | 0 | 1.47195 | | |
| 15.590 | 0.56794 | 2 | 0 | 1 | 1.47195 | 1.46056 | 0.89298 |
| 19.867 | 0.44653 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89306 |
| 21.631 | 0.41049 | 1 | 3 | 1 | 1.47195 | 1.46056 | 0.89298 |
| 23.278 | 0.38181 | 2 | 0 | 2 | 1.47195 | 1.46045 | 0.89321 |
| 26.172 | 0.34021 | 4 | 0 | 1 | 1.47195 | 1.46077 | 0.89254 |

Average Lattice Constants = 1.47195 1.46058 0.89295



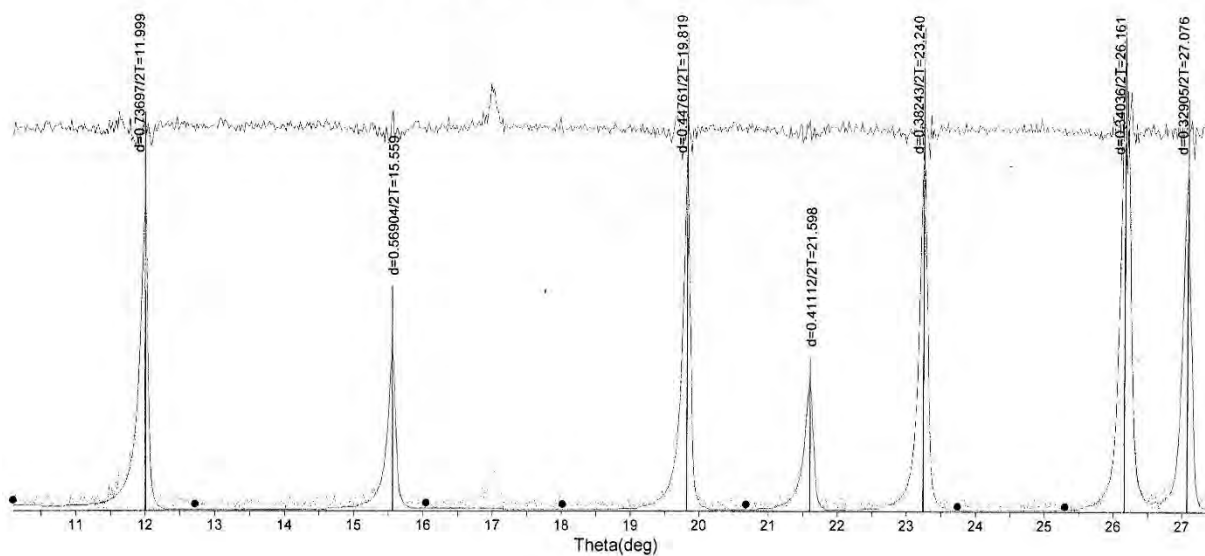
รูปที่ 12 การคำนวณ Lattice constants ของ $\text{en}_2\text{Zn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}(\text{PO}_4)_2$

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Calculate Lattice Constants from Peak Locations and Miller Indices

FILE: [en2Co(PO4)2 Re2.raw] en2Co(PO4)2 Re2 - MOF
 SCAN: 5.0/50.0/0.02/0.4(sec), Cu(40kV,30mA), I(max)=344, 04/07/16 11:27
 NOTE: [New Lattice Calculation] [Orthorhombic]

| 2-Theta | d(nm) | h | k | l | a-Axis | b-Axis | c-Axis |
|-----------------------------|---------|---|---|---|---------|---------|---------|
| 12.012 | 0.73616 | 2 | 0 | 0 | 1.47233 | | |
| 15.566 | 0.56879 | 2 | 0 | 1 | 1.47233 | 1.46145 | 0.89594 |
| 19.823 | 0.44751 | 0 | 0 | 2 | | | 0.89502 |
| 21.606 | 0.41097 | 1 | 3 | 1 | 1.47233 | 1.46145 | 0.89594 |
| 23.244 | 0.38236 | 2 | 0 | 2 | 1.47233 | 1.46196 | 0.89490 |
| 26.158 | 0.34038 | 4 | 0 | 1 | 1.47233 | 1.46220 | 0.89440 |
| Average Lattice Constants = | | | | | 1.47233 | 1.46177 | 0.89524 |



รูปที่ 13 การคำนวณ Lattice constants ของ en₂Co(PO₄)₂

ภาควิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย