



โครงการ การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	นาโนคอมโพสิตของเอ็มซีเอ็ม-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแม่เหล็กในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน Nanocomposite of MCM-48, iron oxide nanoparticle, copper nanoparticles and TiO_2 as a magnetic photocatalyst for epoxidation of alkene
ชื่อนิสิต	นางสาวจิรวดี สุวรรณจันทร์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2560

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นาโนคอมโพสิตของเอ็มซีเอ็ม-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก
ออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมได
ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแม่เหล็กในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน
ของสารประกอบอัลคีน

**Nanocomposite of MCM-48, iron oxide nanoparticle, copper
nanoparticles and TiO_2 as a magnetic photocatalyst for
epoxidation of alkene**

โดย

นางสาวจิรวดี สุวรรณจันทร์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

โครงการ นาโนคอมโพสิตของเอ็มซีเอ็ม-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแม่เหล็กในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

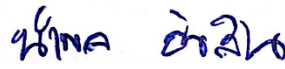
โดย นางสาวจิววดี สุวรรณจันทร์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

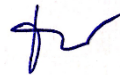
คณะกรรมการสอบโครงการ



..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร.วิภาค อนุตรศักดิ์)



..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน)



..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ธนธรณ์ ขอทวีวัฒนา)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

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

วันที่ เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2561

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ นาโนคอมโพสิตของเอ็มซีเอ็ม-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์
อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
เชิงแสงแม่เหล็กในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวจิรวดี สุวรรณจันทร์ เลขประจำตัว 5733177023

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง $\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ เพื่อใช้ในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน โดยเปรียบเทียบกับ $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ผ่านการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffractometer (XRD), เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), scanning electron microscopy (SEM) และ transmission electron microscopy (TEM) พบว่าคอมโพสิตที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาด 400 nm และแสดงปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก มีปริมาณ Cu และ Fe_3O_4 เท่ากับ 0.62% และ 1.28% โดยน้ำหนักตามลำดับ นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบปฏิกิริยาเชิงแสงของสไตรีน โดยใช้ *tert*-butyl hydroperoxide เป็นตัวออกซิแดนท์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ให้ %yield และ %conversion มีค่าใกล้เคียงกันทั้งในสภาวะที่ใช้แสงในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงอัลตราไวโอเล็ตในการกระตุ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ เป็นคอมโพสิตที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของสไตรีน โดยให้ %yield และ %conversion เท่ากับ 33 และ 100 ตามลำดับที่สภาวะแสงธรรมชาติ

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง, ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน, อัลคีน, สไตรีน

Project Title Nanocomposite of MCM-48, iron oxide nanoparticle, copper nanoparticles and TiO_2 as a magnetic photocatalyst for epoxidation of alkene

Student Name Miss Ajirawadee Suwanchan Student ID 5733177023

Advisor Name Numpon Insin, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2017

Abstract

Nanocomposites of MCM-48, iron oxide nanoparticle, copper nanoparticles and TiO_2 were synthesized for photocatalytic epoxidation of alkene in comparison with the composites with only copper nanoparticles or TiO_2 incorporated. The catalysts were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD), surface analysis, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The composited catalysts were in a spherical shape with a diameter of 400 nm, showed superparamagnetic character and comprised 0.62% by weight of Cu and 1.28% by weight of Fe_3O_4 . The catalysts were tested for photo-epoxidation of styrene using *tert*-butyl hydroperoxide as an oxidant. The Cu- TiO_2 - Fe_3O_4 @MCM-48 showed slightly different of %yield and %conversion under ambient light, visible light and UV light condition. The most active composited catalyst was Cu- Fe_3O_4 @MCM-48 showing high catalytic performance with 33% yield and 100% conversion under ambient light.

Keywords: photocatalyst, epoxidation, alkene, styrene

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและรายงานฉบับนี้จะไม่สามารสำเร็จจุลวงไปได้ด้วยดี หากไม่ได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ แนวทางการดำเนินวิจัยตลอดจน แก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ อีกทั้งสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆมาโดยตลอด

ขอขอบคุณพี่ๆ ในห้องปฏิบัติการ NI ทุกท่านที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆในการใช้ และการดูแลรักษาเครื่องมือ เอื้อเพื่ออุปกรณ์และสารเคมีที่จำเป็น ตลอดจนให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณความช่วยเหลือและกำลังใจจากครอบครัว รวมถึงเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ภาควิชาเคมี ผู้วิจัยระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่มีได้เอ่ยนามมา ณ ที่นี้



ผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
สารบัญตาราง	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ	2
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	7
1.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	8
2.2 สารเคมีและอุปกรณ์	8
2.2.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48	8
2.2.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48	8
2.2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48	8
2.2.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄	8
2.2.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄	8
2.2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄	9
2.2.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.3.1 สารเคมีใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.4 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.4.1 สารเคมีใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.4.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	9
2.2.5 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	10

2.2.5.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	10
2.2.5.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	10
2.3 การเตรียมนาโนคอมโพสิตของ MCM-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์	10
2.3.1 การสังเคราะห์ MCM-48	10
2.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์	10
2.3.3 การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของ MCM-48 และ เหล็กออกไซด์	11
2.3.4 การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของ MCM-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของ เหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์	11
2.4.การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	11
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	12
3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Cu NPs, MCM-48, Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @MCM-48 และ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	12
3.1.1 เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	12
3.1.2 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว	12
3.1.3 เทคนิค X-ray Diffraction (XRD)	14
3.1.4 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)	18
3.1.5 เทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)	20
3.1.6 เทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)	20
3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	22
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะจากการทดลอง	26
เอกสารอ้างอิง	27
ประวัติผู้วิจัย	30

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน	2
รูปที่ 1.2 แสดงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	2
รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ a) anatase b) rutile c) brookite	3
รูปที่ 1.4 แสดงการกระตุ้นเซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนท์บนพื้นผิวของอนุภาคโลหะ	4
รูปที่ 1.5 แสดง unit cell ของ magnetite	5
รูปที่ 1.6 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์	5
รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้างของ MCM-48	6
รูปที่ 1.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ mesoporous materials	6
รูปที่ 3.1 แสดง FT-IR spectra ของ MCM-48 ของ a) MCM-48 b) Fe ₃ O ₄ @MCM-48	12
รูปที่ 3.2 แสดง N ₂ adsorption-desorption isotherm ของ MCM-48	13
รูปที่ 3.3 แสดง N ₂ adsorption-desorption isotherm ของ Fe ₃ O ₄ @MCM-48	13
รูปที่ 3.4 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดง	14
รูปที่ 3.5 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงหลังจากสังเคราะห์ได้ 5 วัน	15
รูปที่ 3.6 แสดง XRD pattern ของ MCM-48	15
รูปที่ 3.7 แสดง XRD pattern ของ Fe ₃ O ₄ @MCM-48 ในช่วง 2-theta 1.5-8°	16
รูปที่ 3.8 แสดง XRD pattern ของเหล็กออกไซด์และเหล็กออกไซด์มาตรฐานที่มีโครงสร้างผลึกแบบ magnetite (PDF 29-0085)	16
รูปที่ 3.9 แสดง XRD pattern ของ Fe ₃ O ₄ @MCM-48 และเหล็กออกไซด์มาตรฐานที่มีโครงสร้างผลึกแบบ magnetite (PDF 29-0085) ในช่วง 2-theta 20-80	17
รูปที่ 3.10 แสดง XRD pattern ของ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48 ในช่วง 2-theta 1.5-8°	17
รูปที่ 3.11 แสดง XRD pattern ของ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48 ในช่วง 2-theta 20-70°	18
รูปที่ 3.12 แสดง EDS map ของ Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	19
รูปที่ 3.13 แสดง TEM image ของ MCM-48	20
รูปที่ 3.14 แสดง TEM image ของ Fe ₃ O ₄	21
รูปที่ 3.15 แสดงการกระจายตัวของ Fe ₃ O ₄	21
รูปที่ 3.16 แสดง TEM image ของ Fe ₃ O ₄ @MCM-48	22
รูปที่ 3.17 แสดง ¹ H-NMR ที่ได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	23

รูปที่ 3.18 แสดงกลไกที่คาดว่าเกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ styrene	24
รูปที่ 3.19 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ styrene	25
รูปที่ 3.20 แสดงผลการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้สนามแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที	25



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดง surface area และ pore diameter	13
ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ @MCM-48	19
ตารางที่ 3.3 แสดงผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ	23



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปฏิกิริยาอิมพอกซีเดชันเป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนเข้าไปที่สารประกอบอัลคีน ได้อิมพอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ [1] ซึ่งสารกลุ่มอิมพอกไซด์นี้ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีอินทรีย์ที่สำคัญทั้งในด้านวัสดุและเภสัชกรรม [2] เช่น การสังเคราะห์น้ำหอม, อิมพอกซีเรซิน, พลาสติกไซเซเซอร์, สารให้ความหวาน, น้ำยาฆ่าเชื้อ และอื่นๆ [3] ในอดีตได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีโลหะเป็นฐานในปฏิกิริยาอิมพอกซีเดชัน พบว่ามีราคาสูงและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นำกลับมาใช้ซ้ำทำได้ยาก [4] จึงได้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์แทน

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นสารกึ่งตัวนำที่เปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานเคมี ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เป็นที่นิยมได้แก่ สารประกอบออกไซด์ เช่น TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , WO_3 , V_2O_5 และอื่นๆ หรือสารประกอบซัลไฟด์ เช่น CdS , ZnS , WS_2 และอื่นๆ [5] โดย TiO_2 ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่แพร่หลาย เนื่องจากมีราคาถูก ไม่สลายตัวเมื่อโดนแสง แต่ TiO_2 มีข้อจำกัดในการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น จึงได้มีการศึกษาวิธีการปรับแต่งพื้นผิวด้วยโลหะ เพื่อสามารถกระตุ้น TiO_2 ด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น เพื่อให้ครอบคลุมพลังงานแสงอาทิตย์และเก็บเกี่ยวพลังงานแสงอาทิตย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไอออนของธาตุโลหะช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนในโครงสร้าง TiO_2 ทั้งยังเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น [6] ดังเช่นงานวิจัยของ Awazu และคณะ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมโพสิตคลัสเตอร์ของแกนทองคำและเปลือก TiO_2 พบว่าปรากฏการณ์ Localized Surface Plasmon Resonance ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองคำช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 [7]

เพื่อลดการใช้โลหะมีตระกูลที่มีราคาสูง ได้มีการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยอนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะหมู่ IB ในปฏิกิริยาเชิงแสงอิมพอกซีเดชัน พบว่าทองแดงเป็นโลหะที่น่าสนใจเนื่องจากมีราคาต่ำ และให้ร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์สูงสุด [8] นอกจากนี้อนุภาคระดับนาโนเมตรของโลหะทองแดงยังสามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่ตามองเห็น [9] และสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดังเช่นงานวิจัยของ Huang Y. และคณะ ได้สังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงบนวัสดุรองรับ TiN พบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอิมพอกซีเดชันของสารประกอบอัลคีนได้ [10]

ซิลิกาที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิธพันธ์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความแข็งแรง ทนต่อสภาพกรด และอุณหภูมิสูง โดยมักจะถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา [11] Shaban M. และคณะได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ Ni_2O_3 บนวัสดุรองรับ MCM-48 ในการกำจัดสีย้อมคองโกเรด พบว่า MCM-48 มีบทบาทในการเพิ่มความสามารถในการดูดซับของ Ni_2O_3 [12] นอกจากนี้ อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์เมื่อบรรจุลงในวัสดุรองรับซิลิกาที่มีรูพรุน MCM-48

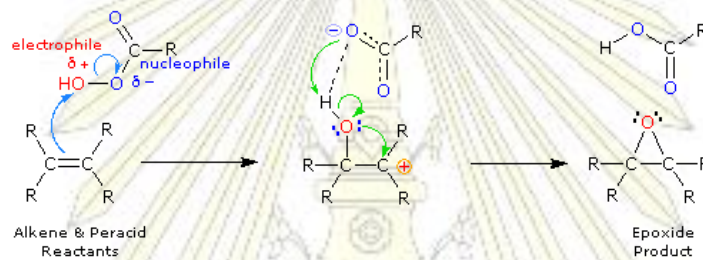
พบว่าทำให้เกิดสมบัติ superparamagnetic [13] ทำให้สามารถแยกอนุภาคได้ง่าย โดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก

ผู้วิจัยจึงมีความคิดที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของอัลคีนให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์ไปรวมกับ MCM-48 ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปรากฏการณ์ superparamagnetic ทำให้สามารถแยกออกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาได้โดยง่าย และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถกระตุ้นด้วยแสงที่ตามองเห็นได้

1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ

ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

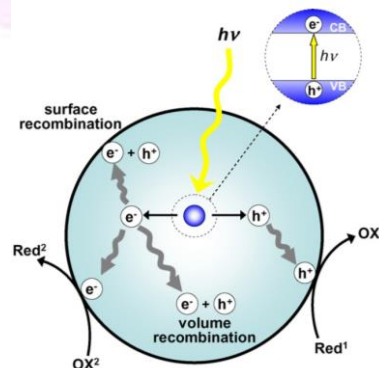
ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันคือ ปฏิกิริยาที่เติมออกซิเจนอะตอมเข้าไปที่พันธะคู่ของสารประกอบอัลคีน ได้อ็อกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยใช้ peroxyacid เป็นรีเอเจนต์ ซึ่งทั่วไปมักใช้ meta-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน [1]

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis)

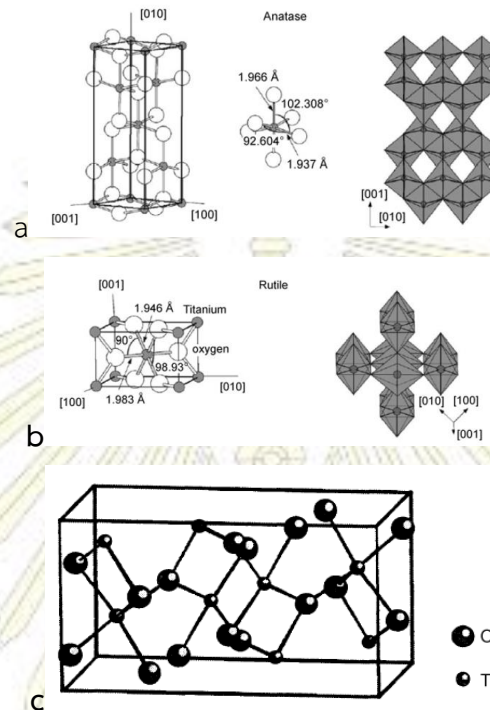
การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงคือ กระบวนการที่ใช้แสงในการกระตุ้นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นดังนี้ เมื่อให้พลังงานกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ ที่วาเลนซ์แบนด์มีโฮลเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ ที่คอนดักชันแบนด์ จะมีอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังรูปที่ 1.2 หากอิเล็กตรอนรวมกับโฮลจะเกิดรีคอมบิเนชันหรือการสูญเสียอิเล็กตรอนกับโฮลจนไม่เกิดปฏิกิริยา [14]



รูปที่ 1.2 แสดงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [14]

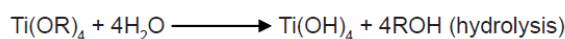
ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N มีรูปผลึกที่สำคัญ 3 รูป คือ anatase, rutile และ brookite โดย anatase และ rutile มีโครงสร้างแบบ tetragonal ส่วน brookite มีโครงสร้างแบบ orthorhombic ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า band gap เท่ากับ 3.20, 3.02 และ 2.96 eV สำหรับรูปผลึก anatase, rutile และ brookite ตามลำดับ [6]

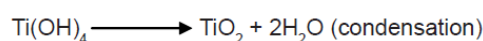


รูปที่ 1.3 แสดงโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ a) anatase b) rutile c) brookite [6]

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเทคนิค sol-gel เป็นปฏิกิริยา polymerization ของสารอนินทรีย์ ประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน คือ hydrolysis, polycondensation, drying และ thermal decomposition โดย hydrolysis คือการเติมน้ำ หรือแอลกอฮอล์ เพื่อ hydrolyzed ให้ได้สารตั้งต้น โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



หลังจากนั้นเกิดปฏิกิริยา condensation โดยเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อย่อยสลายสารตั้งต้นอินทรีย์ออก ขนาดของอนุภาคขึ้นอยู่กับองค์ประกอบในสารละลาย ค่า pH และอุณหภูมิ โดยข้อดีของการใช้วิธี sol-gel คือสามารถทำได้ที่สภาวะอุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน ทำเป็นวัสดุที่มีหลายองค์ประกอบได้ง่าย และสามารถควบคุมขนาด รูปร่าง

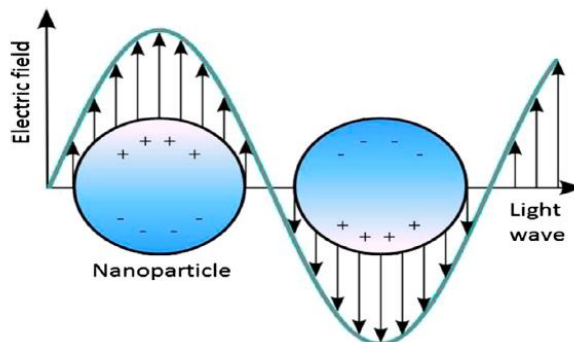
และการกระจายตัวของอนุภาคได้ [6] ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยเลือกเลือกใช้ sol-gel technique ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อนุภาคระดับนาโนเมตร

อนุภาคระดับนาโนเมตรคือ อนุภาคที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 1-100 nm โดยสมบัติของอนุภาคระดับนาโนเมตรจะแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ เช่นสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติทางแสง [15]

เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance)

เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface Plasmon Resonance) คือปรากฏการณ์ที่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามากระทบโลหะทำให้เกิดการสั่นรวม เมื่อความยาวคลื่นในการสั่นของโลหะตรงกับความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิดอันตรกิริยาได้สองแบบคือ ตกกระทบแล้วสะท้อนกลับด้วยความยาวคลื่นเดิมทุกทิศทาง เรียกว่าการกระเจิง หรือดูดกลืนแล้วถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานการสั่นเรียกว่าการดูดกลืน ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับรูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโน [15]



รูปที่ 1.4 แสดงการกระตุ้นเซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์บนพื้นผิวของอนุภาคโลหะ [15]

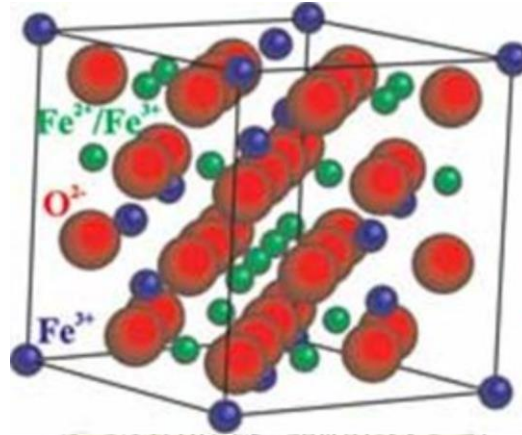
เหล็กออกไซด์

เหล็กออกไซด์เป็นสารเคมีที่ประกอบไปด้วยอะตอมของเหล็ก และออกซิเจน ซึ่งเหล็กออกไซด์พบได้ 3 เฟส คือ magnetite, hematite และ maghemite โดย hematite จะแสดงสมบัติ antiferromagnetic property ขณะที่ เฟส magnetite และ maghemite จะแสดงสมบัติ ferromagnetic property [16]

สมบัติ ferromagnetic property คือ สภาพสถานะแม่เหล็กที่เกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามแม่เหล็กภายนอก สามารถทำให้คงอยู่ได้แม้ไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก

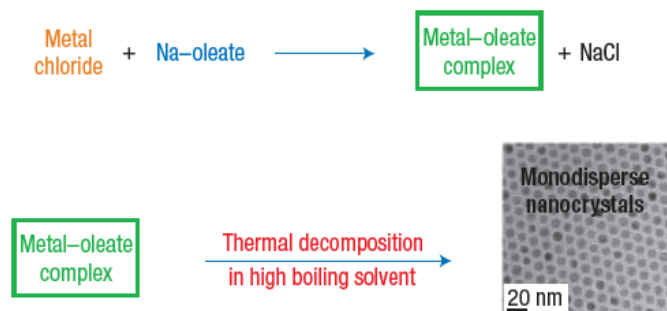
Magnetite เป็นเฟสหนึ่งของเหล็กออกไซด์ ที่มีสมบัติ ferromagnetic property โดยโครงสร้างจะเป็น inverse spinel มีสูตรโครงสร้างเป็น $Y[XY]O_4$ โดย X และ Y คือ ferrous และ ferric ตามลำดับ ซึ่ง ferrous จะอยู่ใน octahedral hole ส่วน ferric จะอยู่ที่ทั้ง octahedral hole และ tetrahedral hole โครงสร้างของ unit cell เป็นแบบ face-centered cubic มีความยาวของ unit cell เป็น 0.8396 nm

มีความหนาแน่น 5.18 g/cm^3 จุดหลอมเหลว 1590°C จุดเดือด 2623°C ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เฟส magnetite ในการสังเคราะห์นาโนคอมโพสิต เนื่องจากมีสภาพความเป็นแม่เหล็กสูง ความเป็นพิษต่ำ [16]



รูปที่ 1.5 แสดง unit cell ของ magnetite [17]

อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ สามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิค thermal decomposition นำ iron-oleate 3.6 กรัม และ oleic acid 0.57 กรัม ใส่ลงใน 1-octadecane 20 กรัม ให้ความร้อนสารผสมที่อุณหภูมิ 320°C ในอัตรา 3.3°C/min เป็นเวลา 30 นาที โดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำสารที่ได้ไปละลายไปตกตะกอนใน ethanol แล้วแยกด้วยเครื่องโดยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 4000 rpm เป็นเวลา 10 นาที เก็บสารที่ได้ใน cyclohexane [18] โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการในรูปที่ 1.6

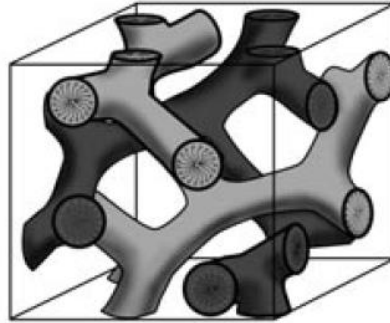


รูปที่ 1.6 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ [18]

Mesoporous materials

Mesoporous materials เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $2\text{-}50 \text{ nm}$ มีพื้นผิวสูงและพื้นผิวสามารถดัดแปรได้ด้วย functionalization, การกระจายตัวของรูพรุนสม่ำเสมอ และจลศาสตร์การดูดซับที่เร็ว Mesoporous materials นำมาใช้ประโยชน์หลากหลาย เช่น การแลกเปลี่ยนไอออน ระบบนำส่งยา ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวดูดซับ ในปี 1992 วัสดุที่มีรูพรุนจากซิลิกาได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรก เรียกว่า M41S โดยนักวิจัย Mobil วัสดุที่มีรูพรุน M41S ถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ โครงสร้างที่เป็น hexagonal, cubic และ lamellar [19]

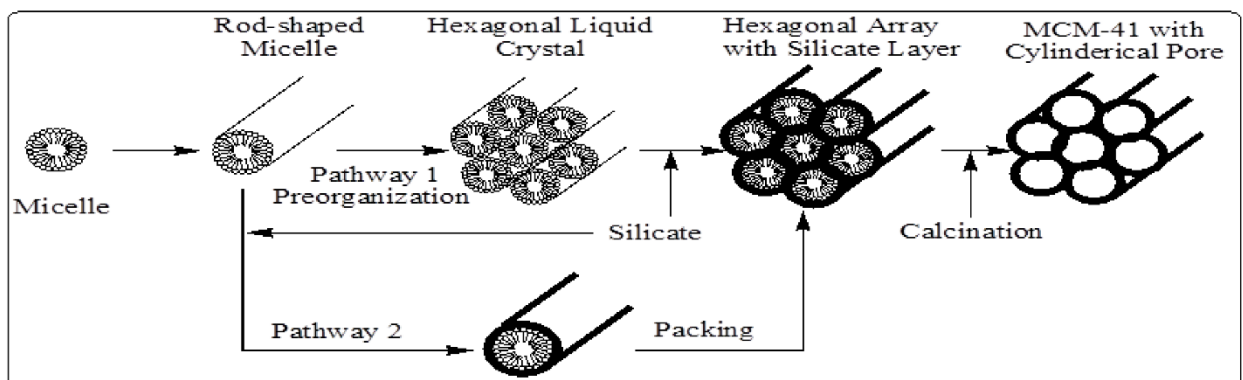
MCM-48 เป็นวัสดุที่มีรูพรุนจากซิลิกา มีโครงสร้างแบบ cubic ดังรูปที่ 1.7 มีพื้นที่ผิวสูง เสถียรต่อความร้อน พื้นผิวสามารถดัดแปรหรือใส่ธาตุทรานซิชันลงไป จึงสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับได้ [19]



รูปที่ 1.7 แสดงโครงสร้างของ MCM-48 [18]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ mesoporous materials แบ่งออกเป็น 2 กลไก คือ

1. Liquid crystal templating mechanism คือการที่ surfactant จับกันเป็น micelle ซึ่งลักษณะของ mesoporous ที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับ การจับกันของ surfactant
2. Cooperative formation mechanism เมื่อใส่ silica source ลงไปในสารละลาย ทำให้เกิดการจัดรูปแบบของ mesopore โดย silica ไปจับส่วนที่มีหัวของ micelle เมื่อนำสารที่ได้ไปทำการเผา surfactant จะสลายตัวไป ทำให้เหลือโครงสร้างของ silica ที่มีลักษณะเป็นรูพรุน [20] ดังรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ mesoporous materials [20]

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคอมโพสิตของเอ็มซีเอ็ม-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก ออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีความเป็นแม่เหล็ก สำหรับปฏิกิริยาเชิงแสงอีพอกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน

1.4 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอีพอกซิเดชันหลากหลายวิธี คือ

Ohno T. และคณะได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เพื่อใช้ในปฏิกิริยา epoxidation ของ olefins ภายใต้สภาวะใช้แสง พบว่า linear alkyl olefins ถูกออกซิไดส์เป็นอีพอกไซด์ โดยใช้โมเลกุลของออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์ ซึ่งชนิดของ TiO_2 มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับสารตั้งต้น 1-hexene ให้ 1,2-epoxyhexane เป็นผลิตภัณฑ์ โดยมี yield เท่ากับ 79% และ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ linear olefins มีค่ามากกว่าในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ของ arylated olefins [21]

Nguyen V.-H. และคณะได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Au บนวัสดุรองรับ titanium silicate สำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ propylene พบว่า Au/TS-1 ไม่เพียงแต่เพิ่ม selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ยังเพิ่ม conversion ของ C_3H_6 [22]

Chan H.-Y. และคณะได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา V-Ti/MCM-41 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาเชิงแสงอีพอกซิเดชันของ cyclohexene โดยใช้ tert-butyl hydroperoxide เป็นตัวออกซิแดนซ์ ภายใต้สภาวะแสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่า การบรรจุโลหะ V และ Ti ในปริมาณน้อยๆบนวัสดุรองรับ MCM-48 มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ cyclohexene โดย V และ Ti มีบทบาทในการกระตุ้น tert-butyl hydroperoxide [23]

Huang Y. และคณะ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงบนวัสดุรองรับ TiN โดยใช้โมเลกุลออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนซ์ พบว่าสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอีพอกซิเดชันของสารประกอบอัลคีนที่สภาวะแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ [10]

จากงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของสารประกอบอัลคีนมีหลายชนิด และเกิดด้วยกลไกที่ต่างกัน นอกจากนี้การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถแยกออกได้ง่ายนั้นยังมีการศึกษาไม่มากนัก งานวิจัยนี้จึงสนใจการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นโดยการรวมวัสดุที่มีประสิทธิภาพแต่ละชนิดเข้าด้วยกัน ได้แก่ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดง และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และสามารถแยกออกได้ง่ายโดยอาศัยปรากฏการณ์ superparamagnetic ของเหล็กออกไซด์

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องซิงติจิตอล
2. อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ
3. เครื่องปั่นเหวี่ยง
4. เต้าเผาสาร
5. เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน
6. เครื่องกวนสารละลาย
7. เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก
8. เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) รุ่น Impact 410 (Nicolet)
9. เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว รุ่น BELSORP-mini (BEL Japan)
10. เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น DMAX2200/Ultima+ (Rigaku)
11. เครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectroscope (ICP-OES) รุ่น iCAP 6000 SERIES
12. เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) รุ่น JSM-54 10LV (JOEL)
13. เครื่อง Transmission electron microscope (TEM) รุ่น JEM-2100 (JOEL)

2.2 สารเคมีและอุปกรณ์

2.2.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48

2.2.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48

1. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)
2. Sodium hydroxide (NaOH)
3. Tetraethoxysilane (TEOS)

2.2.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ MCM-48

1. บีกเกอร์
2. ขวดก้นกลม 2 คอ
3. ขวดเทฟลอน
4. ชุดกรองสุญญากาศ
5. กระดาษกรอง
6. ยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์

2.2.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄

2.2.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄

1. Sodium hydroxide (NaOH)
2. Iron(III) chloride (FeCl₃)
3. Ethanol (C₂H₅OH)
4. Hexane (C₆H₁₄)
5. Oleic acid (C₁₈H₃₄O₂)
6. 1-Octadecane (CH₃(CH₂)₁₆CH₃)
7. Cyclohexane (C₆H₁₂)

2.2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄

1. ขวดก้นกลม 3 คอ
2. ชุดรีฟลิกซ์
3. หลอดหยด
4. ปีกเกอร์
5. หลอดปั่นเหวี่ยงพลาสติก
6. แท่งแม่เหล็ก

2.2.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄@MCM-48

2.2.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄@MCM-48

1. MCM-48 ที่ได้จากข้อ 2.2.1
2. Fe₃O₄ ที่ได้จาก 2.2.2
3. Cyclohexane

2.2.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Fe₃O₄@MCM-48

1. ขวดก้นกลม
2. แท่งแม่เหล็ก

2.2.4. สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

2.2.4.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

1. Fe₃O₄@MCM-48 ที่ได้จาก 2.2.3
2. Titanium butoxide (Ti(OBu)₄)
3. Ethanol (C₂H₅OH)
4. tri-Sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)
5. Copper(II) sulfate pentahydrate (CuSO₄·5H₂O)
6. Hydrazine monohydrate (N₂H₄·H₂O)

2.2.4.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

1. ขวดรูปชมพู

2. แท่งแม่เหล็ก
3. หลอดปิ่นเหยียงพลาสติก
4. ถ้วยเซรามิค

2.2.5 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

2.2.5.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

1. Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48
2. Anhydrous toluene (C₇H₈)
3. Anhydrous *tert*-Butyl hydroperoxide (C₄H₁₀O₂)
4. Styrene (C₈H₈)
5. Acetonitrile (CH₃CN)

2.2.5.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

1. ขวดแก้ว
2. แท่งแม่เหล็ก

2.3 การเตรียมนาโนคอมโพสิตของ MCM-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์

2.3.1 การสังเคราะห์ MCM-48

เตรียม TEOS, CTAB, NaOH และ น้ำ DI ในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1: 0.48: 0.48: 55 ตามลำดับ ใส่ CTAB ลงในขวดก้นกลม 2 คอ แล้วตามด้วยน้ำ DI แล้วนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายที่ความเร็ว 600 rpm จากนั้นเติมสารละลาย NaOH หลังจากกวนเป็นเวลา 15 นาที เติม TEOS ทีละหยด กวนทิ้งไว้และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40-50 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใส่สารที่ได้ลงในขวดเทฟลอน นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 90 °C ทิ้งไว้เป็นเวลา 4 วัน นำสารที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งค่า pH ของน้ำล้าง เท่ากับค่า pH ของน้ำ DI ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง [24]

2.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์

ในการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์จะต้องใช้ iron-oleate เป็นตัวตั้งต้นซึ่งเตรียมได้โดย ละลาย NaOH 0.96 กรัม ในน้ำ DI ปริมาตร 10 mL ละลาย FeCl₃ 1.29 กรัม ในน้ำ DI ปริมาตร 10 mL เตรียมสารละลายผสมของ Ethanol, น้ำ DI และ Hexane ในปริมาตร 16,12 และ 28 mL ตามลำดับ ใส่สารละลาย NaOH, FeCl₃ และสารละลายผสมลงในขวดก้นกลม 2 คอ ขนาด 250 mL ใส่ oleic acid 6.764 กรัม นำไป รีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาสกัดด้วยน้ำ DI ปริมาตร 6 mL จำนวน 3 ครั้ง เก็บสารชั้นอินทรีย์นำไประเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน จะได้ iron-oleate ที่มีลักษณะข้นเหนียวสีน้ำตาล

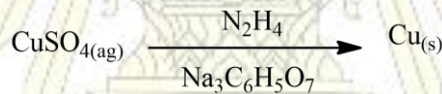
2.3.3 การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของ MCM-48 และ เหล็กออกไซด์

นำเหล็กออกไซด์ปริมาตร 0.5 mL ละลายใน hexane ปริมาตร 5 mL จากนั้นใส่ MCM-48 1 กรัม กวนที่ความเร็ว 600 rpm เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปประเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้แห้ง [13]

2.3.4 การสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตของ MCM-48 อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงและไทเทเนียมไดออกไซด์

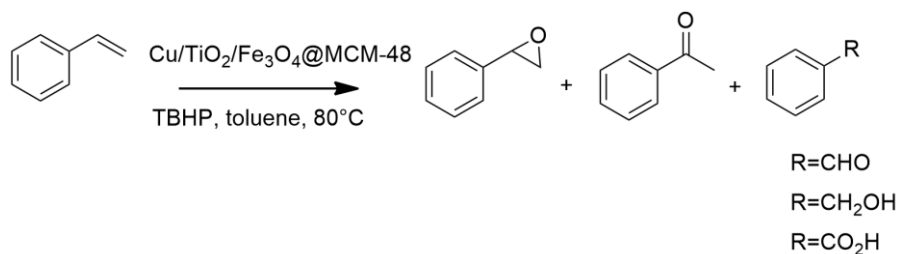
นำ $\text{Fe}_3\text{O}_4@MCM-48$ 250 mg มากระจายตัวใน ethanol ปริมาตร 250 mL ในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 250 mL ปิดด้วย rubber septum ค่อยๆหยด titanium butoxide ปริมาตร 1 mL กวนที่ความเร็วเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วย ethanol 3 ครั้ง และตามด้วยสารละลาย 1 H_2O : 1 ethanol 1 ครั้ง ทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [25]

ละลาย $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.1755 กรัม และ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำ DI ปริมาตร 10 mL และ 5 mL ตามลำดับ ใส่ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@MCM-48$ 0.5 กรัม ลงในสารละลาย $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ จากนั้นเติมสารละลาย CuSO_4 กวนที่ความเร็วเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติม hydrazine ปริมาตร 125 μL กวนที่ความเร็วเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาล้างด้วย 1 H_2O : 1 ethanol 1 ครั้ง นำไปอบที่สภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@MCM-48$ เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ในสภาวะสุญญากาศ [26] โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ



2.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@MCM-48$ 20 mg มาใส่ในตัวทำละลาย toluene ปริมาตร 2 mL จากนั้นเติม anhydrous *tert*-butyl hydroperoxide ปริมาตร 200 μL กวนที่ความเร็วเป็นเวลา 15 นาที ใส่ styrene ปริมาตร 100 μL ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เติม acetonitrile ปริมาตร 45.6 μL เพื่อเป็น internal standard โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ [27]



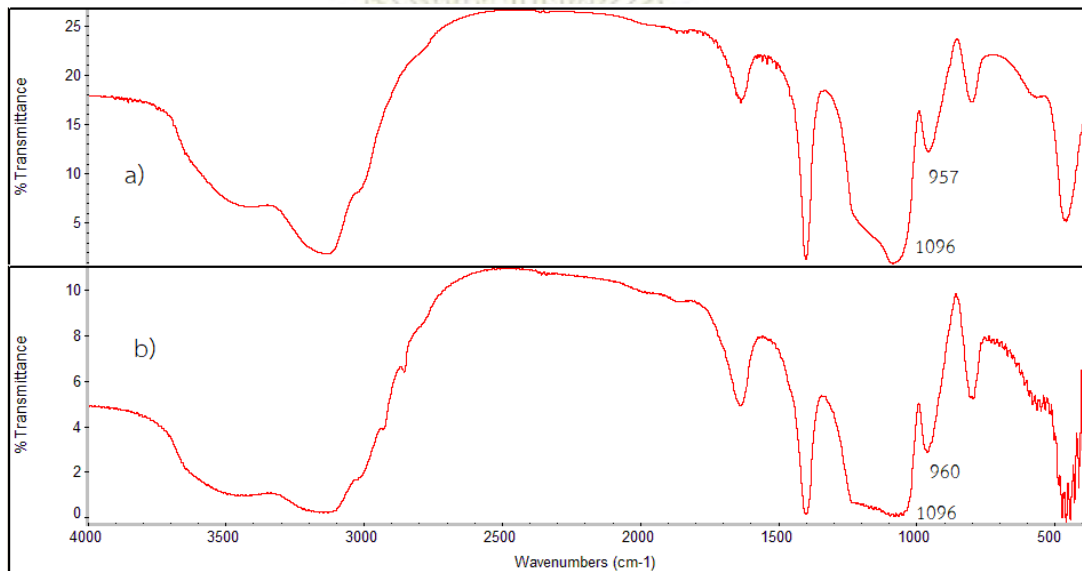
บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Cu NPs, MCM-48, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48 และ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48

3.1.1 เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

จากการสังเคราะห์ MCM-48 ในขั้นตอนที่ 2.3.1 และ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48 ในขั้นตอนที่ 2.3.3 มาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องมือ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารได้ผลดังรูปที่ 3.1

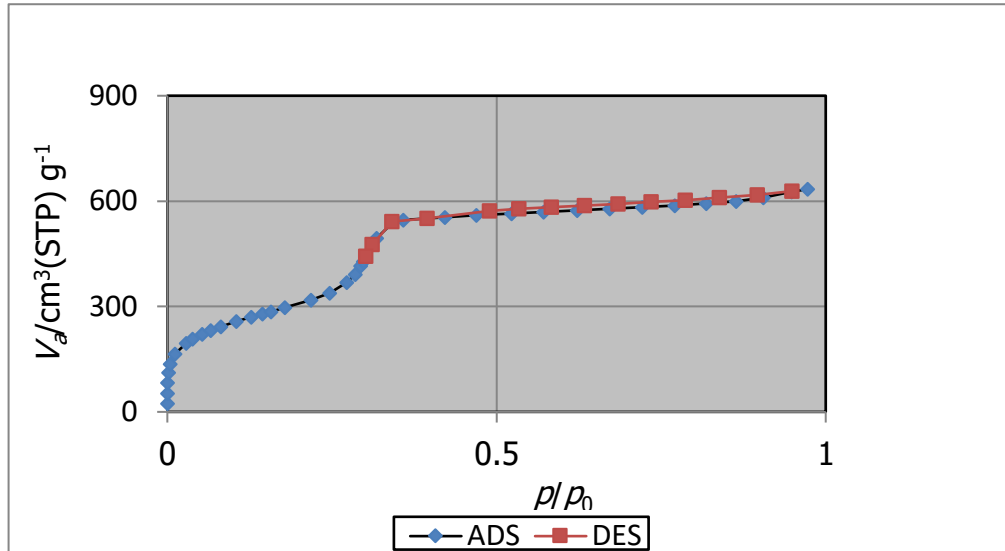


รูปที่ 3.1 แสดง FT-IR spectra ของ MCM-48 ของ a) MCM-48 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48

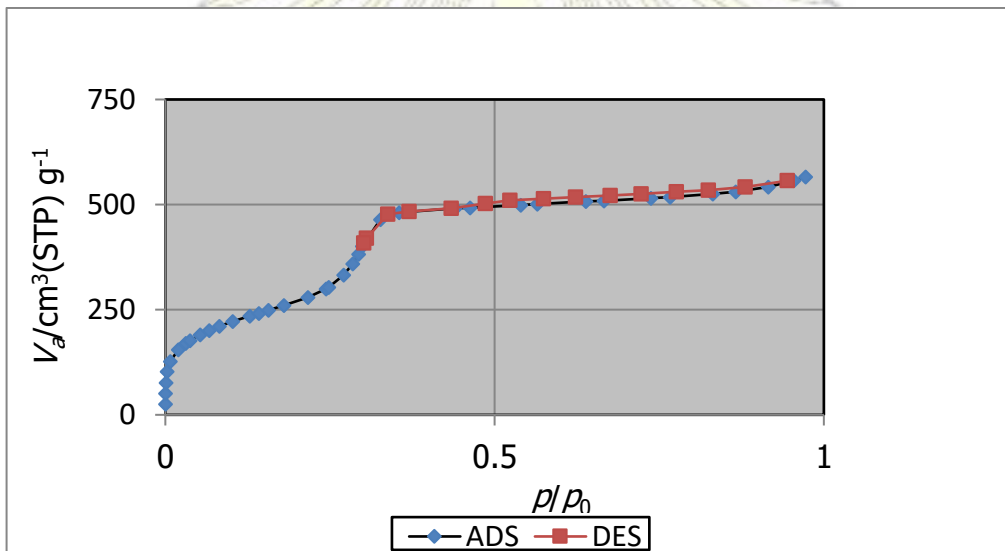
จาก FT-IR spectra ของ MCM-48 จะเห็นได้ว่า มีพีกกว้างในช่วง 3400 ถึง 3200 cm^{-1} ซึ่งเป็น O-H stretching บนพื้นผิวของ silanol group พีกที่ 1096 เป็น Si-O-Si stretching พีกที่ 957 cm^{-1} เป็นของ Si-O stretching [28] และใน FT-IR spectra ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48 ยังคงให้พีกเหมือนใน FT-IR spectra ของ MCM-48 นั่นคือการบรรจุ Fe_3O_4 ลงไปในวัสดุรองรับ MCM-48 ไม่ได้ส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของ MCM-48

3.1.2 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว

จากการสังเคราะห์ MCM-48 ในขั้นตอนที่ 2.3.1 และ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MCM-48 ในขั้นตอนที่ 2.3.3 มาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว เพื่อหาชนิดของรูพรุน พื้นที่ผิวของสาร และขนาดรูพรุน



รูปที่ 3.2 แสดง N₂ adsorption-desorption isotherm ของ MCM-48



รูปที่ 3.3 แสดง N₂ adsorption-desorption isotherm ของ Fe₃O₄@MCM-48

ตารางที่ 3.1 แสดง surface area และ pore diameter

Materials	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
MCM-48	1112	2.43
Fe ₃ O ₄ @MCM-48	970	2.43

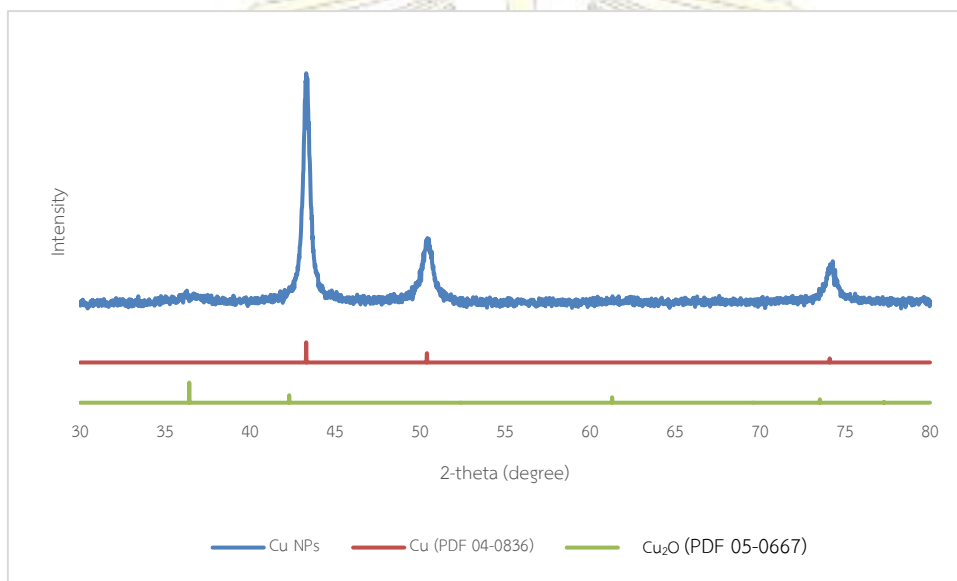
จากรูป N₂ adsorption-desorption isotherm ของ MCM-48 และ Fe₃O₄@MCM-48 ในรูปที่ 3.2 และ รูปที่ 3.3 จะเห็นได้ว่าเป็นกราฟ isotherm ประเภทที่ 4 ตามเกณฑ์ของ IUPAC ซึ่งเป็นขนาดรูพรุนแบบ

mesoporous [29] และใช้ข้อมูลจาก adsorption-desorption isotherm คำนวณค่า surface area โดย BET method (S_{BET}) และ average pore diameter ได้ ผลตามตารางที่ 3.1

จากตารางที่ 3.1 จะเห็นได้ว่า MCM-48 มีพื้นที่ผิวสูงเนื่องจาก MCM-48 มีโครงสร้างสามมิติแบบ cubic และ MCM-48 มีรูที่เชื่อมต่อกันภายในโครงสร้าง ดังนั้น MCM-48 จึงมีพื้นที่ผิวสูง และเมื่อบรรจุ Fe_3O_4 ลงบนวัสดุรองรับ MCM-48 จะเห็นได้ว่ามี surface area ที่ลดลง เนื่องจาก Fe_3O_4 ไปเกาะบนพื้นผิวของ MCM-48 แต่ขณะที่ average pore diameter มีค่าเท่าเดิม แสดงว่า Fe_3O_4 ไม่ได้ไปขัดขวางภายในโพรงของ MCM-48

3.1.3 เทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

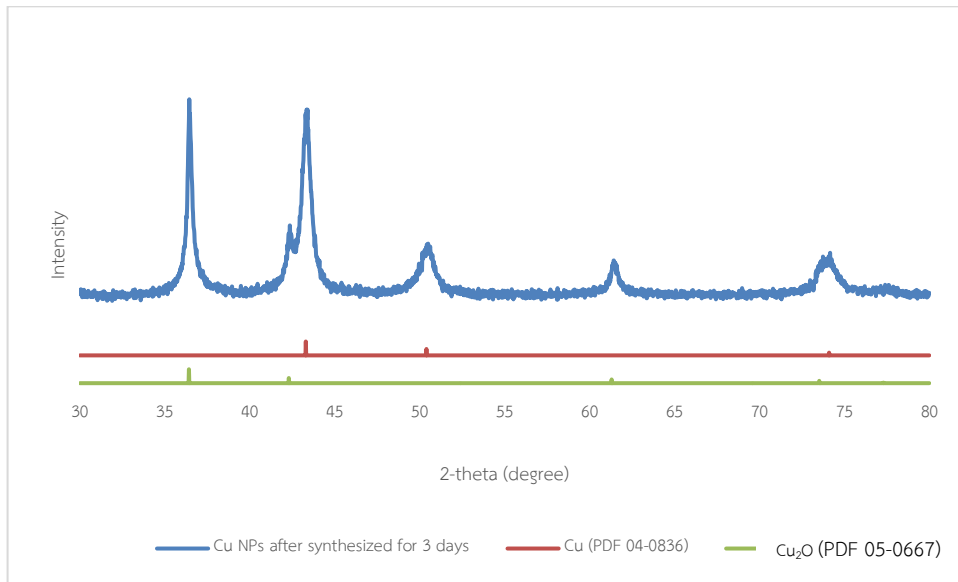
จากการสังเคราะห์ Cu NPs, MCM-48, Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@MCM-48$, และ $Cu/TiO_2/Fe_3O_4@MCM-48$ นำมาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) เพื่อหาโครงสร้างผลึกของสาร



รูปที่ 3.4 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดง

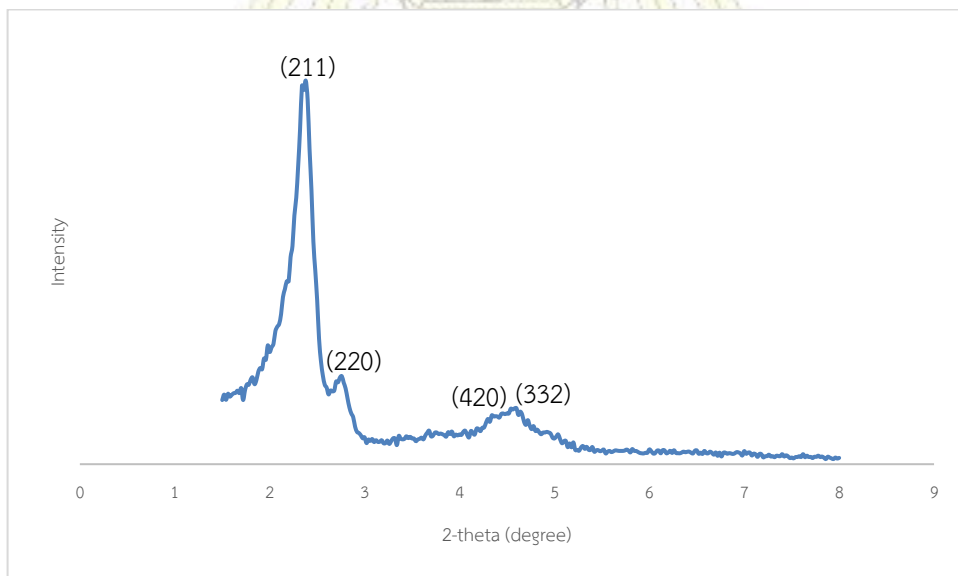
จากรูปที่ 3.4 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดง ในช่วง 2 theta 30-80° จะเห็นได้ว่าอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นมี XRD pattern ตรงกับไฟล์ PDF 04-0836 ซึ่งเป็นไฟล์มาตรฐานของทองแดง

ผู้วิจัยได้นำอนุภาคนาโนทองแดงที่สังเคราะห์ได้นั้นทิ้งไว้เป็นเวลา 5 วัน แล้วนำมาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) อีกครั้งเพื่อหาโครงสร้างผลึกของสารให้ผลดังรูปที่ 3.5



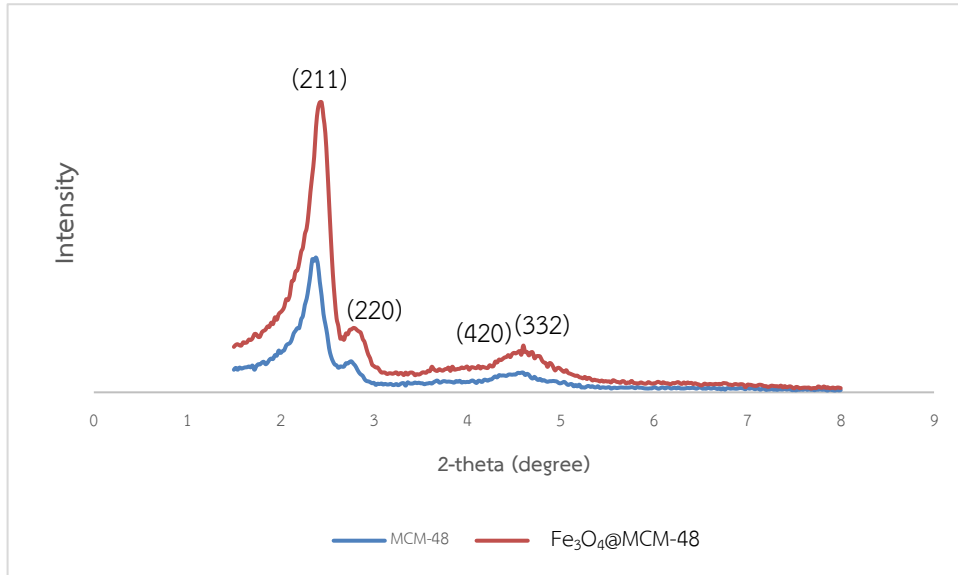
รูปที่ 3.5 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงหลังจากสังเคราะห์ที่ได้ 5 วัน

จากรูปที่ 3.5 แสดง XRD pattern ของอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงหลังจากสังเคราะห์ที่ได้ 5 วัน ในช่วง 2 theta 30-80° จะเห็นได้ว่ามี XRD pattern ตรงกับไฟล์ PDF 04-0836 และ PDF 05-0667 ซึ่งเป็นไฟล์มาตรฐานของทองแดง และทองแดง(I)ออกไซด์ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนเมตรของทองแดงถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนในอากาศ ภายในระยะเวลา 5 วัน ดังนั้นผู้วิจัยจึงเก็บอนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดงที่สภาวะสุญญากาศเพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิไดส์



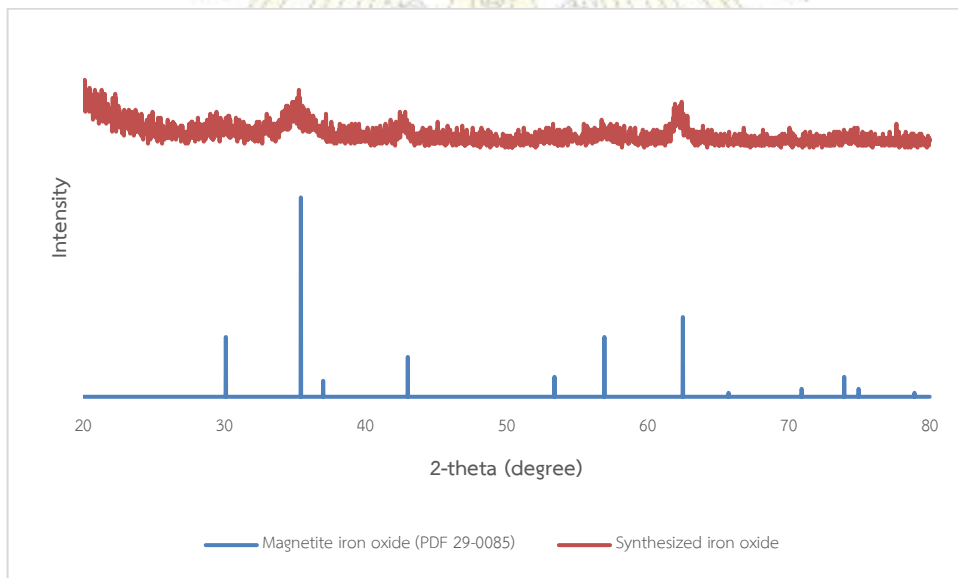
รูปที่ 3.6 แสดง XRD pattern ของ MCM-48

จากรูปที่ 3.6 แสดง XRD pattern จะเห็น reflection ที่ระนาบ (211), (220), (420) และ (332) ซึ่งเป็นรูปแบบของ โครงสร้างรูพรุนแบบ cubic [24] ซึ่งตรงกับ MCM-48 ตามต้องการ



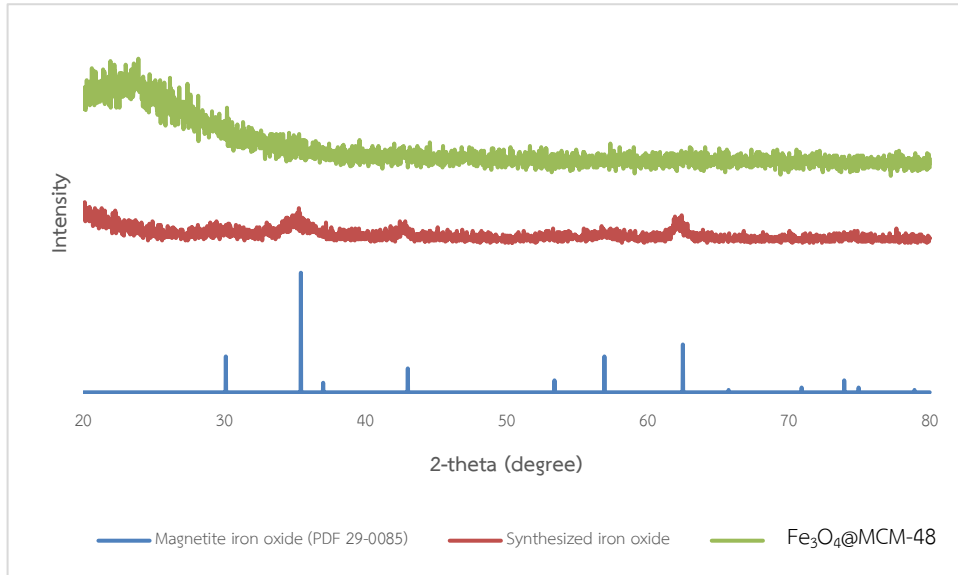
รูปที่ 3.7 แสดง XRD pattern ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta 1.5-8°

จาก XRD pattern ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta 1.5-8° พบว่า ยังคงปรากฏระนาบ (211) (220) (420) และ (332) แสดงให้เห็นว่าหลังจากบรรจุ Fe_3O_4 ลงบนวัสดุรองรับ MCM-48 อนุภาคยังคงมีโครงสร้างแบบ cubic [24]



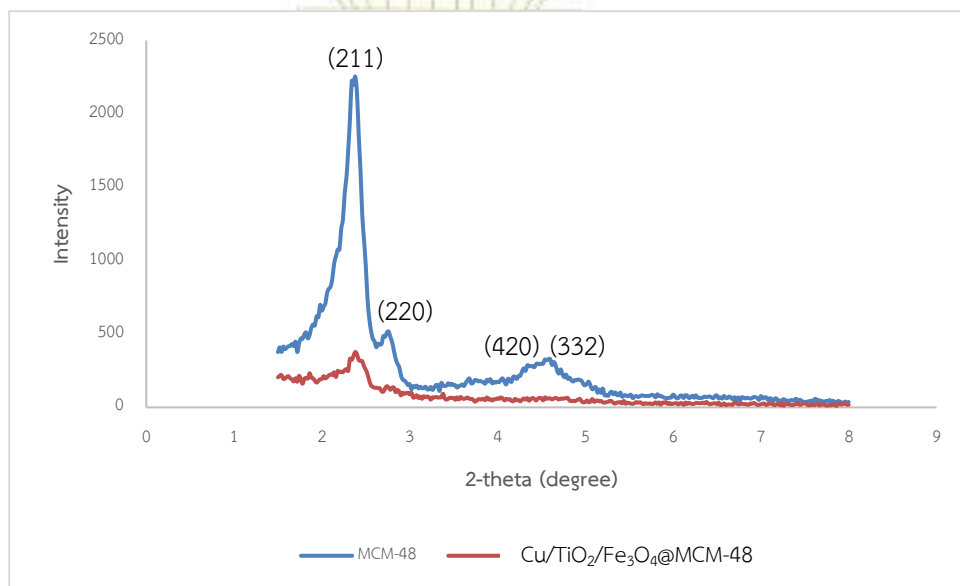
รูปที่ 3.8 แสดง XRD pattern ของเหล็กออกไซด์ และเหล็กออกไซด์มาตรฐานที่มีโครงสร้างผลึกแบบ magnetite (PDF 29-0085)

จากรูปที่ 3.8 แสดง XRD pattern ของเหล็กออกไซด์พบว่า อนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มี XRD pattern ตรงกับไฟล์มาตรฐาน PDF 29-0085 ซึ่งเป็นเหล็กออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ magnetite โดยลักษณะพีคที่ปรากฏมี intensity ต่ำ แสดงให้เห็นว่าเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีความเป็นผลึกต่ำ



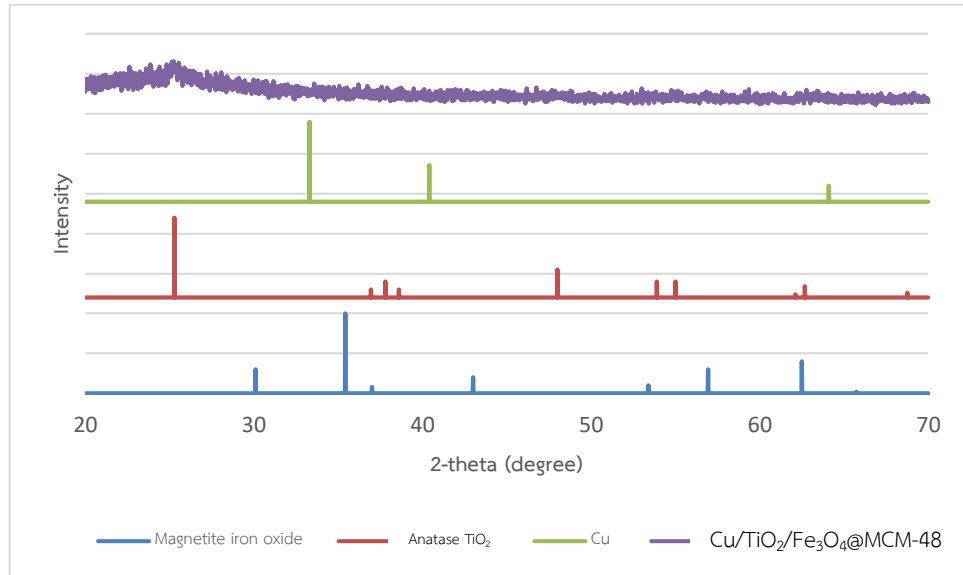
รูปที่ 3.9 แสดง XRD pattern ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ และเหล็กออกไซด์มาตรฐานที่มีโครงสร้างผลึกแบบ magnetite (PDF 29-0085) ในช่วง 2 theta 20-80°

จากรูปที่ 3.9 แสดง XRD pattern ของ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta 20-80° จะเห็นได้ว่ามีพีคกว้างที่ 2-theta ประมาณ 23° ซึ่งเป็นลักษณะของพีคซีลิกาอสัญฐาน [30] เมื่อบรรจุ Fe_3O_4 ลงบน MCM-48 ไม่ปรากฏพีคของ Fe_3O_4 ใน $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ซึ่งเป็นผลมาจาก Fe_3O_4 มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของ MCM-48 ดังนั้นเทคนิคนี้จึงไม่สามารถยืนยันการมีอยู่ของ Fe_3O_4 บนวัสดุรองรับ MCM-48 ได้ จึงต้องใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS), Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) และ Transmission electron microscopy (TEM) มาช่วยในการวิเคราะห์



รูปที่ 3.10 แสดง XRD pattern ของ $\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta 1.5-8°

จากรูปที่ 3.10 แสดง XRD pattern ของ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta $1.5-8^\circ$ พบว่า ยังคงมีระนาบ (220) ซึ่งยืนยันได้ว่าโครงสร้างของซิลิกายังคงอยู่ ส่วนระนาบ (420) และ (332) ปรากฏไม่ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าหลังจากตัดแปรพื้นผิวด้วย Cu และ TiO_2 บนวัสดุรองรับ MCM-48 มีผลต่อโครงสร้างของ MCM-48 กล่าวคือความเป็นผลึกลดลงจึงส่งผลให้ intensity มีค่าลดลง

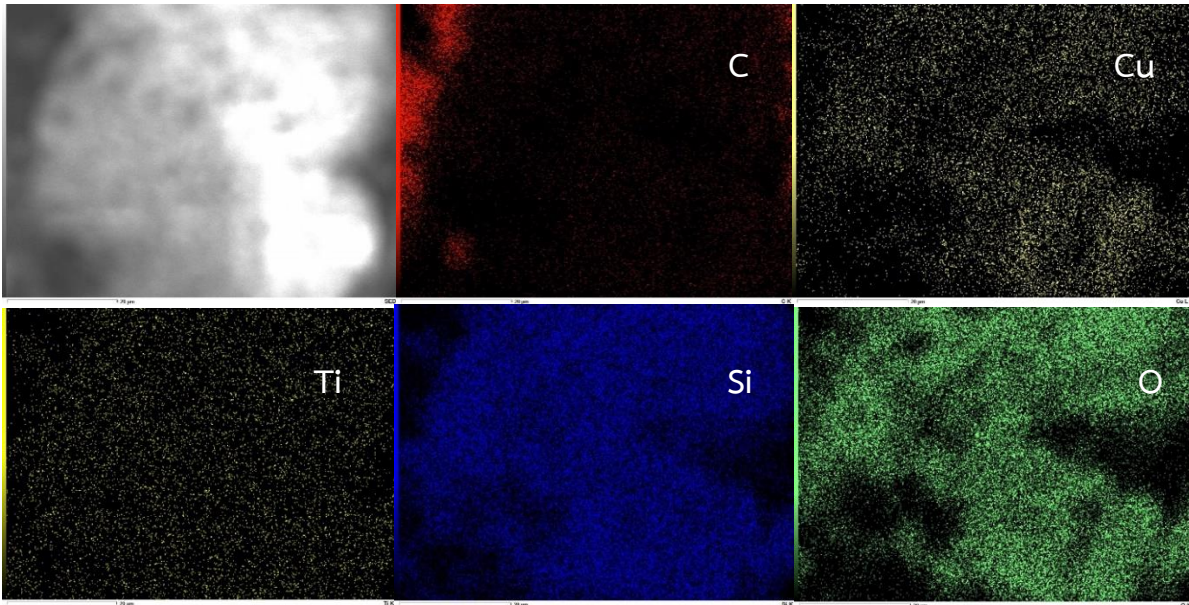


รูปที่ 3.11 แสดง XRD pattern ของ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta $20-70^\circ$

จากรูปที่ 3.11 แสดง XRD pattern ของ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ในช่วง 2 theta $20-70^\circ$ พบว่า พิกปรากฏไม่ชัดเจน เมื่อเทียบกับไฟล์มาตรฐาน PDF 04-0836 ของ Cu, PDF 21-1272 ของ TiO_2 และ PDF 19-0629 ของ Magnetite Fe_3O_4 เนื่องจากมีปริมาณที่น้อย ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้เทคนิคนี้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ได้ จึงใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) มาช่วยในการวิเคราะห์

3.1.4 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

นำ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ มาพิสูจน์เอกลักษณ์หากการกระจายตัว และธาตุองค์ประกอบของอนุภาค โดยใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) โดยใช้ carbon tape เป็น background ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 แสดง EDS map ของ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

จากรูปที่ 3.12 แสดง EDS map ของ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48 จะเห็นได้ว่า ปรากฏธาตุ Cu และ Ti บนอนุภาค และรูปแบบการกระจายตัวของ Cu และ Ti เหมือนกับรูปแบบการกระจายตัวของ Si และ O แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้น มี Cu และ TiO₂ ติดอยู่บนพื้นผิวของ MCM-48 และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ได้วิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของอนุภาคให้ผลดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48

Element	mass%	atom%
C	18.06	29.14
O	38.3	46.39
Si	25.57	17.65
Ti	13.23	5.35
Cu	4.84	1.48
Total	100	100

จากตารางจะเห็นได้ว่าไม่พบธาตุ Fe ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS เป็นการสุ่มเลือกตัวอย่างเป็นพื้นที่บริเวณเล็ก ๆ จำนวน 5 ตำแหน่ง ซึ่งอาจจะไม่ครอบคลุมกับบริเวณที่มีอนุภาคของเหล็กออกไซด์ จึงไม่ปรากฏธาตุ Fe แต่ทั้งนี้สามารถยืนยันการมีอยู่ของเหล็กออกไซด์ได้จากการหาปริมาณธาตุเหล็กโดยเทคนิค ICP-OES และทดสอบการแยกออกของอนุภาคด้วยแรงแม่เหล็ก

3.1.5 เทคนิค Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

หาปริมาณ Cu และ Fe โดยใช้เครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) ซึ่ง Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48 0.0117 g นำมาย่อยด้วยกรด HNO₃:HCl สัดส่วน 1:1 โดยปริมาณ ปริมาตร 0.2 mL ให้ความร้อนที่ 60 °C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปเจือจางด้วยน้ำ DI ปริมาตร 4 mL นำไปกรองแล้วเจือจางด้วยน้ำ DI 40 เท่า

จากเครื่อง ICP-OES คำนวณหาปริมาณ Fe และ Cu ใน Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48 ได้ 0.6446 mg/L และ 0.4313 mg/L นำมาคำนวณหาจำนวนโมลได้ดังสมการ

$$\text{mol Fe} = \text{Fe conc.} \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times V \text{ mL} \times 40 \times \frac{1}{\text{MW of Fe}}$$

$$\text{mol Cu} = \text{Cu conc.} \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times V \text{ mL} \times 40 \times \frac{1}{\text{MW of Cu}}$$

$$\text{mol MNP} = \text{mol Fe} \times \frac{1 \text{ mol magnetite}}{3 \text{ mol Fe}}$$

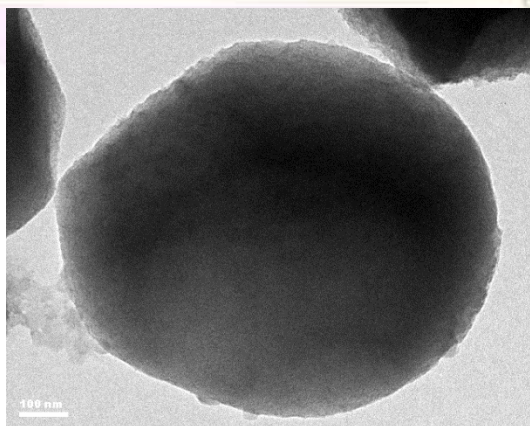
$$\% \text{ by weight of magnetite} = \frac{\text{mol of magnetite}}{\text{g of composite}} \times \frac{\text{MW of magnetite}}{1 \text{ mol of magnetite}} \times 100$$

$$\% \text{ by weight of Cu} = \frac{\text{mol of Cu}}{\text{g of composite}} \times \frac{\text{MW of Cu}}{1 \text{ mol of Cu}} \times 100$$

จากผลการทดลองคำนวณ % by weight of magnetite และ % by weight of Cu ได้ 1.28 และ 0.62 ตามลำดับ

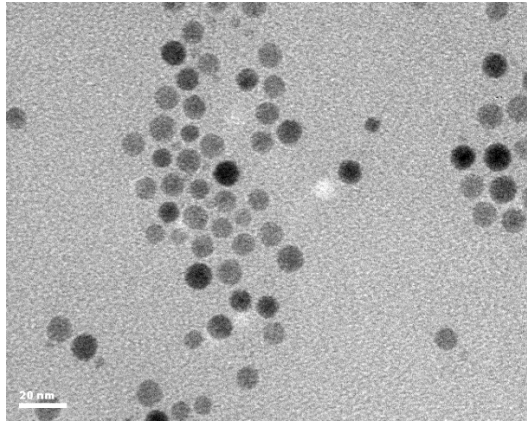
3.1.6 เทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)

จากการสังเคราะห์ MCM-48, Fe₃O₄ และ Fe₃O₄@MCM-48 หาขนาดและรูปร่างด้วย Transmission Electron Microscope (TEM)



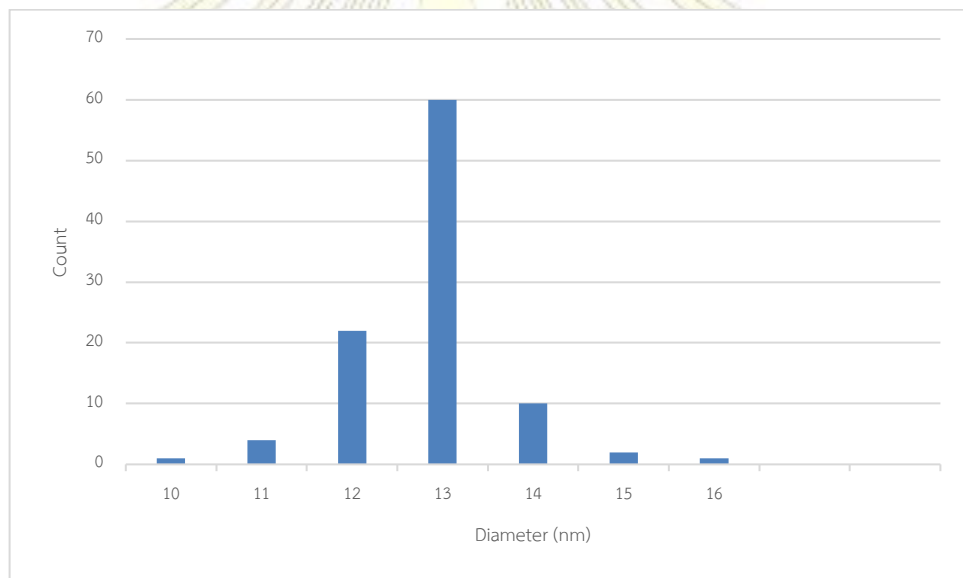
รูปที่ 3.13 แสดง TEM image ของ MCM-48

จากรูปที่ 3.13 แสดง TEM image ของ MCM-48 แสดงให้เห็นรูปร่างของ MCM-48

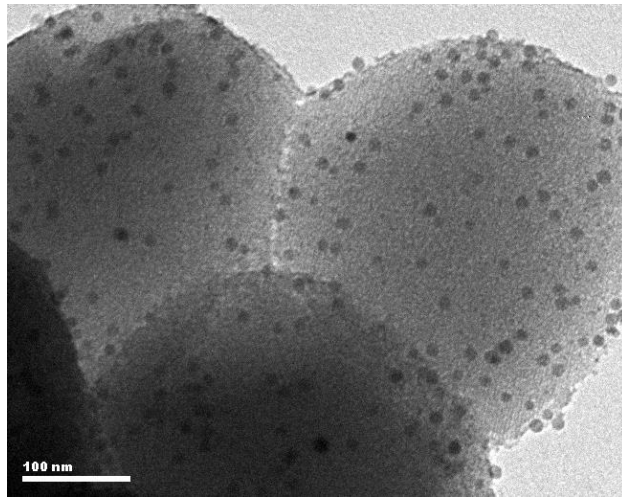


รูปที่ 3.14 แสดง TEM image ของ Fe_3O_4

จากรูปที่ 3.14 TEM image ของ Fe_3O_4 แสดงให้อนุภาคมีรูปร่างกลม นำรูปนี้ไปหาค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยด้วยโปรแกรม ImageJ ได้ 12.8 ± 0.8 nm และทำการกระจายตัวของอนุภาคให้ผลดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 แสดงการกระจายตัวของ Fe_3O_4



รูปที่ 3.16 แสดง TEM image ของ Fe₃O₄@MCM-48

ทำการบรรจุ Fe₃O₄ ลงบนวัสดุรองรับ MCM-48 ให้ผลดังรูปที่ 3.16 จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ Fe₃O₄ เป็นจุดสีดำเข้ม แสดงว่าอนุภาคของ Fe₃O₄ ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของ MCM-48 เนื่องจาก MCM-48 มีขนาดรูพรุน 2.43 nm และ Fe₃O₄ มีขนาด 12.8 nm ดังนั้น Fe₃O₄ จึงไม่สามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนของ MCM-48 ได้ โดยคาดว่าอนุภาค Fe₃O₄ และ silica อาจยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนและแรงระหว่างขั้วเท่านั้น อย่างไรก็ตามแรงดังกล่าวมีความแข็งแรงพอ โดยสังเกตได้จากการล้างและ sonicate หลายครั้ง ปริมาณ Fe₃O₄ ยังคงอยู่มากพอต่อการตอบสนองทางแม่เหล็ก

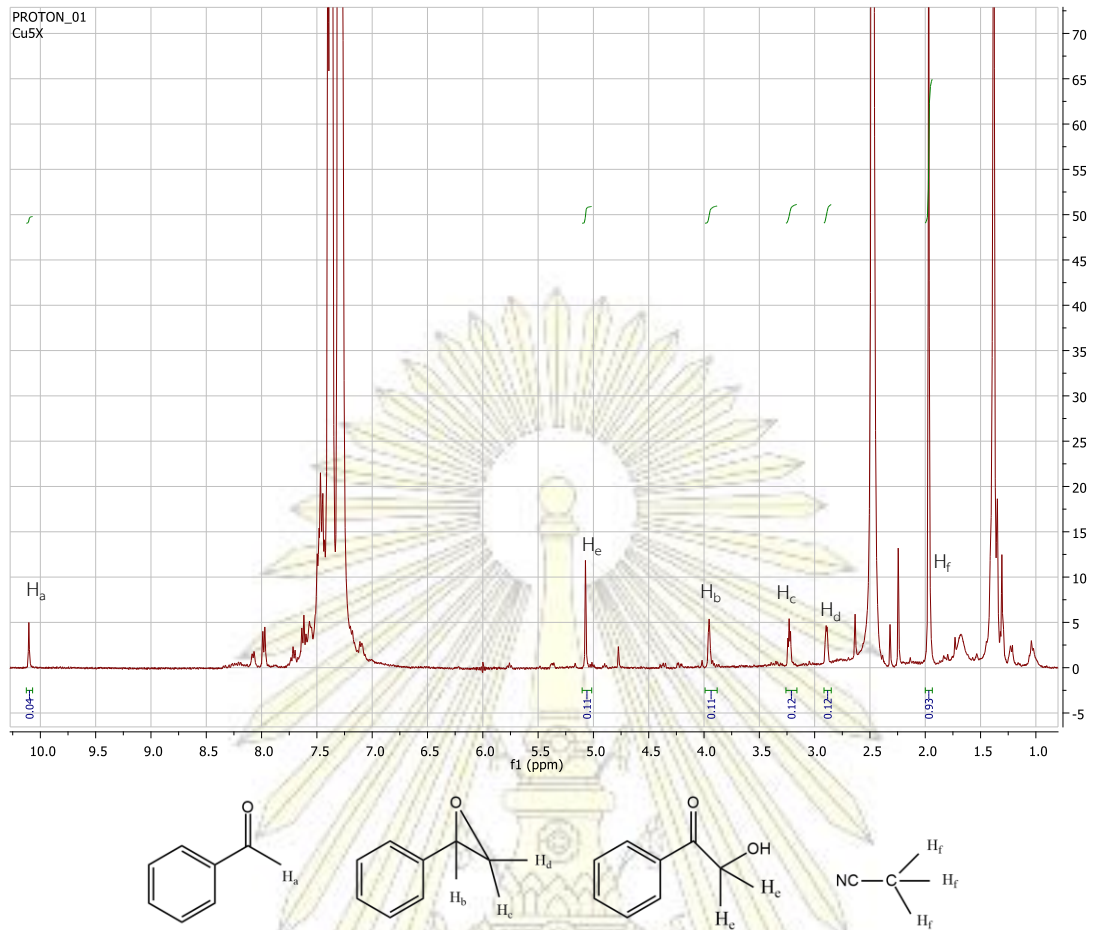
3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ที่ได้มาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเคมี ทำการตรวจหาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค ¹H-NMR โดยใช้ CH₃CN เป็น internal standard คำนวณหา %yield และ %conversion ได้จากสมการ

$$\%yield = \frac{\text{mol of styrene oxide}}{\text{mol of initial styrene}} \times 100$$

$$\%conversion = \frac{\text{mol of initial styrene} - \text{mol of final styrene}}{\text{mol of initial styrene}} \times 100$$

ตัวอย่าง $^1\text{H-NMR}$ ที่ได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$



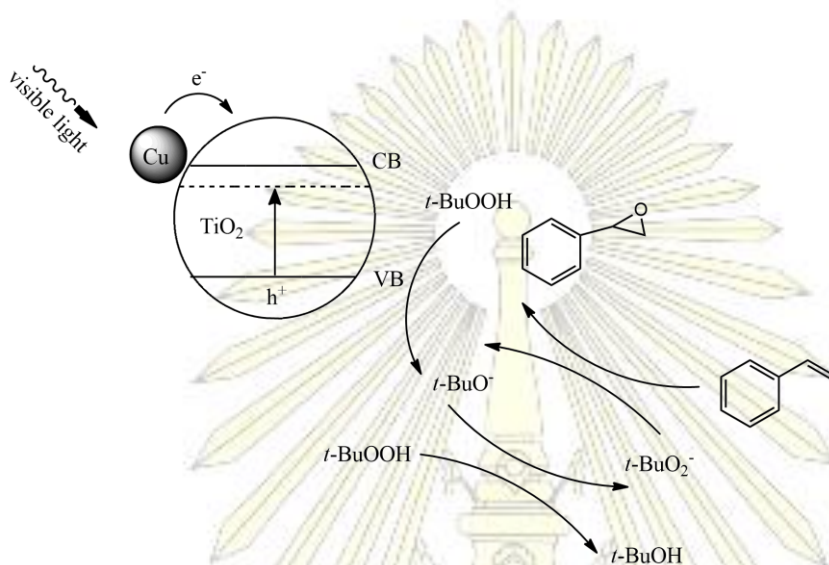
รูปที่ 3.17 แสดง $^1\text{H-NMR}$ ที่ได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$

ตารางที่ 3.3 แสดงผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ

Catalyst	%yield	%conversion	Remark
Blank	14	24	ambient
Cu	24	100	ambient
Cu_2O	21	100	ambient
$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$	33	100	ambient
$\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$	18	70	ambient
$\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$	21	60	visible light
$\text{Cu/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$	21	76	UV

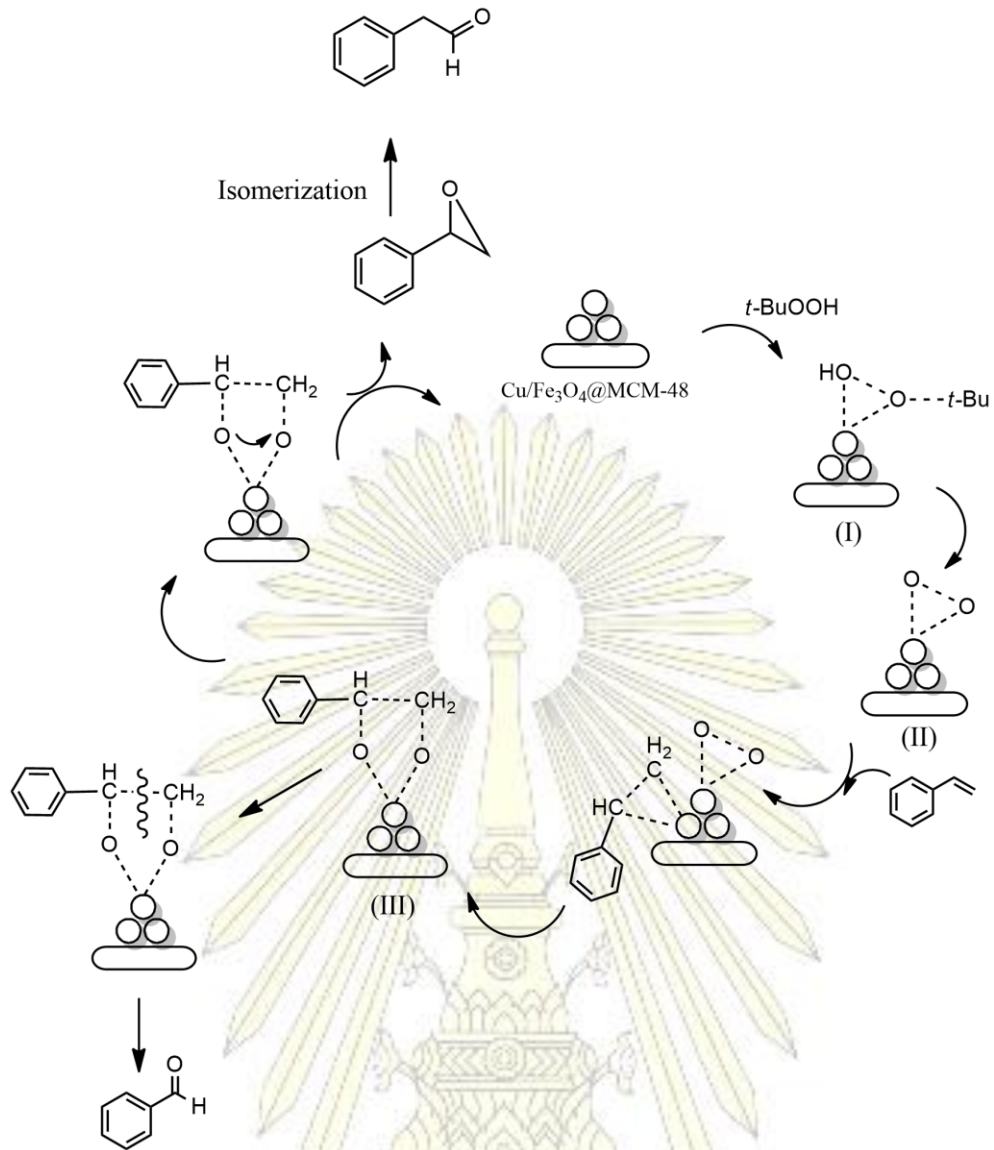
จากตารางที่ 3.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อนำ Cu/Fe₃O₄@MCM-48 มาทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ให้ %yield และ %conversion ที่มากกว่าเมื่อเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาของ Cu ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากวัสดุรองรับ MCM-48 ที่ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา

ในเบื้องต้นคาดว่าเมื่อดัดแปรพื้นผิวด้วย Cu และ TiO₂ แล้ว ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ในสภาวะแสง ในช่วงที่ตามองเห็น ดังกลไกในรูปที่ 3.18 [23]



รูปที่ 3.18 แสดงกลไกการที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของ styrene

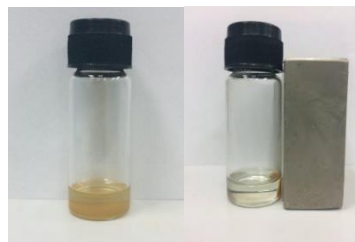
แต่จากการทดลองพบว่า แสงในช่วงที่ตามองเห็น และแสงในช่วงอุลตราไวโอเล็ตไม่ได้มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากให้ผลที่ไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อเทียบกับทำการทดลองในสภาวะแสงธรรมชาติ ดังนั้น TiO₂ ไม่ได้มีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาโดย อนุภาคระดับนาโนเมตรของทองแดง เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยกลไกเกิดขึ้นดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของ styrene [31]

ทั้งนี้ เมื่อเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาของตัวเร่ง $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ และ $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ที่สภาวะแสงธรรมชาติ พบว่า $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-48}$ ให้ %yield และ %conversion ที่สูงกว่าเนื่องจากบนวัสดุรองรับมีพื้นที่ผิวให้ Cu มากกว่า

เพื่อเป็นการทดสอบปรากฏการณ์ superparamagnetic ของตัวเร่งปฏิกิริยา ผู้วิจัยได้ทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้สนามแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแยกออกได้ดังรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 แสดงผลการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้สนามแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะจากการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu NPs, Cu₂O, Cu/ Fe₃O₄@MCM-48, และ Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48 เพื่อใช้ในปฏิกิริยาเชิงแสงอ็อกซิเดชันของสารประกอบอัลคีน โดยใช้สไตรีนเป็นสารตั้งต้น ได้สไตรีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ และใช้ *tert*-butyl hydroperoxide เป็นตัวออกซิแดนซ์ โดยได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) , X-ray Diffractometer (XRD), เครื่องวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว, Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), Scanning electron microscopy (SEM) และ Transmission Microscopy (TEM) พบว่าได้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มี Cu และ TiO₂ บนวัสดุรองรับ MCM-48 ที่มี Fe₃O₄ และหาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ Cu และ Fe₃O₄ ได้ 0.62 และ 1.28 ตามลำดับ ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/TiO₂/Fe₃O₄@MCM-48 ให้ styrene oxide เป็นผลิตภัณฑ์ได้น้อยกว่า Cu/Fe₃O₄@MCM-48 ดังนั้น Cu/Fe₃O₄@MCM-48 จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกว่าโดยให้ %yield และ %conversion เท่ากับ 33 และ 100 ตามลำดับที่สภาวะแสงธรรมชาติ และตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถแยกออกได้ง่ายโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก

แนวทางการพัฒนางานวิจัย

- ศึกษาสภาวะที่เพิ่ม %yield มากขึ้น
- ศึกษาทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สารประกอบอัลคีนชนิดอื่น

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันที่สามารถแยกออกได้ง่ายโดยใช้สนามแม่เหล็กภายนอก

เอกสารอ้างอิง

- [1] Wade, G.L. (2013). Epoxidation of alkenes. *Organic Chemistry*, 8th edition, pp 360.
- [2] Besse, P.; Veschambre H. Chemical and Biological Synthesis of Chiral Epoxides. *Tetrahedron*. **1994**, *50*, 8885-8927
- [3] Qiu, C.-J.; et al. Novel Schiff-base Complexes of Methyltrioxorhenium (VII) and their Performances in Epoxidation of Cyclohexene. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3418–3424
- [4] Faveri, G. D.; Ilyashenko, G.; Watkinson, M. Recent Advances in Catalytic Asymmetric Epoxidation using the Environmentally Benign Oxidant Hydrogen Peroxide and its Derivatives. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1722–1760
- [5] Molinari, R.; Caruso, A.; Palmisano, L. (2010). Photocatalytic Processes in Membrane Reactors. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, pp 165-193.
- [6] Gupta, S.M.; Tripathi, M. A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1640-1657
- [7] Hirakawa, T.; Kamat, P.V. Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO₂ Core–Shell Composite Clusters under UV–Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *11*, 3928-3934
- [8] Torres, D.; et al. Why Copper Is Intrinsically More Selective than Silver in Alkene Epoxidation: Ethylene Oxidation on Cu(111) versus Ag(111). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10774-10775
- [9] Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H. Y. Metal Nanoparticle Photocatalysts: Emerging Processes for Green Organic Synthesis. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 320-338
- [10] Huang, Y.; Liu, Z.; Gao, G.; et al. Stable Copper Nanoparticle Photocatalysts for Selective Epoxidation of Alkene with Visible Light. *ACS catal.* **2017**, *7*, 4975-4985
- [11] Xia, Y.; Mokaya, R. Facile and High Yield Synthesis of Mesoporous MCM-48 Silica Crystals. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 657–659
- [12] Shanan, M.; Abukhadra, M.R.; Hamd, A. Recycling of Glass in Synthesis of MCM-48 Mesoporous Silica as Catalyst Support for Ni₂O₃ Photocatalyst for Congo red dye Removal. *Clean Techn Environ Policy.* **2018**, *20*, 13–28
- [13] Elias, R. V.; et al. Magnetic Properties of Iron Loaded MCM-48 Molecular Sieves. *J. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 3438-3442
- [14] Shiraishi, Y.; Hirai, T. Selective Organic Transformations on Titanium Oxide-based Photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol.* **2008**, *9*, 157-170
- [15] Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**

- [16] Wu, W.; et al. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*(2), 023501
- [17] Blaney, L. Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications. *The Lehigh review.* **2007**, *15*, 33-81
- [18] Park, J.; et al. Ultra-large-scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891-895
- [19] Hoffmann, F.; et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216 – 3251
- [20] AlOthman, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials.* **2012**, *5*(12), 2874-2902
- [21] Ohno, T.; Nakabeya, K.; Matsumura, M.; Epoxidation of Olefins on Photoirradiated Titanium Dioxide Powder Using Molecular Oxygen as an Oxidant. *J. Catal.* **1998**, *176*, 76-81
- [22] Nguyen, V.-H.; Chan, H.-Y.; Wu, J. C S; Synthesis, Characterization and Photo-epoxidation Performance of Au-loaded Photocatalysts. *J. Chem. Sci.* **2013**, *125*(4), 859-867
- [23] Chan H.-Y.; et al. Real-Time Raman Monitoring during Photocatalytic Epoxidation of Cyclohexene over V-Ti/MCM-41 Catalysts. *Catal.* **2015**, *5*, 518-533
- [24] Gies, H.; et al. Synthesis and Characterization of Silica MCM-48 as Carrier of Size-confined Nanocrystalline Metal Oxides Particles Inside the Pore System. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *60*, 31-42
- [25] Yang, H.; et al. Sol-gel Synthesis of TiO_2 Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO_2 Suspensions. *J. Alloy. Comp.* **2006**, *413*, 302-306
- [26] Khanna, P.K.; et al. Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4711-4714
- [27] Liu, Y.; et al. Efficient and Selective Epoxidation of Styrene with TBHP Catalyzed by Au₂₅ Clusters on Hydroxyapatite. *RSC Adv.* **2010**, *46*, 550-552
- [28] Pérez-Quintanilla D. Preparation, Characterization, and Zn^{2+} Adsorption Behavior of Chemically Modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *313*(2), 551-562
- [29] Haitao, M.S.; et al. Preparation and Characterization of NiW supported on Al-modified MCM-48 Catalyst and its High Hydrodenitrogenation Activity and Stability. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61747-61757

[30] Qian, W.; et al. Spherical V-Fe-MCM-48: The Synthesis, Characterization and Hydrothermal Stability. *Materials*. **2015**, *8*(4), 1752-1765

[31] Saikia, M.; Kaichevc, V.; Saikia, L.; Gold Nanoparticles Supported on Nanoscale Aminefunctionalized MIL-101(Cr) as a Highly Active Catalyst for Epoxidation of Styrene. *RSC Adv*. **2016**, *6*, 106856–106865



ประวัติผู้วิจัย

นางสาวจิรวดี สุวรรณจันทร์ เกิดเมื่อวันที่ 20 เดือน พฤศจิกายน.พ.ศ. 2537 ที่จังหวัด สงขลา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน หาดใหญ่วิทยาลัยสมบูรณกุลกันยา จังหวัดสงขลา

เมื่อปีการศึกษา 2556 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2557 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 89/5 ตำบลกำแพงเพชร อำเภอรัตภูมิ จังหวัด สงขลา รหัสไปรษณีย์ 90180 อีเมล ajirawadee.official@gmail.com

