

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยเรื่อง การแทรกสอด 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนในช่องว่างระหว่างชั้นของแกลเลียมซาโพไนต์โดยปฏิกิริยาของแข็ง แสดงผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัยตามขั้นตอน ดังนี้

1. ปริมาณแคทไอออนและสีของสารประกอบอินเทอร์คัลเลชัน

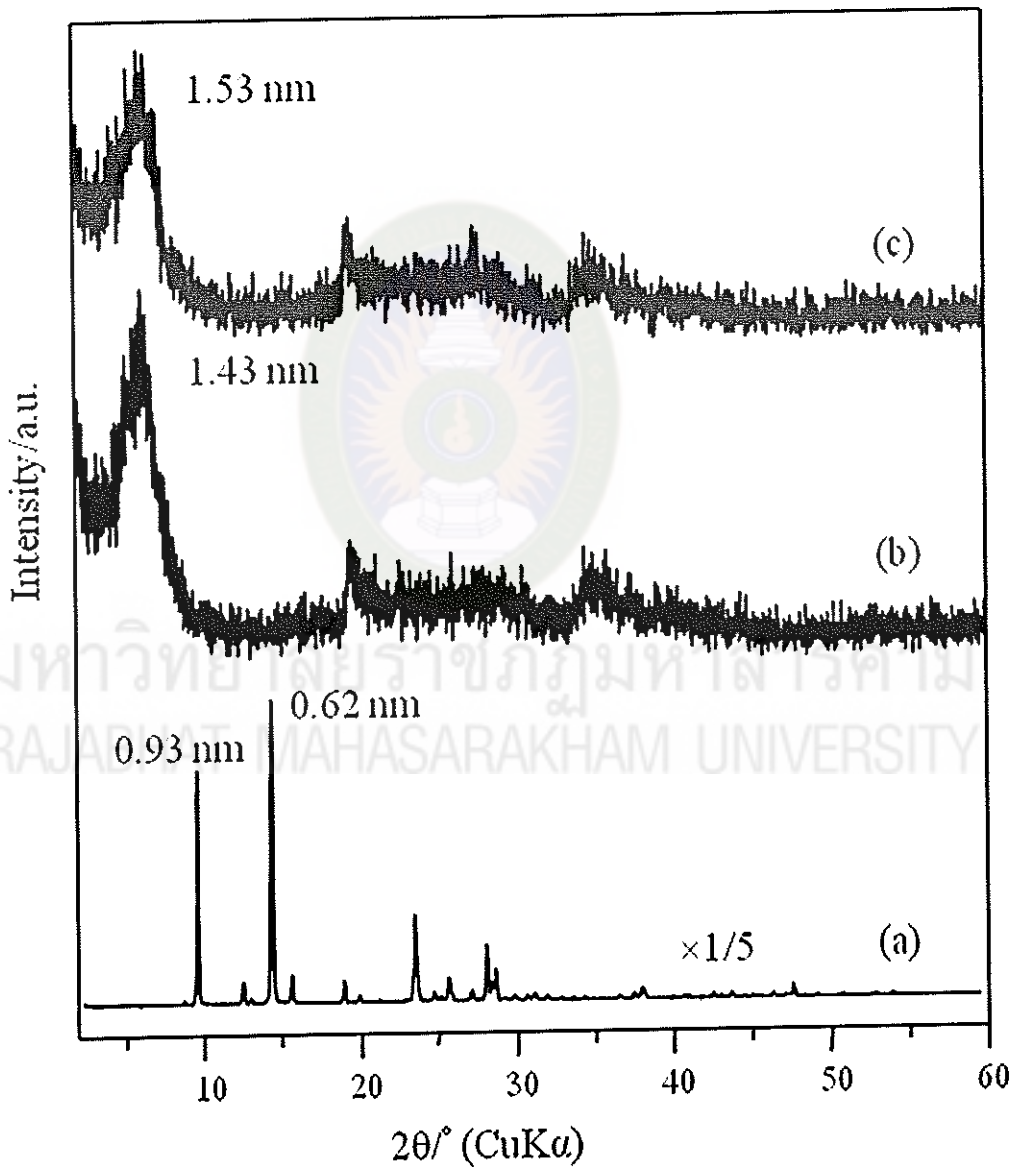
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณแคทไอออนและสีของสารประกอบอินเทอร์คัลเลชัน

สารประกอบ	สีที่ปรากฏ	ปริมาณแคทไอออน mequiv/100 g of clay
Na-saponite	ขาว	70
Ga-saponite	ขาว	70
Ga ₃ -saponite	เขียว-เหลือง	70

จากตารางที่ 1 ทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะโดยใช้ ICP-OES พบว่า Na(I)-saponite ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบอินเทอร์คัลเลชัน มีปริมาณแคทไอออน โซเดียม 70 mequiv/100 g of clay เมื่อทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย แกลเลียมได้สาร Ga(III)-saponite ที่มีปริมาณแคทไอออนแกลเลียม 70 mequiv/100 g of clay แสดงว่าแคทไอออนสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้อย่างสมบูรณ์ 100 เปอร์เซ็นต์ (Clearfield and Troup, 1970) และจากการสังเกตสีของผลิตภัณฑ์พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาอินเทอร์คัลเลชันในสถานะของแข็งระหว่าง Ga(III)-saponite กับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีเขียว-เหลืองเปลี่ยนแปลงไปจากสารตั้งต้น แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงสภาพการโคออร์ดิเนตของ Ga³⁺ จากที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำเปลี่ยนมาเป็นโคออร์ดิเนตกับ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน โดย 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนเข้าไปแทนที่น้ำแสดงว่า 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนเข้าไปเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ga³⁺ ใน Ga(III)-saponite (Khaorapapong *et al.*, 2002)

2. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผง (Powder X-ray Diffraction, XRD)

หลังจากทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง Na(I)-saponite ให้กลายเป็น Ga(III)-saponite และทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งกับ 8-hydroxyquinoline แล้วนำไปศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบผง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 XRD แพทเทิร์นของ (a) 8-hydroxyquinoline (b) Ga(III)-saponite (c) Ga₃-saponite

จากXRD แพทเทิร์นของ Ga(III)-saponite พบว่ามีค่า basal spacing ของ Ga(III)-saponite เพิ่มขึ้น 0.43 nm เมื่อเปรียบเทียบกับค่า basal spacing ของ saponite (ประมาณ 1.00 nm) ทั้งนี้เกิดจากการโคออร์ดิเนชันของโมเลกุลน้ำกับ Ga^{3+} ที่ทำให้ค่า basal spacing เพิ่มขึ้น และหลังจากที่ทำปฏิกิริยาอินเตอร์คัลเลทในสถานะของแข็งกับ 8-hydroxyquinoline พบว่า Ga_3 -saponite มีค่า basal spacing 0.53 nm และ ไม่ปรากฏพีคของ 8-hydroxyquinoline แสดงว่า โมเลกุล 8-hydroxyquinoline เข้าไปโคออร์ดิเนตกับ Ga^{3+} ภายในโครงสร้างของ Ga(III)-saponite แล้วทำให้ค่า basal spacing เพิ่มขึ้น โดยที่ โมเลกุลของ 8-hydroxyquinoline ไม่อยู่ที่ผิวของเลเยอร์ saponite (Khaorapong and Ogawa, 2008)

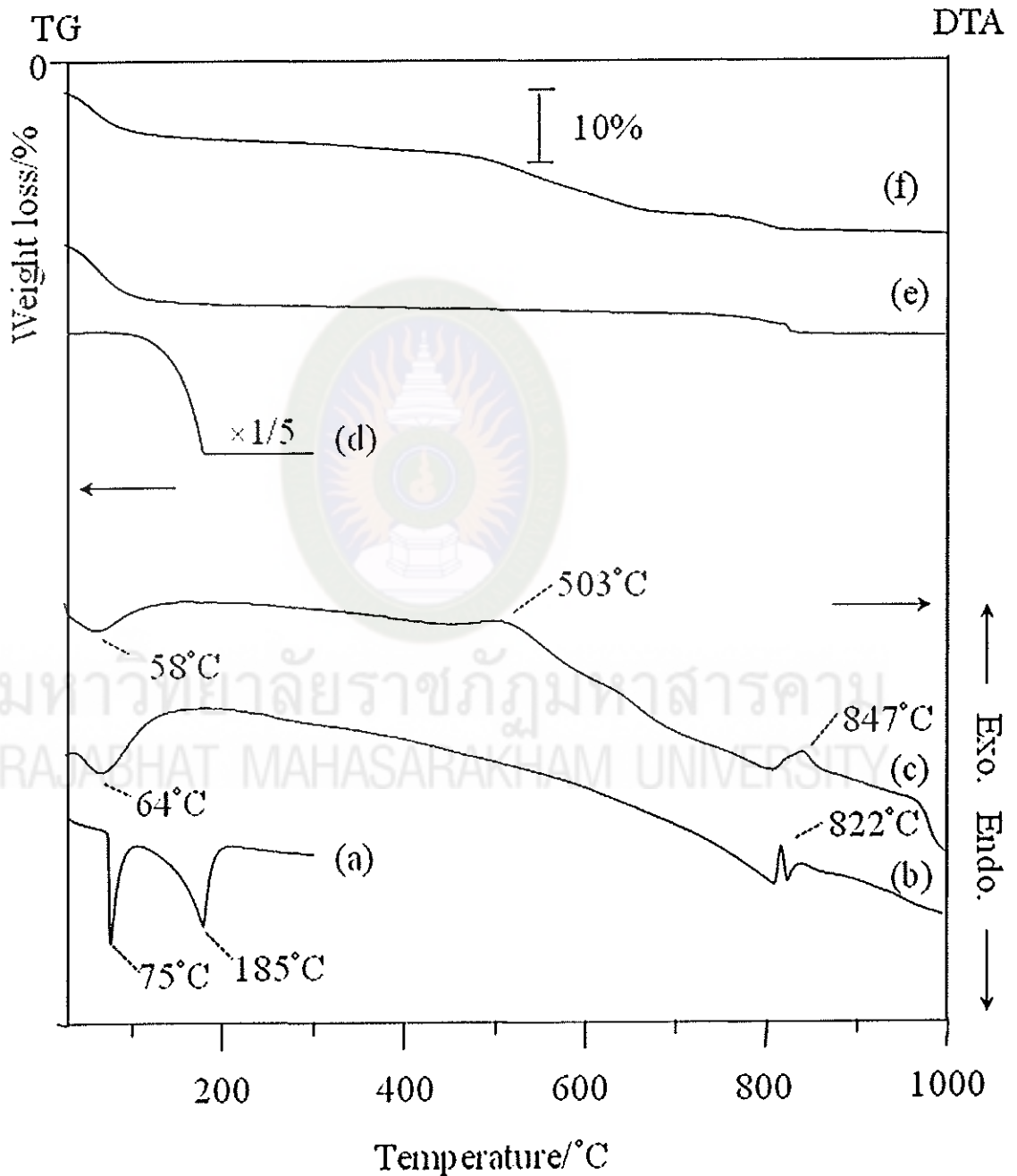
3. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล

อะนาไลซิส (Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis, TG-DTA)

ผลการศึกษาด้วยเทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส แสดงดังรูปที่ 2 จาก TG curves ของ Ga(III)-saponite มีการลดลงของน้ำหนัก 2 ชั้น เริ่มจาก อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 200°C ซึ่งสอดคล้องกับ endothermic peak ที่อุณหภูมิ 64°C บน DTA curve (รูปที่ 2e) สามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำ บนพื้นผิวและน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นภายใน โครงสร้างของ Ga(III)-saponite ชั้นตอนที่ 2 มีการลดลงของน้ำหนักเริ่มจากอุณหภูมิประมาณ 600-900°C ของ TG curve ซึ่งสอดคล้องกับ exothermic peak ที่ 822°C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ OH ในโครงสร้างของซาโพไนต์ ส่วน TG-DTA curves ของ 8-hydroxyquinoline (รูปที่ 2a,d) พบว่าละลายและ กลายเป็น ไอหมอกในชั้นเดียว คือ ช่วงอุณหภูมิ 200°C ซึ่งสอดคล้องกับ endothermic peak ที่ อุณหภูมิ 75 และ 185°C

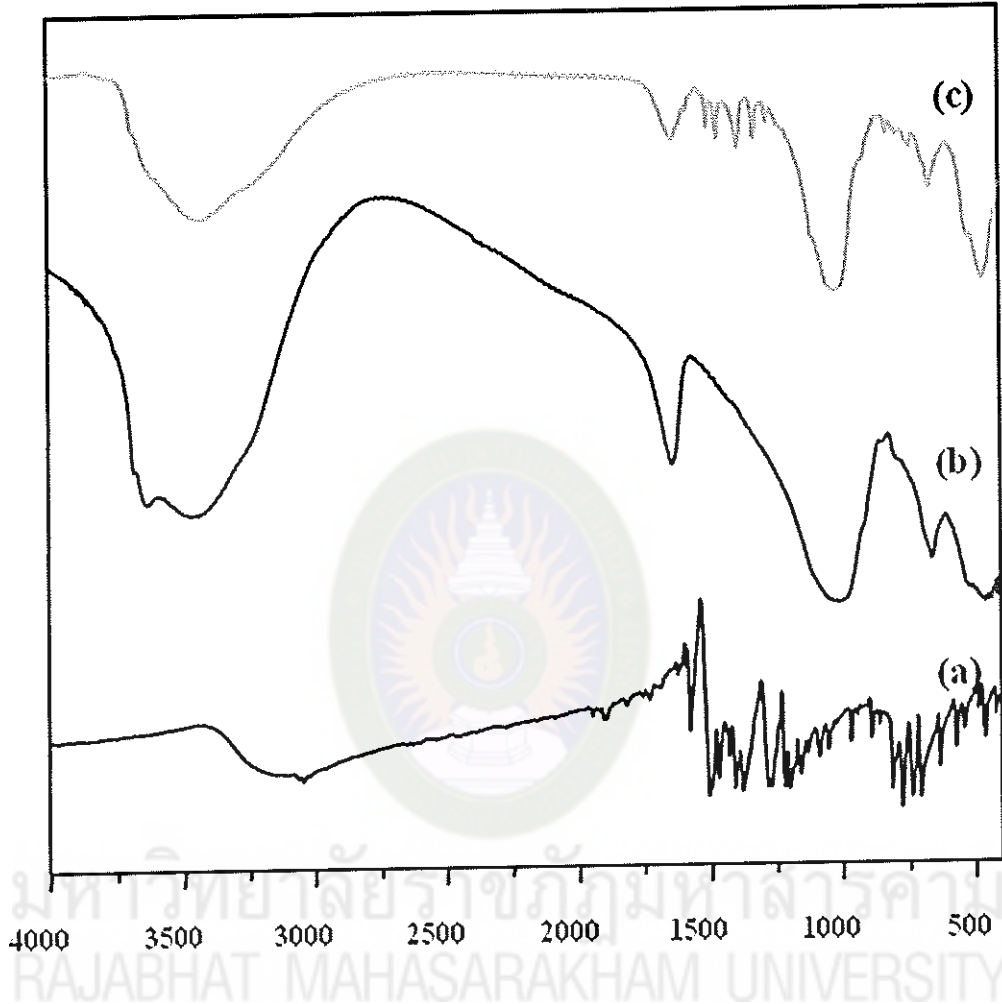
TG curve ของ Ga_3 -saponite (รูปที่ 2c,f) มีการลดลงของน้ำหนัก 3 ชั้น เริ่มจาก อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 200°C ซึ่งสอดคล้องกับ endothermic peak ที่อุณหภูมิ 58°C บน DTA curve เกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำใน Ga_3 -saponite ชั้นตอนที่ 2 มีการลดลงของน้ำหนักเริ่มจากอุณหภูมิประมาณ 200-600°C ของ TG curve ซึ่งสอดคล้องกับ exothermic peak ที่ 503°C ซึ่งเกิดจากการระเหยและสลายตัวของลิแกนด์ที่โคออร์ดิเนต (Juiz *et al.*, 1997; Pastre *et al.*, 2004; Patil *et al.*, 1984) และชั้นตอนสุดท้ายคือ อุณหภูมิประมาณ 600-900°C ของ TG curve ซึ่งสอดคล้องกับ exothermic peak ที่ 847°C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ OH ในโครงสร้างของซาโพไนต์ และไม่พบการสลายตัวของ 8-hydroxyquinoline อิสระ

ในโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์คาเลชันแสดงให้เห็นว่า 8-hydroxyquinoline เกิดอินเทอร์คัลเลชันกับ Ga^{3+} ในช่องว่างระหว่างชั้นของซาโพไนต์ทั้งหมดโดยไม่มี 8-hydroxyquinoline อิสระเหลืออยู่



รูปที่ 2 TG-DTA ของ (a,d) 8-hydroxyquinoline (b,e) Ga(III)-saponite (c,f) Gaq₃-saponite

4. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy)



รูปที่ 3 FT-IR ของ (a) 8-hydroxyquinoline (b) Ga(III)-saponite และ (c) Gaq₃-saponite

จาก FT-IR สเปกตรัมของ Ga(III)-saponite (รูปที่ 3b) พบแบนด์ก่อนข้างกว้างและมีความเข้มค่อนข้างสูงที่ประมาณ 3624 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ไฮดรอกซี (OH) ที่แสดงถึงการเกิด bridging ของ Al-OH ใน Ga(III)-saponite และแบนด์ที่ 1107 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับแบนด์ของ Si-O ส่วน FT-IR ของ Gaq₃-saponite (รูปที่ 3a) ปรากฏแบนด์เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแบนด์ของ Ga(III)-saponite พบแบนด์ที่น่าสนใจคือ แบนด์ที่ 1579 cm^{-1} ซึ่งเป็นแบนด์ของ ring stretching และพบแบนด์ที่ $742, 782$ และ 822 cm^{-1} ซึ่งเป็นแบนด์ของ C-H out-of-plane bending vibration และ CH wag ของ 8-hydroxyquinoline โดยแบนด์จะเลื่อนไปที่

ตำแหน่งพลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8-hydroxyquinoline แสดงว่า 8-hydroxyquinoline เกิดสารเชิงซ้อนกับ Ga^{3+} ในช่องว่างระหว่างชั้นภายในโครงสร้างของซาโพไนต์ (Marchon *et al.*, 1986) (ดังตารางที่ 2)

ตารางที่ 2 แสดงข้อมูลอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ของสารประกอบอินเตอร์คัลเลชัน

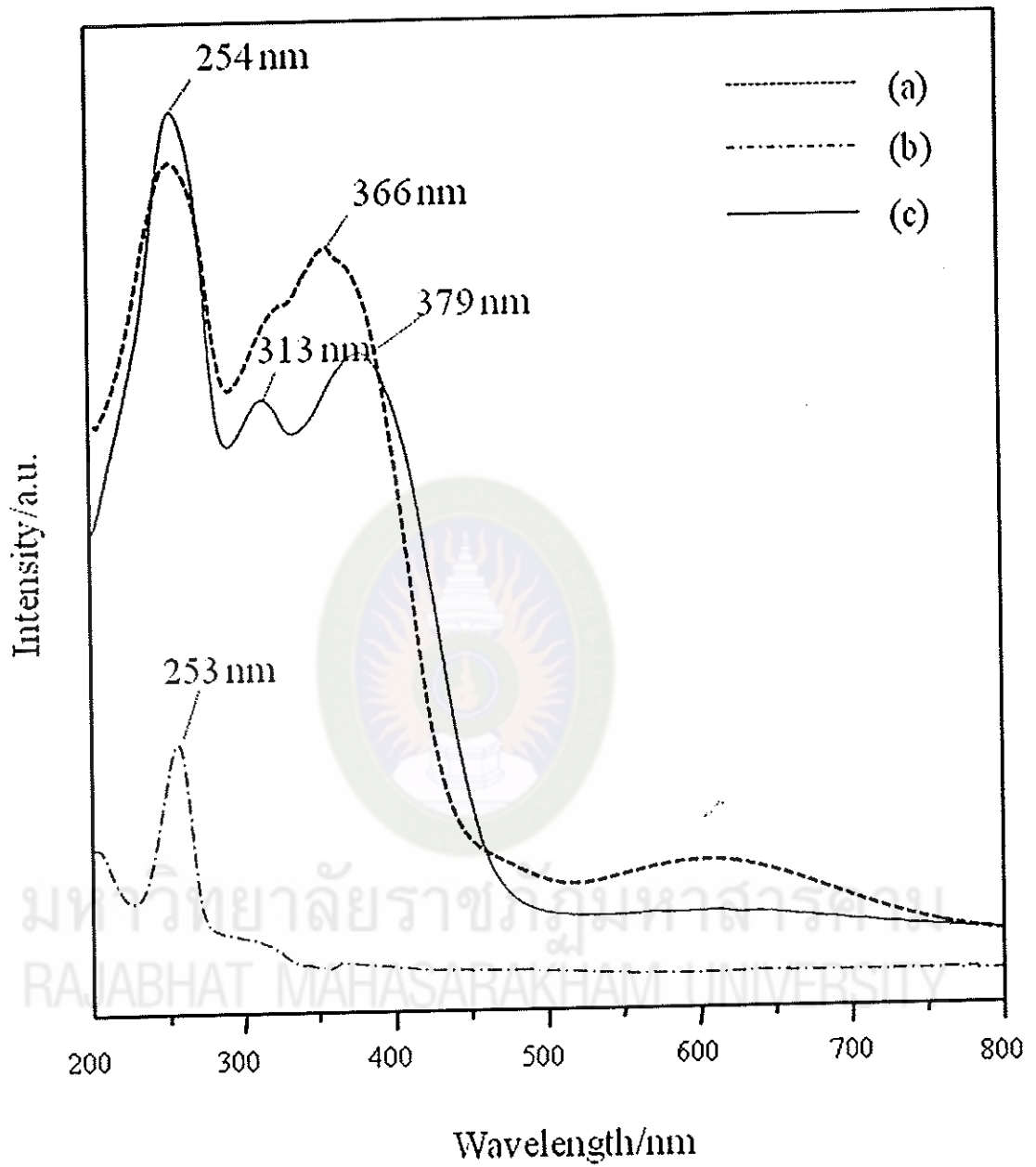
Assignment	8-hydroxyquinoline	Ga(III)-saponite	Ga ₃ -saponite
Al-O		3624	3673
Ring stretching	1624		
Ring stretching	1593		
Ring stretching	1579		
Ring stretching	1508		
Ring stretching	1499		
Ring stretching	1473	1635	1638
Ring stretching+ CH bending	1434	1579	
CH bending+ Ring stretching	1410	1498	1501
CH bending+ Ring stretching	1381	1461	1465
CH bending	1286,1275	1384	1386
CH bending	1223	1317	1324
CH stretching+ CH bending	1206	1273	1277
C-O stretching+ CH bending	1166	1107	1107
CH wag	817		822
CH wag	781		789
CH wag	741		742
CH wag	710	535	659

5. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy)

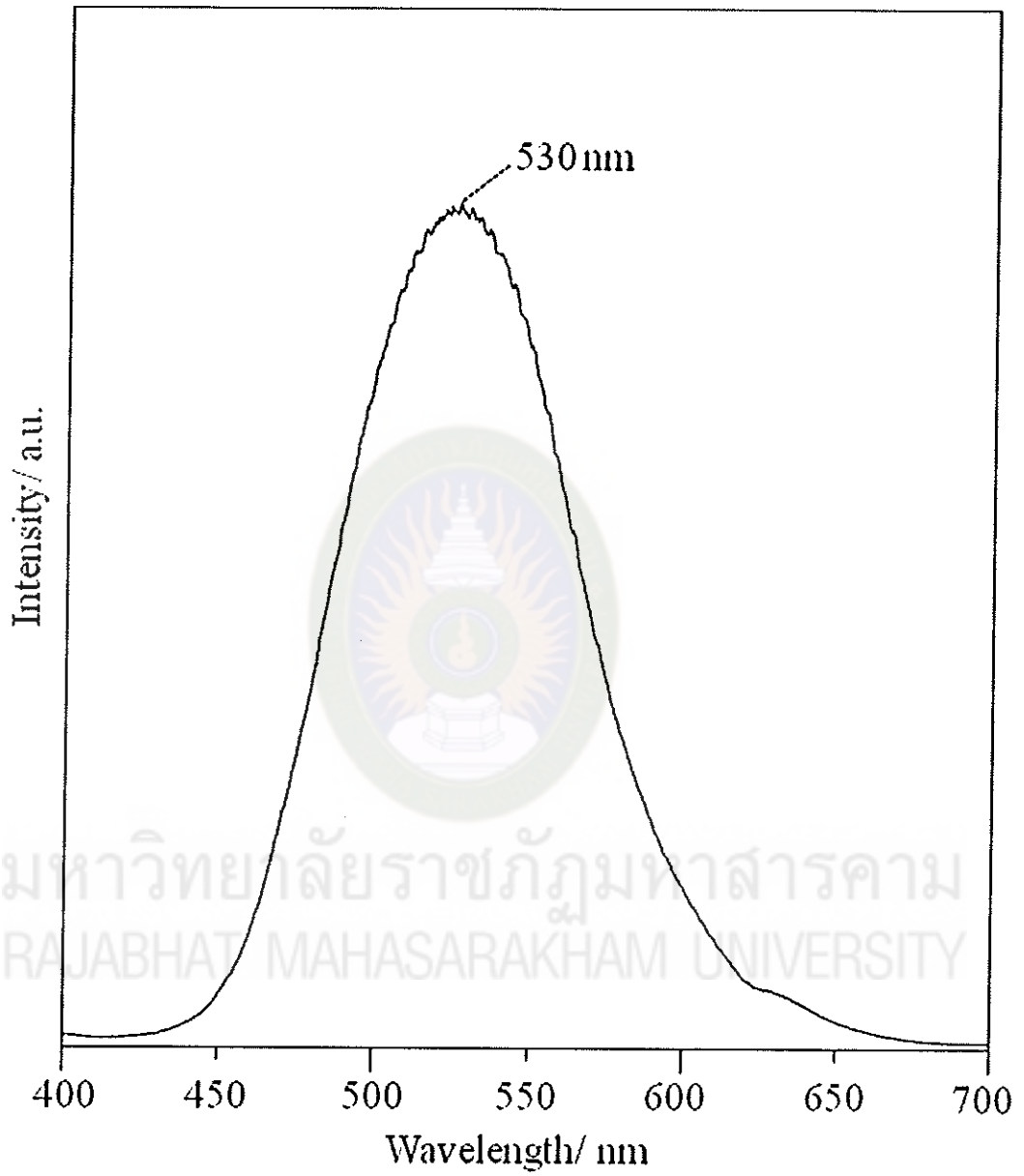
จาก Absorption สเปกตรัมของ 8-hydroxyquinoline (รูปที่ 4) พบแบนด์การดูดกลืน ที่ค่าความยาวคลื่นประมาณ 254 และ 366 nm Absorption สเปกตรัมของ Ga(III)-saponite พบ 1 แบนด์ที่ 253 nm (Karickhoff and Bailey, 1973) และเมื่อ Ga(III)-saponite ทำปฏิกิริยากับ 8-hydroxyquinoline ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Gaq₃-saponite พบ Absorption สเปกตรัมที่ 313 และ 379 nm เปลี่ยนแปลงไปจาก 8-hydroxyquinoline และ Ga(III)-saponite แสดงว่า 8-hydroxyquinoline เกิดโออร์ดิเนตกับ Ga(III) ได้ Gaq₃ ในช่องว่างของ saponite และจากการศึกษาของ Zhang และคณะ (1996) พบว่ามีรายงานการเกิดทรานซิชันของสารเชิงซ้อนของ 8-hydroxyquinoline ที่ 313-379 nm ซึ่งเป็นการทรานซิชันจาก $n - \pi^*$ และ $\pi - \pi^*$ และนอกจากนี้ Ghedini และคณะ (2003) ยังได้รายงานว่า สารประกอบ Gaq₃ มี Absorption สเปกตรัมหลักที่ตำแหน่ง 390 nm เป็นการยืนยันการเกิดสารเชิงซ้อน Gaq₃ (sapochak *et al.*, 1996, 2001) ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมจากเทคนิคฟลูออโรเมทรีต่อไป

6. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคฟลูออโรเมทรี (Fluorometry)

Ga(III)-saponite และ 8-hydroxyquinoline เป็นสารที่ไม่เปล่งแสงเมื่อให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 360 nm และจากลูมิเนสเซนซ์สเปกตรัมของ Gaq₃-saponite รูปที่ 5 พบว่าเมื่อให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 360 nm ผลิตภัณฑ์นี้มีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 530 nm แสดงว่าสารประกอบ Gaq₃-saponite ที่เตรียมได้สามารถเปล่งแสงได้ และแสงที่เปล่งออกมาที่ความยาวคลื่น 530 nm เกิดจากกระบวนการทรานซิชัน $\pi - \pi^*$ ของ 8-hydroxyquinoline (Crispini *et al.*, 2006, 2008) และจากการศึกษาพบว่า Gaq₃ ในสารละลาย dimethyl fomamine จะเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 542 nm ซึ่งเมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มและใช้ในวัสดุ LED จะให้แสงที่ความยาวคลื่น 535 nm (Burrows *et al.*, 1994) นอกจากนี้ยังได้มีผู้ศึกษาพบว่า Gaq₃ ที่เตรียมในสารละลาย dimethyl sulfoxide จะเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 525 nm (Ghedini *et al.*, 2003) และเมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์ม จะให้แสงที่ความยาวคลื่น 540 nm (Wang *et al.*, 2000) แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ Gaq₃ จะเปล่งแสงที่ช่วง แสงสีฟ้า ซึ่งความยาวคลื่นจะเปลี่ยนแปลงขึ้นกับสารละลายและการขึ้นรูป (Mahmoud *et al.*, 2009) จากค่าความยาวคลื่นที่ได้จากผลิตภัณฑ์เป็นการยืนยันว่าเกิดสารประกอบ Gaq₃ ในช่องว่างของซาโปไนต์



รูปที่ 4 Diffuse reflectance absorption สเปกตรัม ของ (a) 8-hydroxyquinoline (b) Ga(III)-saponite (c) Ga₃-saponite



รูปที่ 5 Luminescence สเปกตรัม ของ Gaq_3 -saponite

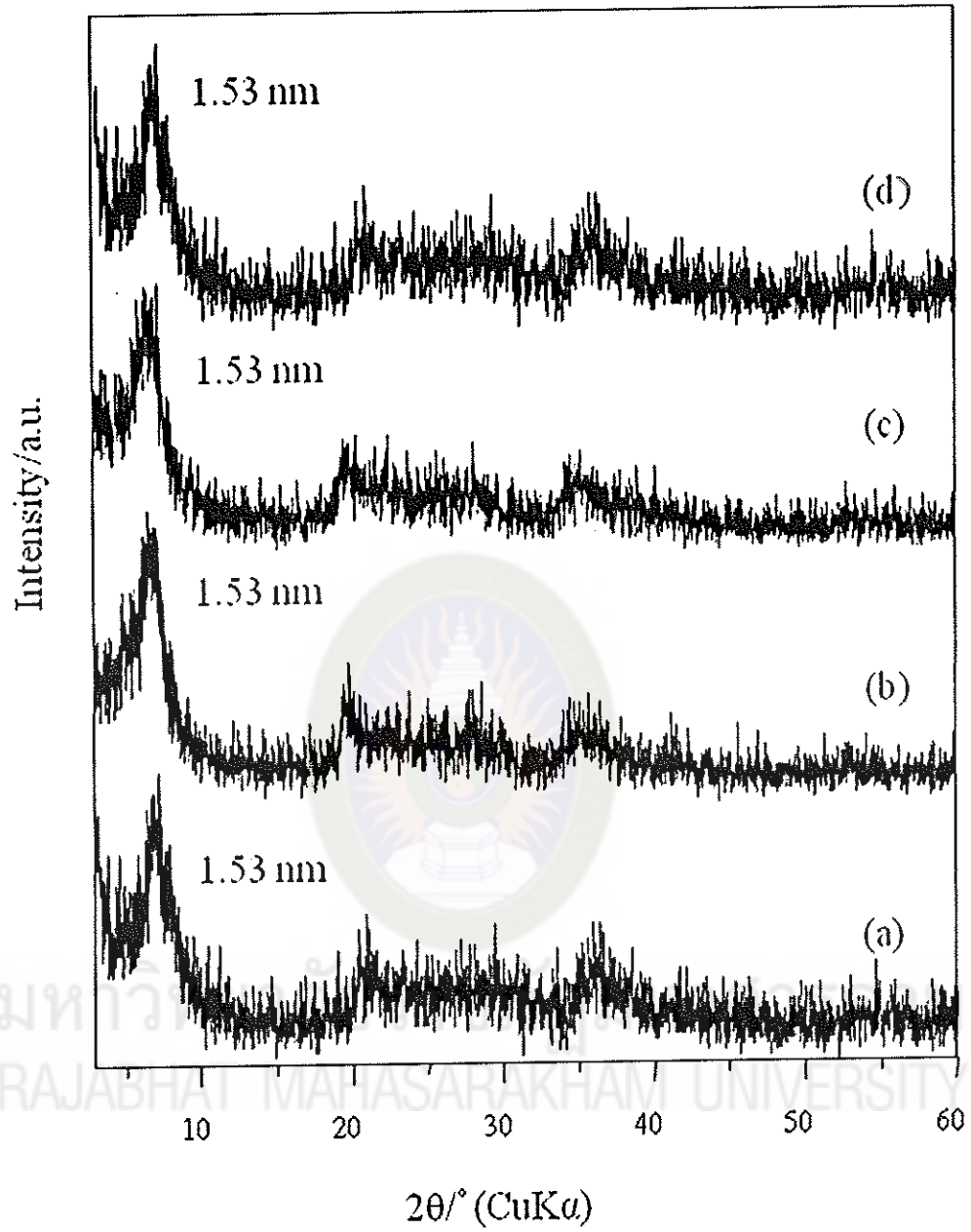
7. ผลการศึกษาความเสถียรของสารประกอบอินเทอร์คาเลชัน

7.1 ความเสถียรต่อระยะเวลา

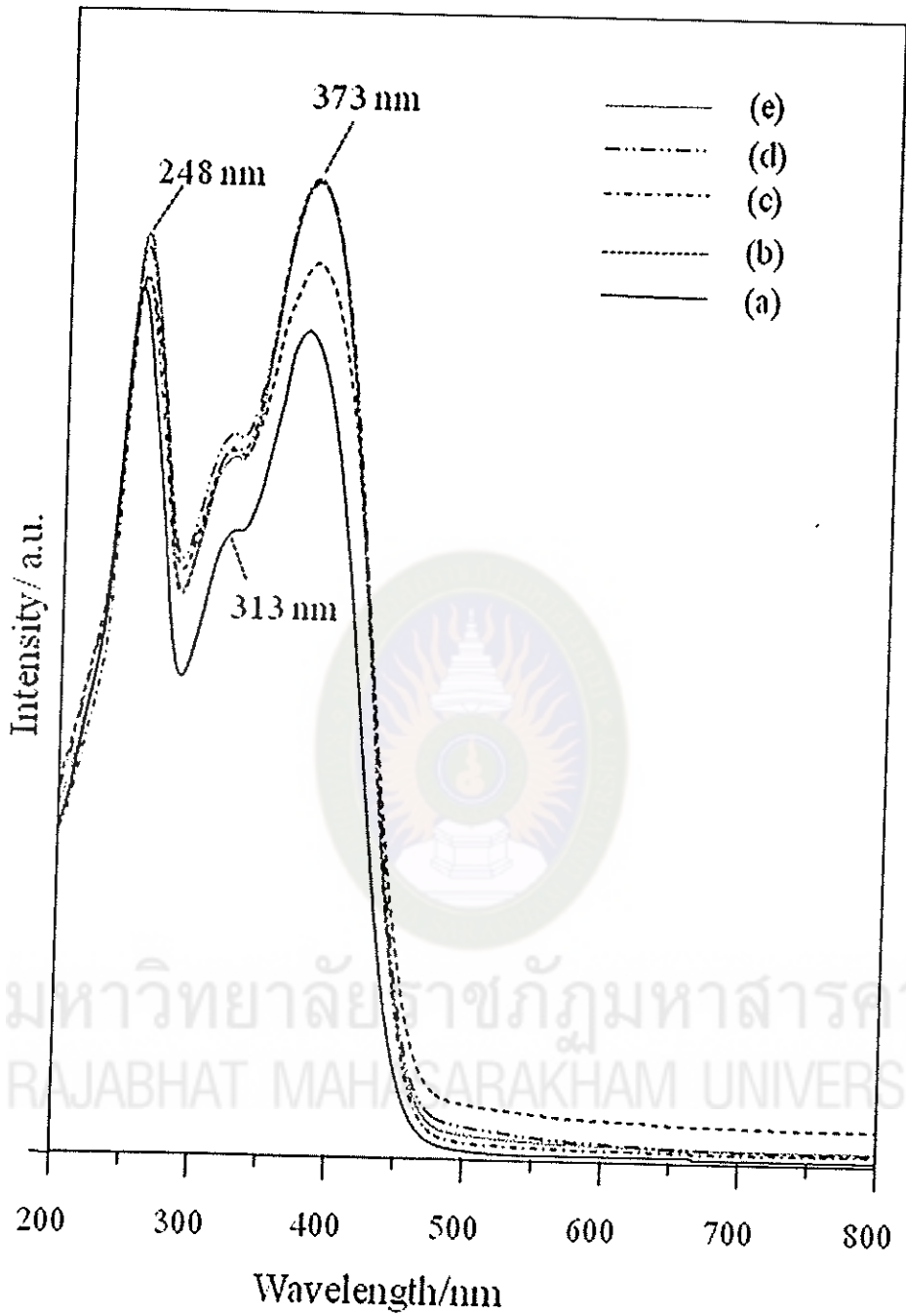
ทำการศึกษาความเสถียรต่อระยะเวลาการเก็บรักษาของสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมได้โดยเก็บในเคสิทริกเตอร์และนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD UV-Vis และ PL ซ้ำทุกสัปดาห์เป็นเวลา 4 สัปดาห์ ได้ข้อมูลดังต่อไปนี้

จาก XRD แพทเทิร์น รูปที่ 6 พบว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชันของ Gaq_3 -saponite มีค่าระยะห่างระหว่างเลเยอร์ครั้งที่ 1.53 nm แสดงว่าที่เวลาผ่านไป 4 สัปดาห์สารประกอบภายในเลเยอร์ไม่เกิดปฏิกิริยาออกมาสู่ผิวด้านนอก เช่นเดียวกับข้อมูลที่ได้จาก UV-Vis ที่พบว่าตัวอย่างมีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นเดิมเมื่อเวลาผ่านไป 4 สัปดาห์ แต่เมื่อตรวจสอบด้วย PL สเปกตรัมพบว่าที่ 1 สัปดาห์มีค่า การคายแสงสูงมากจนทำให้ intensity เกิน 1000 a.u. และเมื่อเวลาผ่านไปสัปดาห์ที่ 2 ตัวอย่างมีการคายแสงลดต่ำลงมาเท่ากับที่เวลาเริ่มต้นจนถึงเวลา 4 สัปดาห์ เป็นผลมาจากการที่สารประกอบ Gaq_3 เกิดการจัดเรียงตัวภายในช่องว่างของเลเยอร์ได้ดีขึ้นที่เวลาผ่านไป 1 สัปดาห์แต่ไม่เสถียรจึงทำให้โมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงโดยจากราคาการคายแสงคงที่ตั้งแต่สัปดาห์ที่ 2 แสดงให้เห็นว่าจัดเรียงตัวสมดุลที่สัปดาห์ที่สองและคงสภาพจนถึง 4 สัปดาห์ ดังรูปที่ 8

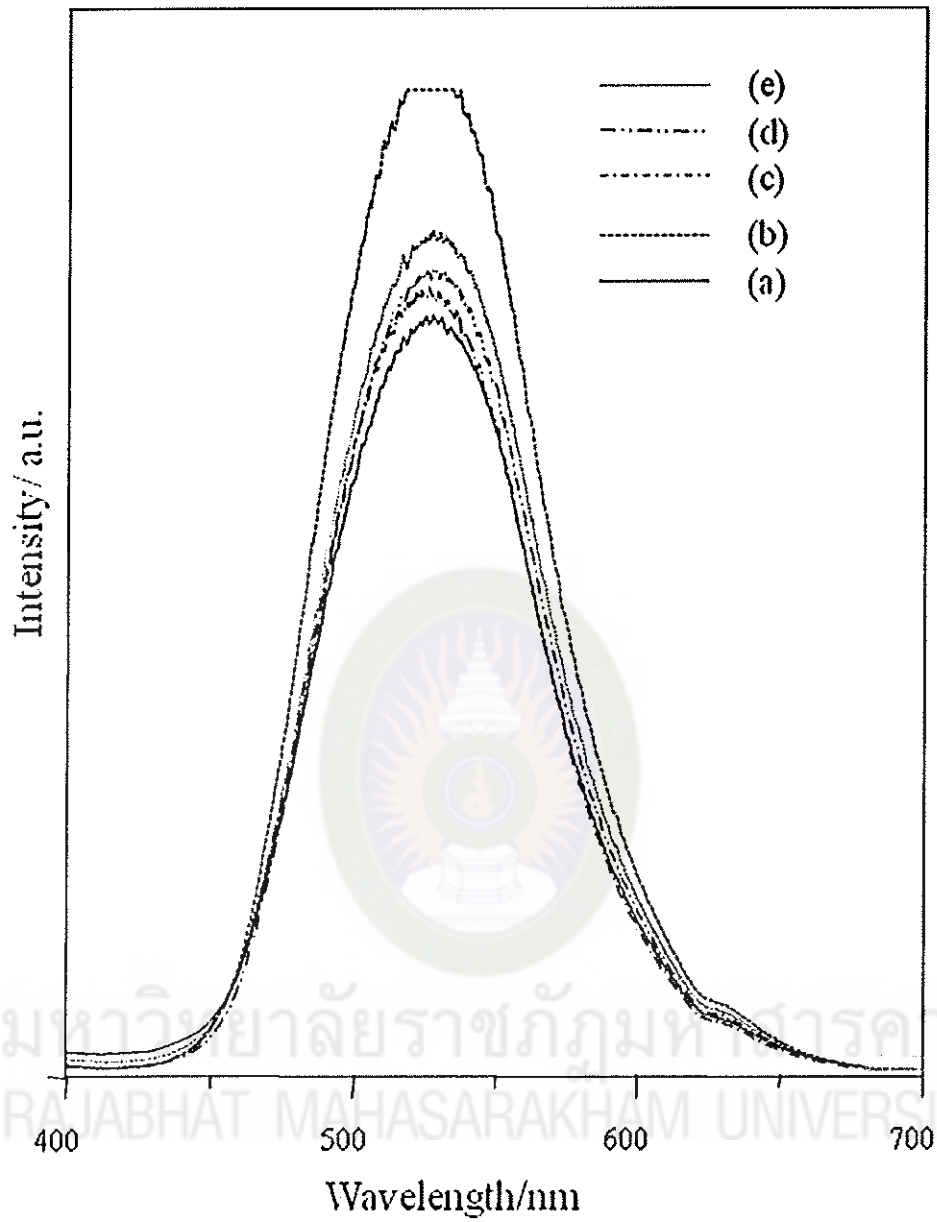
สรุปได้ว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชันมีการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างการเรียงตัวที่เวลา 1 สัปดาห์และมีความเสถียร โดยโมเลกุลของ Gaq_3 ไม่มีการสลายตัวที่เวลา 4 สัปดาห์



รูปที่ 6 XRD แพทเทิร์นของ (a) Gaq₃-saponite (b) Gaq₃-saponite เวลา 1 สัปดาห์ (c) Gaq₃-saponite เวลา 2 สัปดาห์ (d) Gaq₃-saponite เวลา 3 สัปดาห์ (e) Gaq₃-saponite เวลา 4 สัปดาห์



รูปที่ 7 Diffuse reflectance absorption สเปกตรัม ของ (a) Gaq_3 -saponite (b) Gaq_3 -saponite เวลา 1 สัปดาห์ (c) Gaq_3 -saponite เวลา 2 สัปดาห์ (d) Gaq_3 -saponite เวลา 3 สัปดาห์ (e) Gaq_3 -saponite เวลา 4 สัปดาห์



รูปที่ 8 Luminescence สเปกตรัม ของ (a) Gaq_3 -saponite (b) Gaq_3 -saponite เวลา 1 สัปดาห์ (c) Gaq_3 -saponite เวลา 2 สัปดาห์ (d) Gaq_3 -saponite เวลา 3 สัปดาห์ (e) Gaq_3 -saponite เวลา 4 สัปดาห์

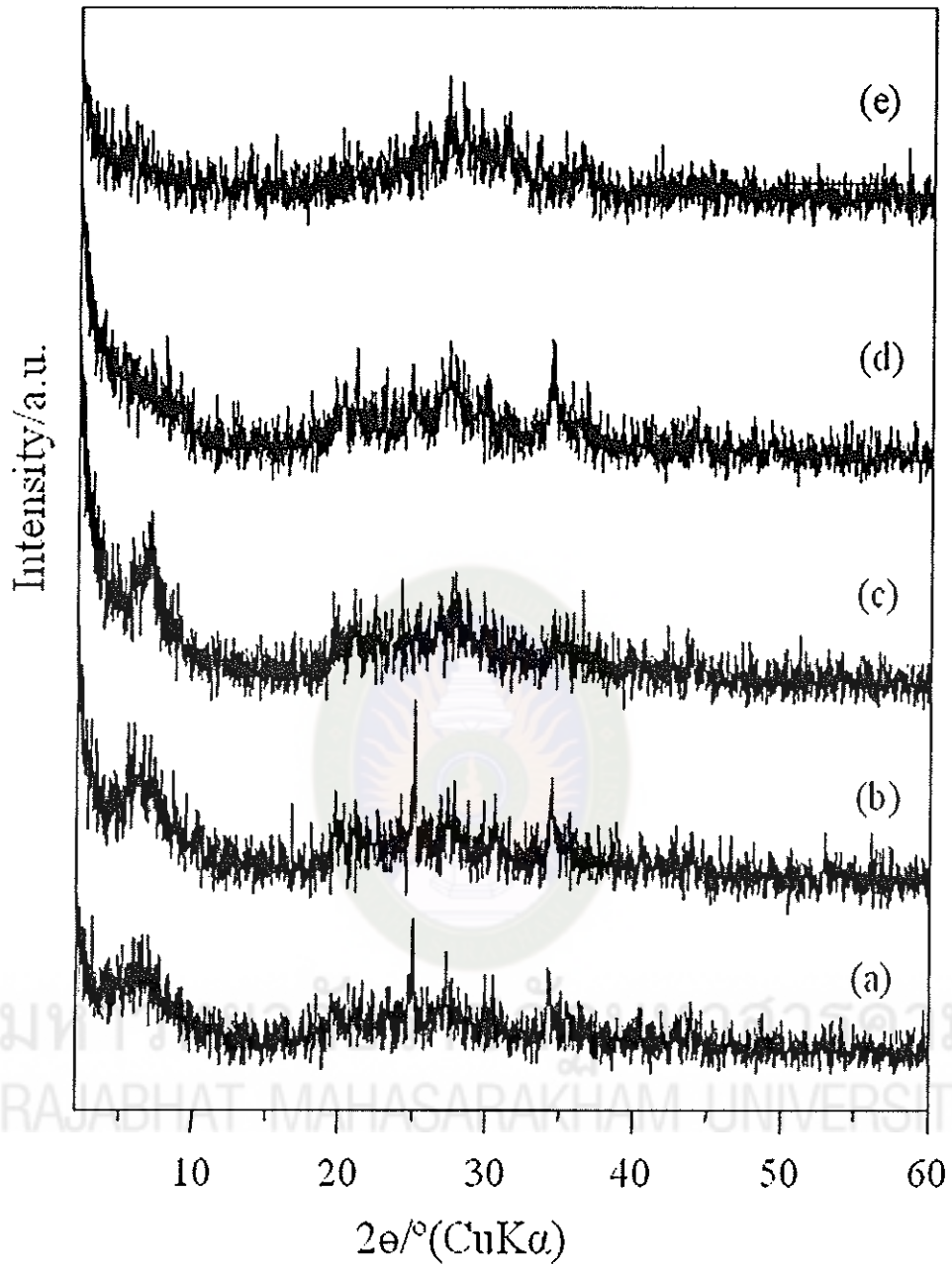
7.2 ความเสถียรเชิงความร้อน

ทำการศึกษาความเสถียรเชิงความร้อนของสารประกอบอินเตอร์คาเลชันที่เตรียมได้ โดยเผาที่อุณหภูมิ 200 400 600 และ 800°C เก็บในเคลติกเคเตอร์จนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD UV-Vis และ PL ได้ข้อมูลดังต่อไปนี้

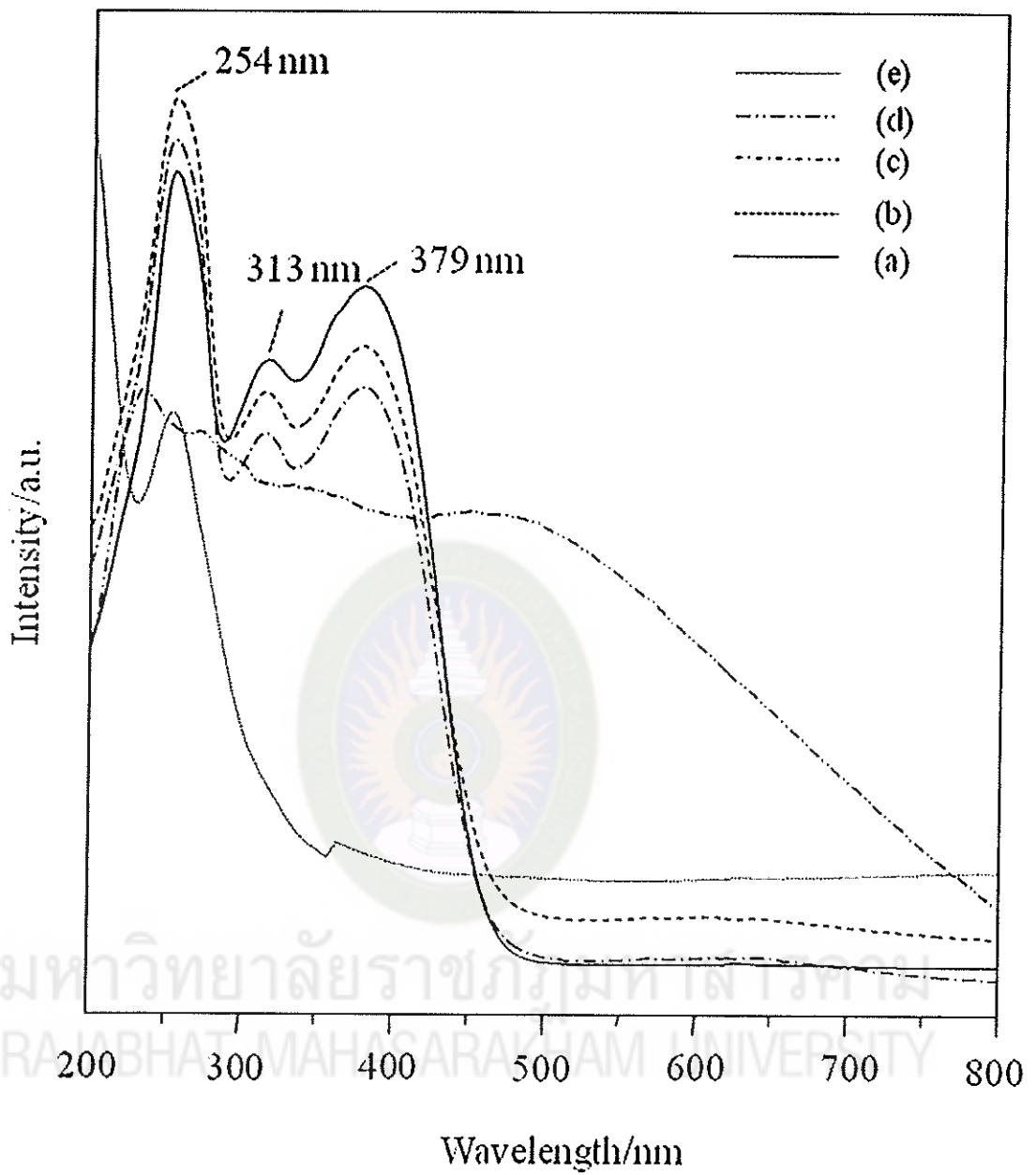
จาก XRD แพทเทิร์น รูปที่ 9 พบว่าสารประกอบอินเตอร์คาเลชันของ Ga_q -saponite มีค่าระยะห่างระหว่างเลเยอร์คั้งที่ 1.53 nm จนถึงอุณหภูมิ 600°C และที่อุณหภูมิ 800°C เกิดการสลายตัวทำให้พีค XRD เปลี่ยนรูปร่าง แสดงสารประกอบอินเตอร์คาเลชันสามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 600°C จึงเหมาะสมในการประยุกต์ใช้งานกับวัสดุเปล่งแสงที่อุณหภูมิสูงได้

เมื่อตรวจสอบด้วย UV-Vis รูปที่ 10 พบว่าตัวอย่างมีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นเดิมเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 200 และ 400°C ที่อุณหภูมิ 600°C สเปกตรามีการเปลี่ยนแปลงโดยมีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 379 nm ลดลงแสดงว่าสารประกอบ Ga_q มีการสลายตัวบางส่วน และที่อุณหภูมิ 800°C ไม่พบการดูดกลืนคลื่นแสงที่เป็นสมบัติของสารประกอบ แสดงว่า Ga_q ในช่องว่างของซาโพไนต์มีการสลายตัวทั้งหมด และเมื่อตรวจสอบด้วย PL สเปกตรารูปที่ 11 พบว่าที่อุณหภูมิ 600°C สเปกตรามีค่าการคายแสงลดลง แสดงว่าสารประกอบ Ga_q มีการสลายตัวบางส่วน และที่อุณหภูมิ 800°C ไม่พบการคายแสงสอดคล้องกับ UV-Vis

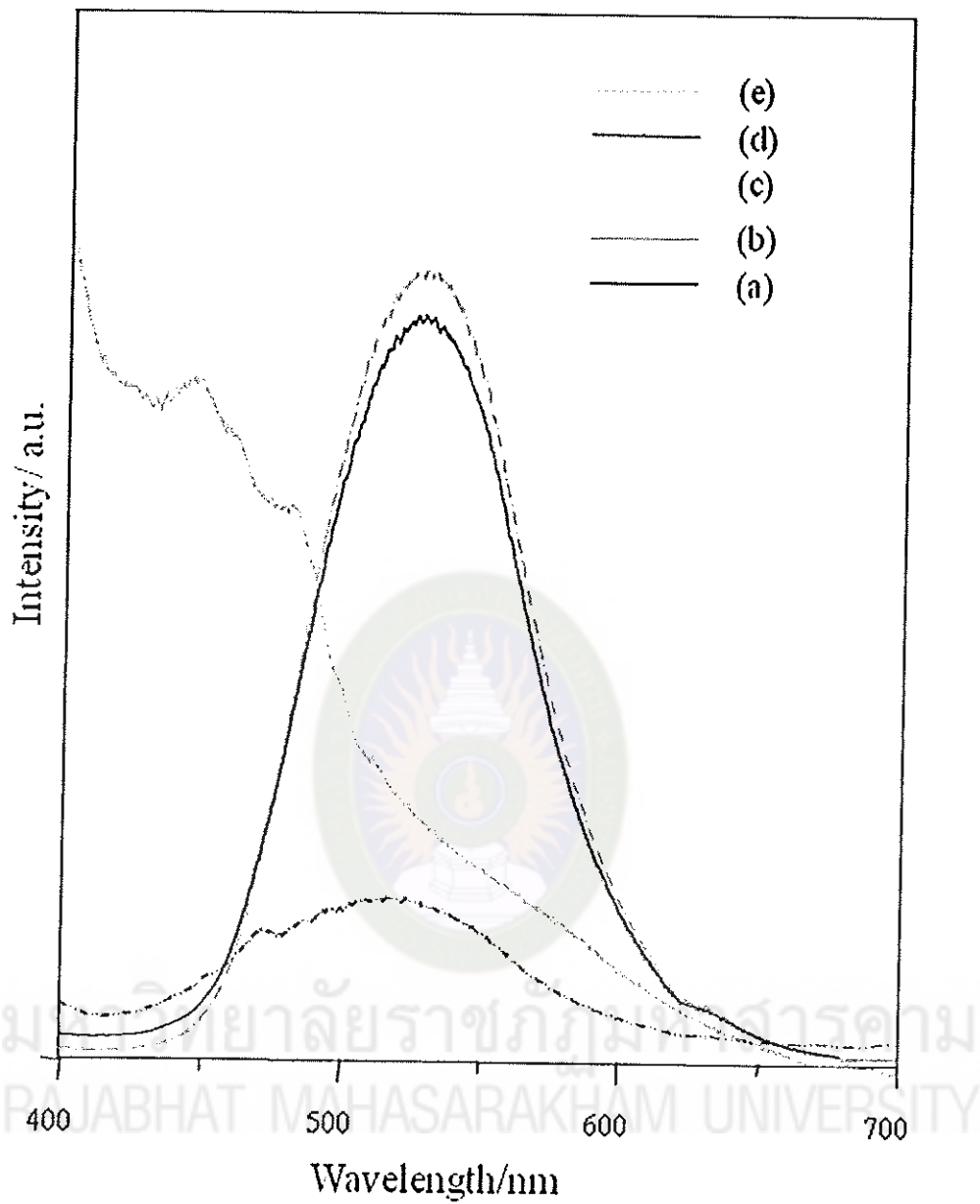
สรุปได้ว่าสารประกอบอินเตอร์คาเลชันเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 600°C และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 800°C



รูปที่ 9 XRD แพทเทิร์นของ (a) Gaq_3 -saponite (b) Gaq_3 -saponite เหวา 200°C (c) Gaq_3 -saponite เหวา 400°C (d) Gaq_3 -saponite เหวา 600°C (e) Gaq_3 -saponite เหวา 800°C



รูปที่ 10 Diffuse reflectance absorption สเปกตรัม ของ (a) Gaq₃-saponite (b) Gaq₃-saponite เฝอ 200°C (c) Gaq₃-saponite เฝอ 400°C (d) Gaq₃-saponite เฝอ 600°C (e) Gaq₃-saponite เฝอ 800°C



รูปที่ 11 Luminescence สเปกตรัม ของ (a) Gaq_3 -saponite (b) Gaq_3 -saponite เสร็จ 200°C (c) Gaq_3 -saponite เสร็จ 400°C (d) Gaq_3 -saponite เสร็จ 600°C (e) Gaq_3 -saponite เสร็จ 800°C

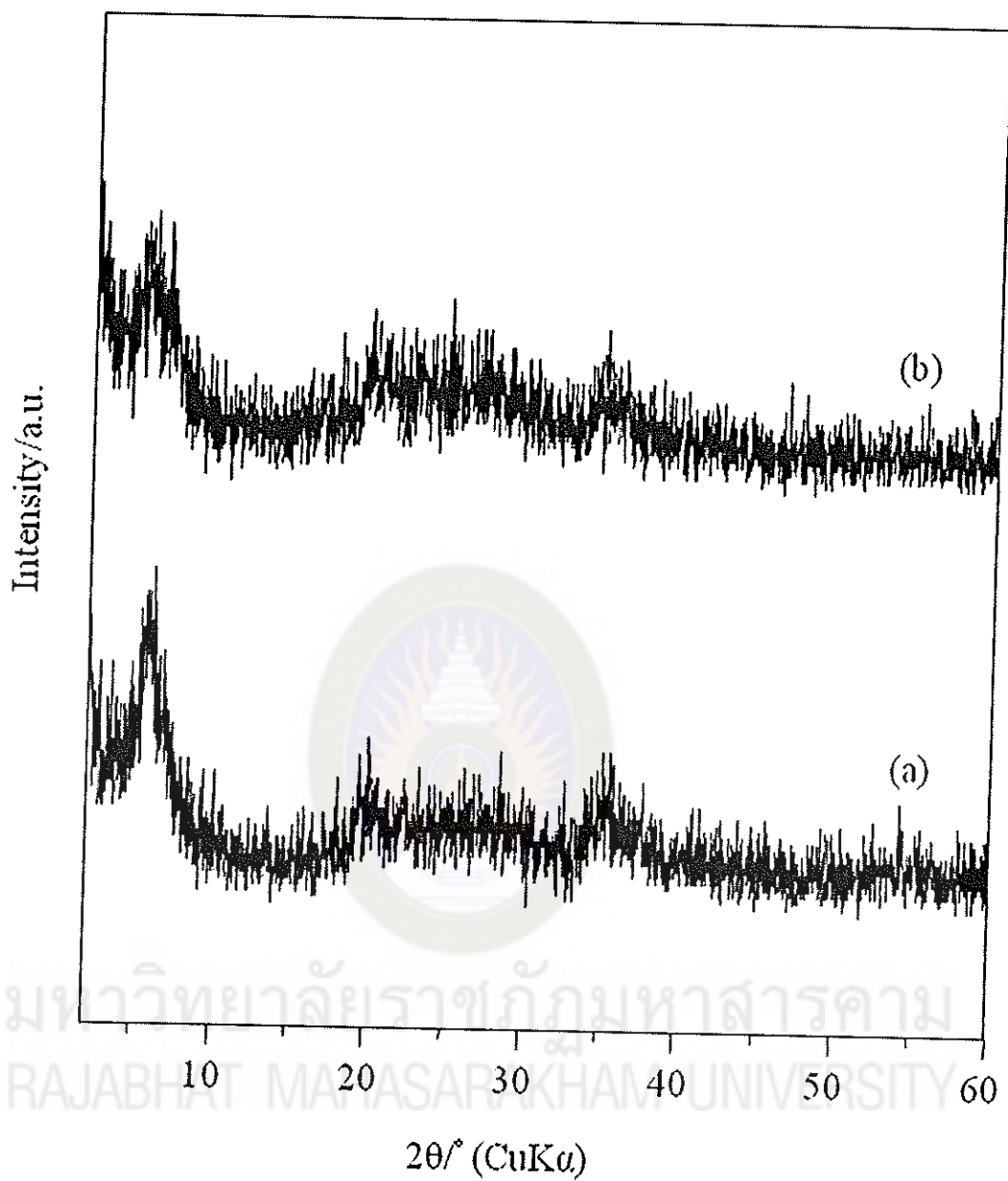
7.3 ความเสถียรต่อตัวทำละลาย

ทำการศึกษาความเสถียรต่อตัวทำละลายของสารประกอบอินเทอร์คาเลชันที่เตรียมได้ โดยนำไปละลายในเอทานอล/น้ำ อัตราส่วน 1/10 เป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้วนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ PL ได้ข้อมูลดังต่อไปนี้

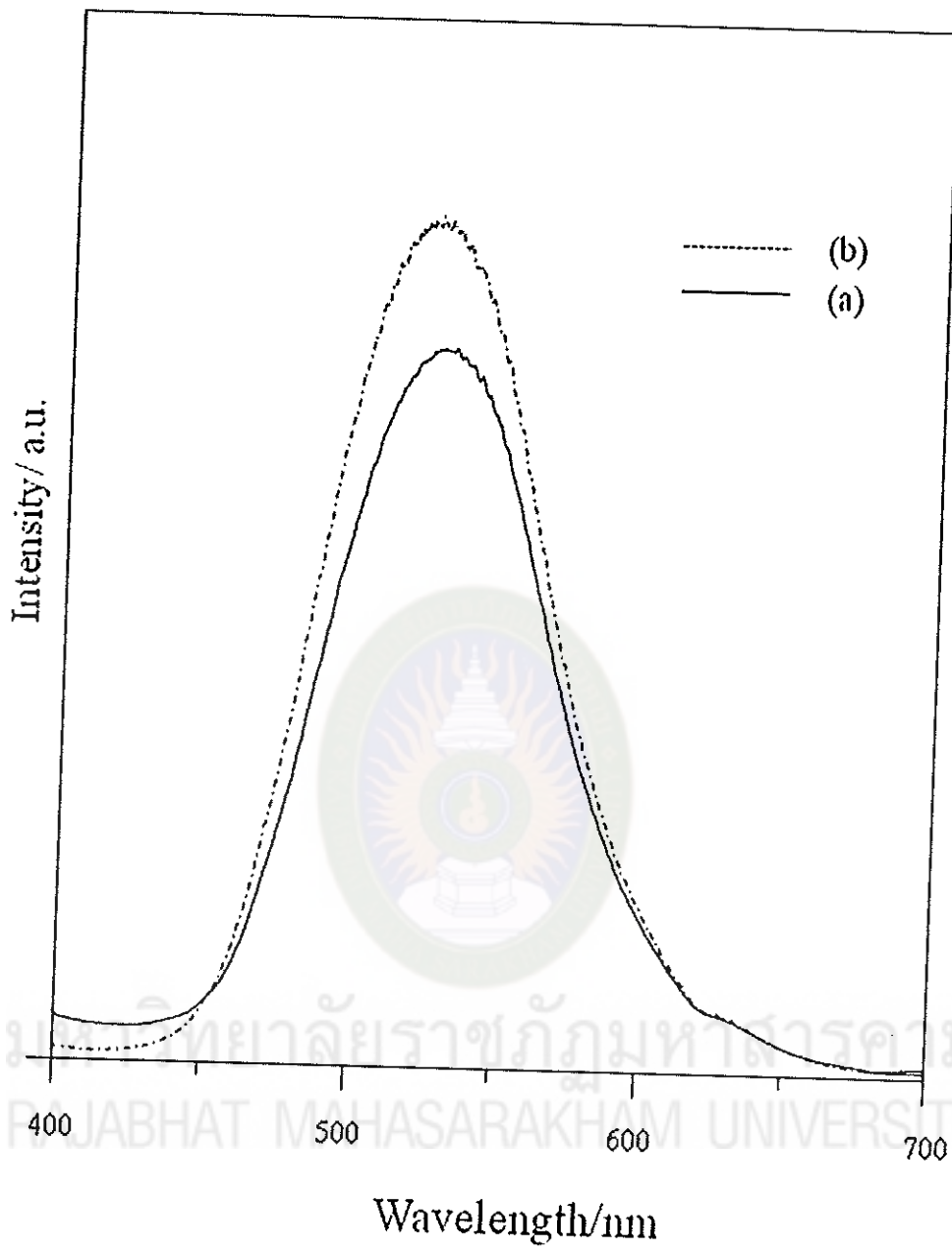
จาก XRD แพทเทิร์น รูปที่ 12 พบว่าสารประกอบอินเทอร์คาเลชันของ Ga_2S_3 -saponite มีค่าระยะห่างระหว่างเลเยอร์คั้งที่ 1.53 nm เมื่อดำรงด้วยสารละลายเอทานอล เมื่อตรวจสอบด้วย PL สเปกตรารูปที่ 13 พบว่า สเปกตรามีค่าการคายแสงเพิ่มขึ้นเมื่อดำรงด้วยสารละลายเอทานอล แสดงว่าสารประกอบ Ga_2S_3 มีการกระจายตัวเป็นระเบียบมากขึ้น โดยผลของสารละลายจึงทำให้มีค่าการคายแสงสูงขึ้น



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



รูปที่ 12 XRD แพทเทิร์นของ (a) Gaq₃-saponite (b) Gaq₃-saponite หลังล้างด้วยเอทานอล



รูปที่ 13 Luminescence สเปกตรัม ของ (a) Gaq₃-saponite (b) Gaq₃-saponite หลังล้างด้วย เอทานอล