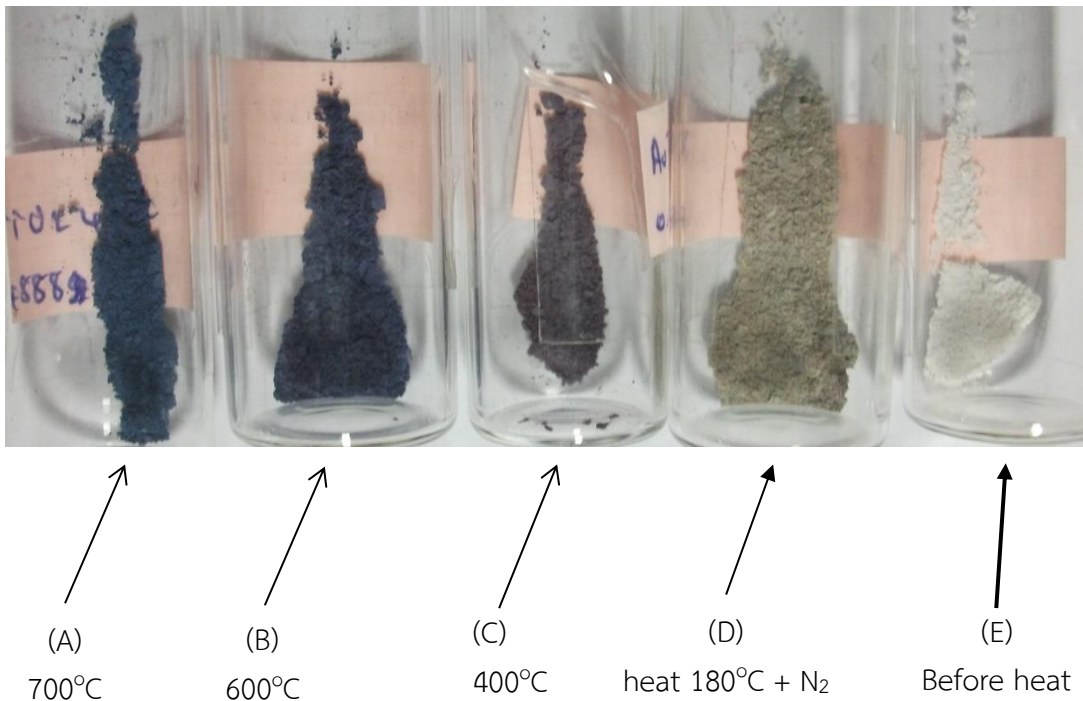


## บทที่ 4 ผลการวิจัย

### การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub>

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> ดัดแปลงมาจาก Angthararuk, Sutthivaiyakit, Blaise, Gagné, & Sutthivaiyakit (2015) ได้ของแข็งผงสีขาว ดังภาพที่ 4.1 (E) นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> เปลี่ยนเป็นสีเทา ดังภาพที่ 4.1 (D) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> ไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ได้ผลดังภาพ 4.1 (A-C) สีของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> เปลี่ยนเป็นสีม่วง สีส้ม และน้ำเงินออกเขียว เป็นเพราะขนาดของอนุภาคทองคำที่เกาะบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ (Torrell et al., 2010; Wang et al., 2007)

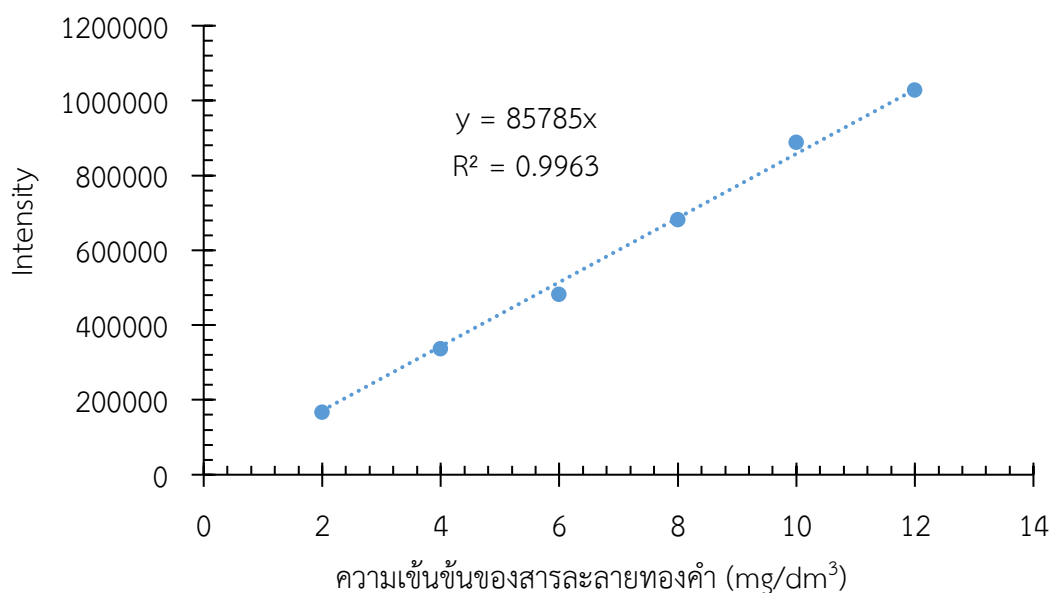


ภาพที่ 4.1 ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ให้ความร้อนและเผาที่อุณหภูมิต่างกัน

ผลการวิเคราะห์หาปริมาณทองคำบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง ICP การเตรียมกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ของทองคำกับค่าความเข้มแสง โดยเตรียมจากสารละลายมาตรฐานทองคำเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร เป็น 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร แสดงดังตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ทำการย่อยตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> (Digestion) ด้วยกรดเข้มข้น HCl:HNO<sub>3</sub> อัตราส่วน 3:1 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบปริมาณทองคำบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 0.93 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของทองคำต่อค่าความเข้มแสง

ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานทองคำ (มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)	Intensity
2	166273
4	336669
6	482102
8	680492
10	887312
12	1028068

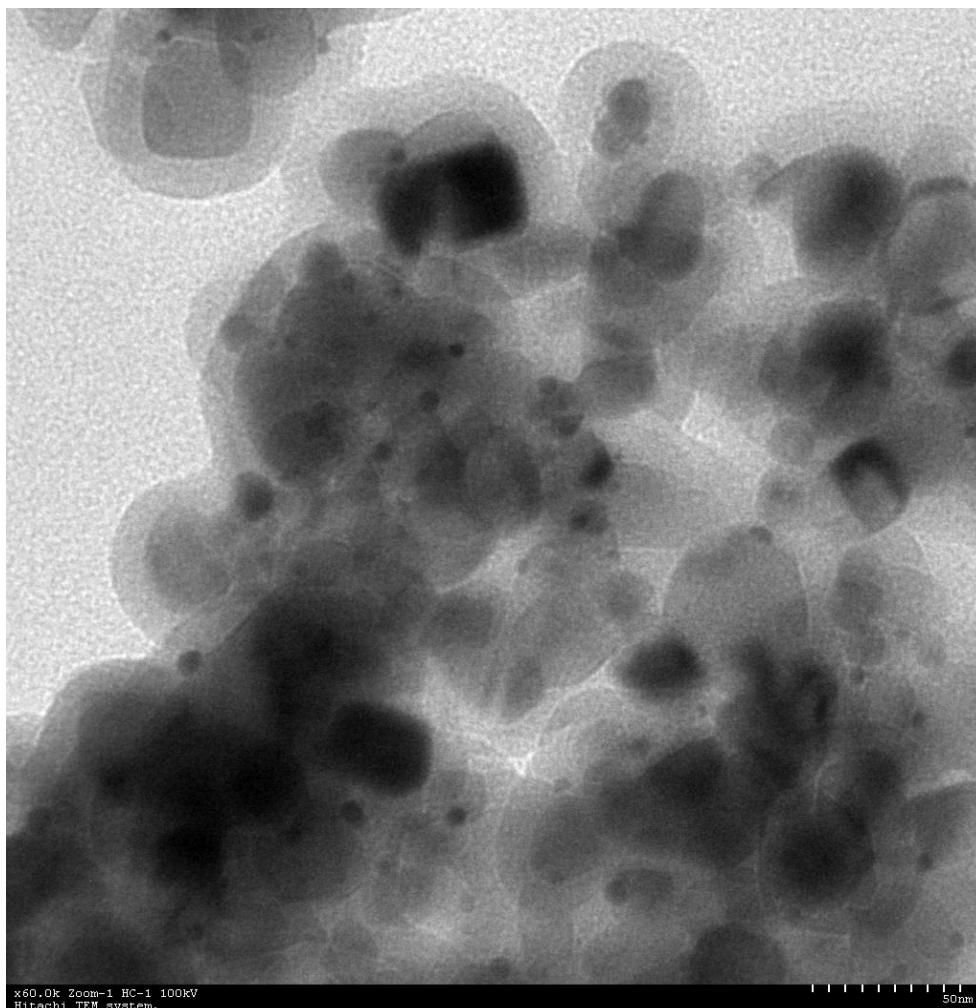


ภาพที่ 4.2 กราฟมาตรฐานสารละลายทองคำใน 0.5 M HNO<sub>3</sub>

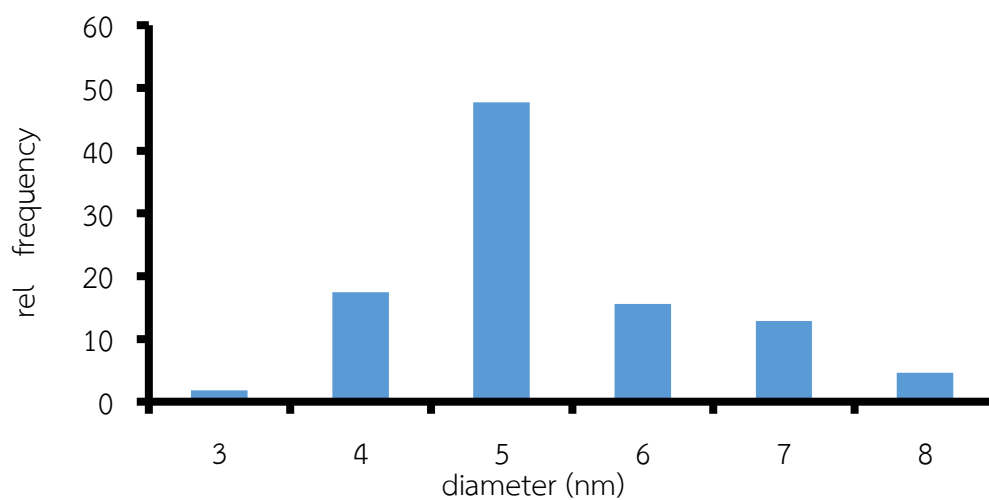
### ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากการสังเคราะห์ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> และทำการเผาตัวเร่งที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission electron microscope (TEM) แสดงดังภาพที่ 4.3-4.8

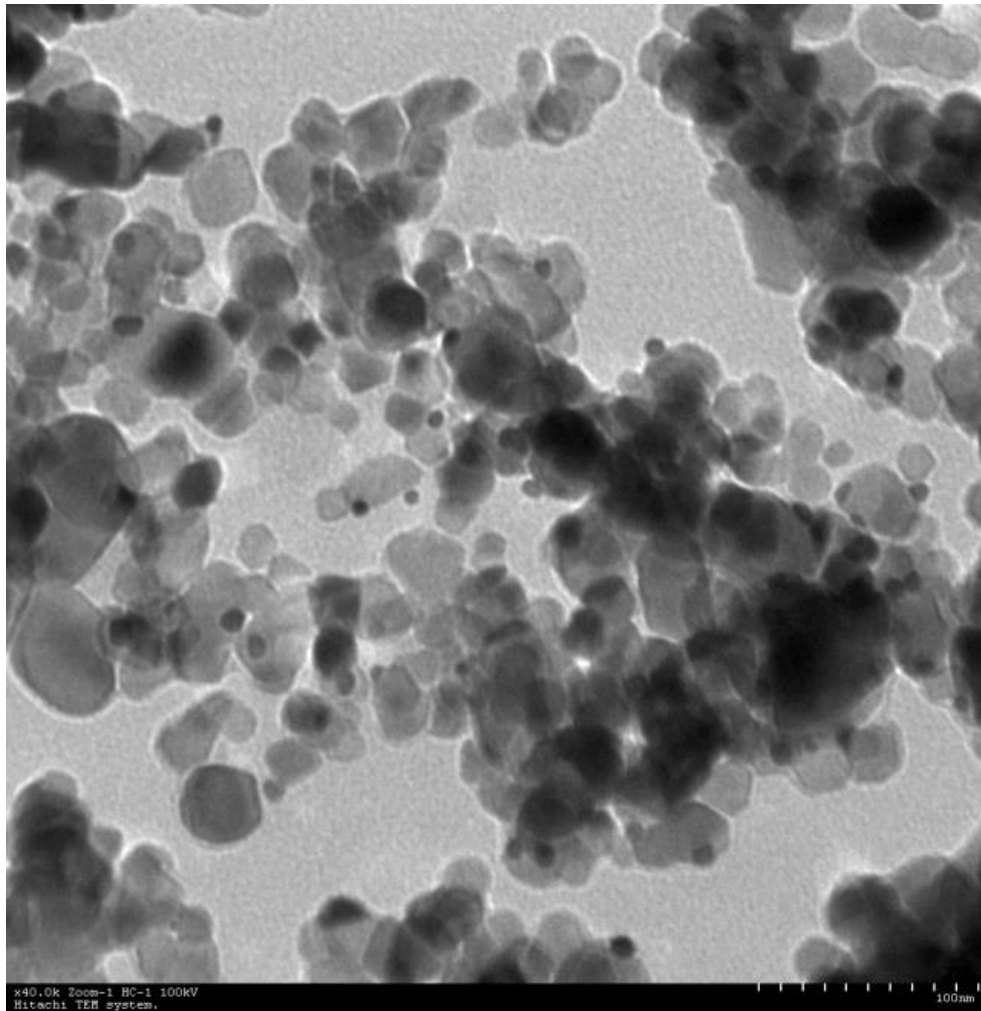
จากภาพ 4.3 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 60,000 เท่า โดยใช้ลวดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ทรงกลมสีดำที่ขนาดเล็กแสดงถึงอนุภาคทองคำที่ยึดเกาะบนอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (สีอ่อน) ที่มีขนาดใหญ่ นำภาพถ่าย 6 ภาพ สำหรับตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เผาที่ 400 องศาเซลเซียส วัดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทองคำ ได้ค่าเฉลี่ยแสดงดังภาพ 4.4 ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เผาที่ 600 และ 700 °C ทำการหาขนาดของอนุภาคทองคำเช่นเดียวกับเผาที่ 400 °C แสดงดังภาพที่ 4.5-4.8 รายละเอียดภาพอยู่ในภาคผนวก ข



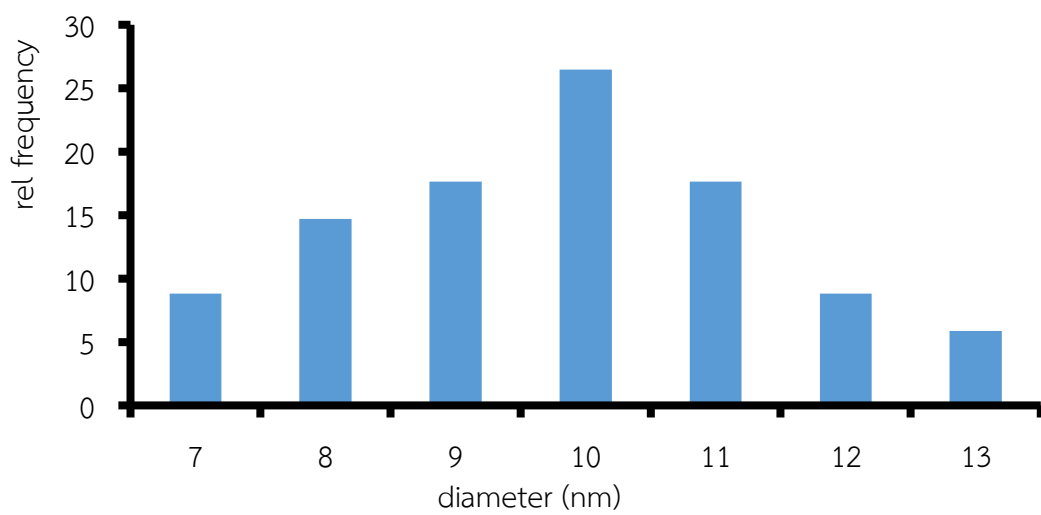
ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 400 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน  
ที่กำลังขยาย 60,000 เท่า โดยใช้ลวดทังสเทนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน



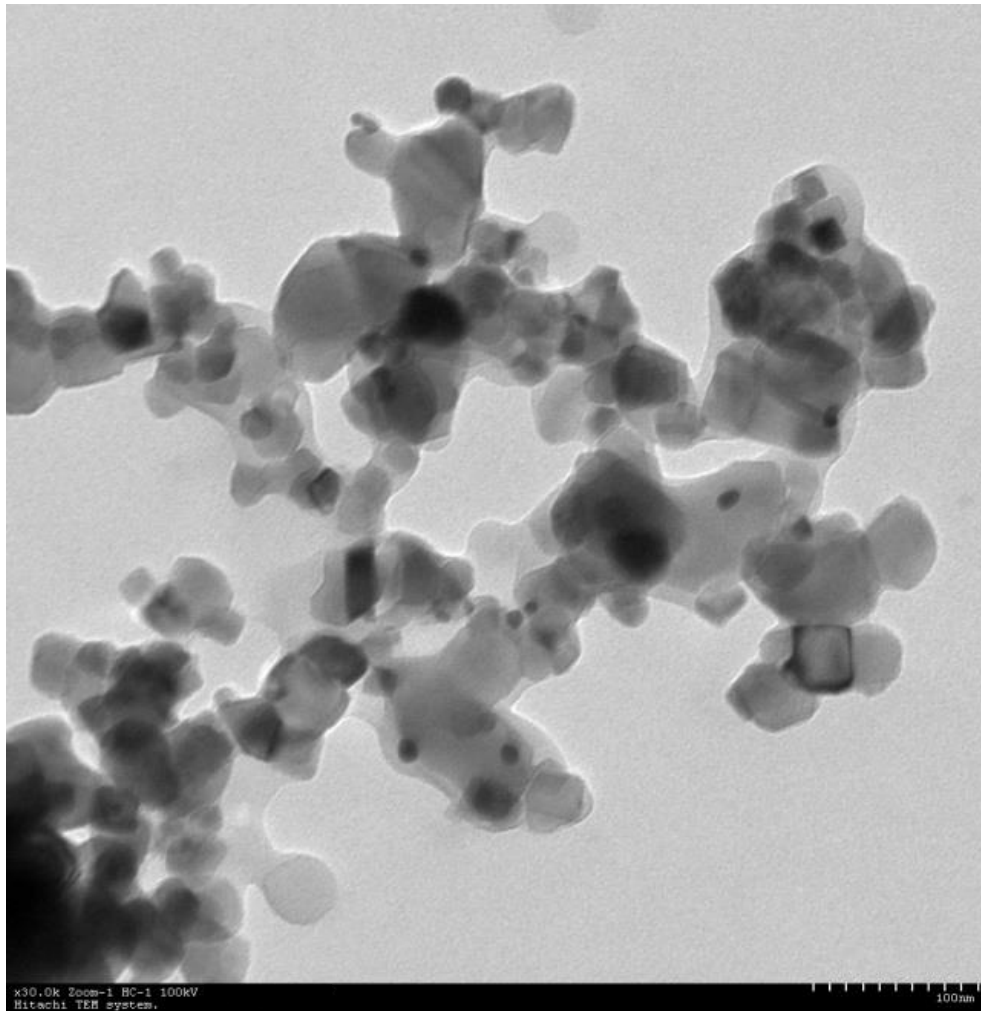
ภาพที่ 4.4 ขนาดของอนุภาคท่อนำบอนไทเทเนียมไดออกไซด์เผาที่ 400 °C



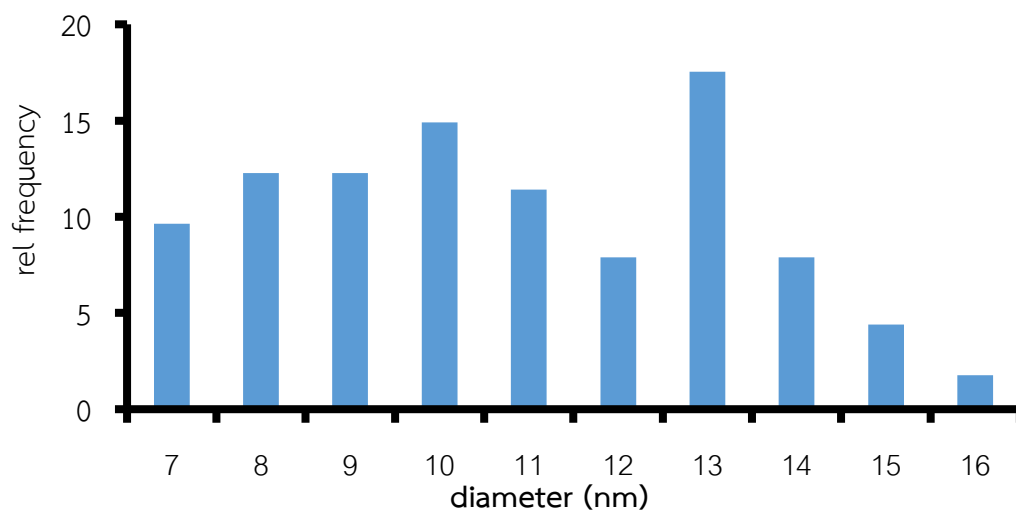
ภาพที่ 4.5 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 600 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า โดยใช้ลวดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน



ภาพที่ 4.6 ขนาดของอนุภาคทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์เผาที่ 600 °C



ภาพที่ 4.7 ภาพถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 700 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 30,000 เท่า โดยใช้ลวดทังสเตนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

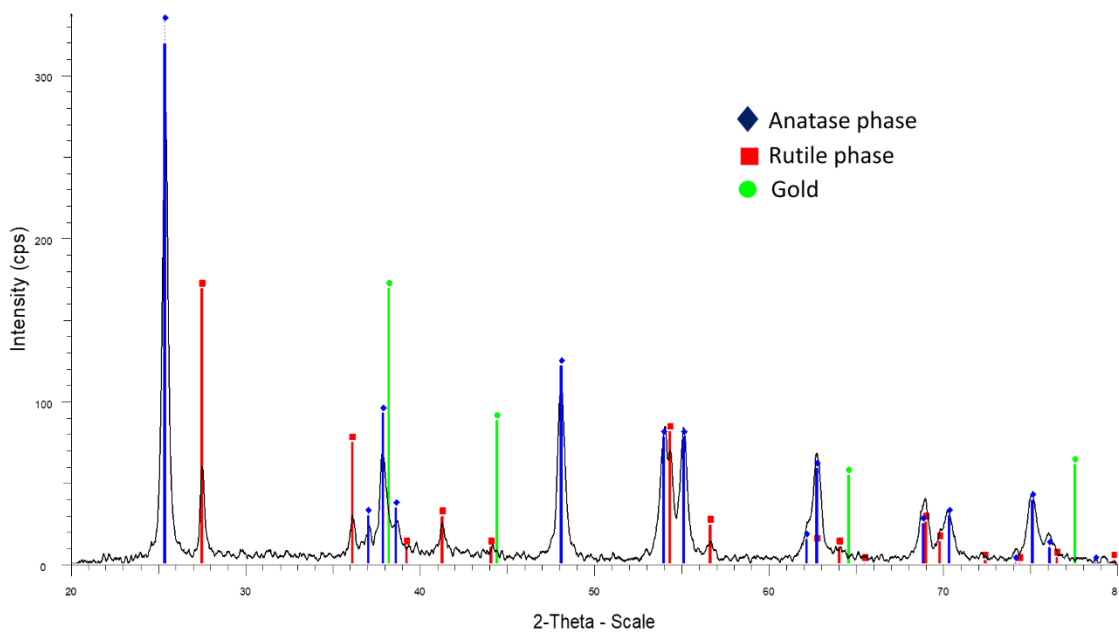


ภาพที่ 4.8 ขนาดของอนุภาคทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์เผาที่ 700 °C

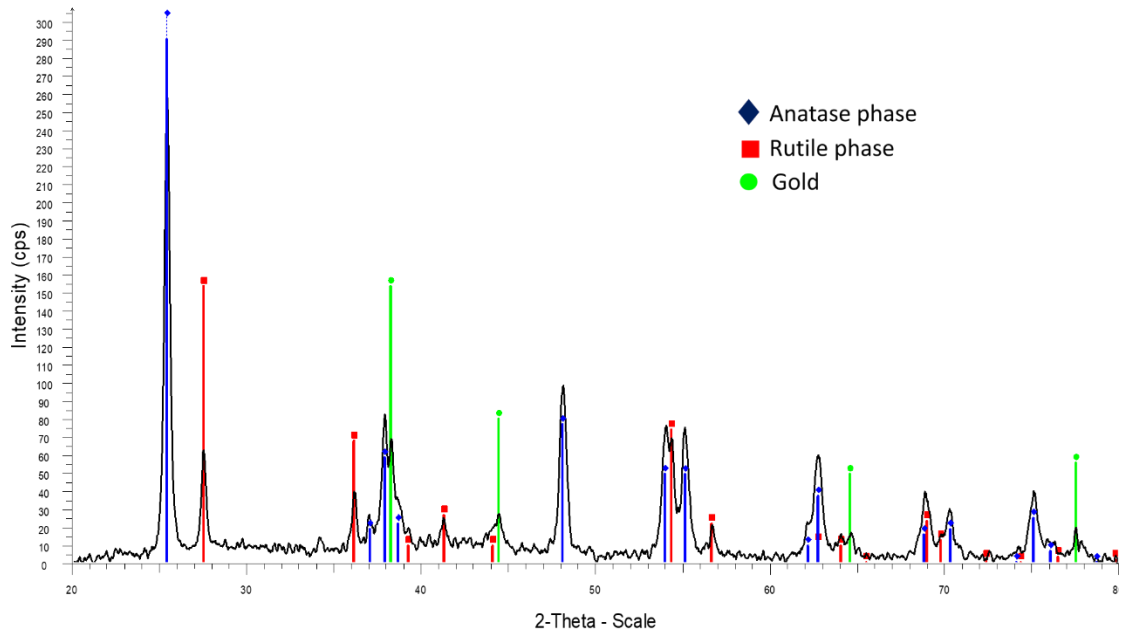
### ผลการวิเคราะห์ลักษณะของโครงสร้างของตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

การวิเคราะห์และระบุชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันหรือเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลการศึกษาเป็นดิฟแฟรกโตแกรมของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> โดยการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity, cps) ในแกน Y และค่ามุม 2θ (deg.) ในแกน X แสดงดังภาพ 4.9-4.12

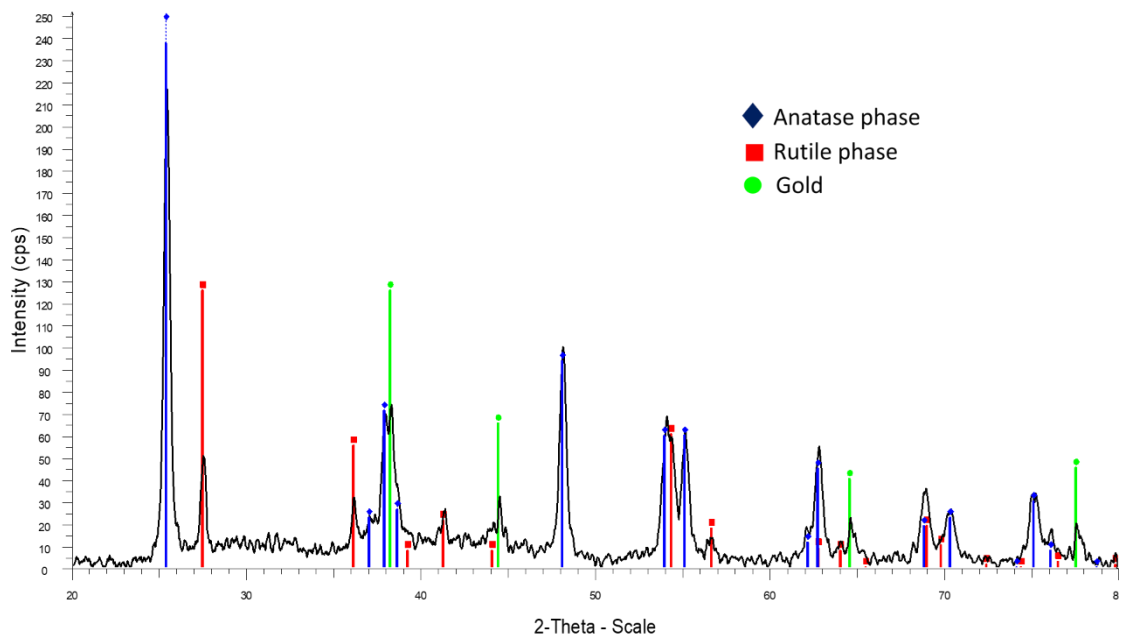
จากภาพ 4.9 เป็นดิฟแฟรกโตแกรมของไทเทเนียมไดออกไซด์ปราศจากการเจืออนุภาคทองคำ พบพีคหลักที่เป็นเฟสอะนาไทต์เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ คือ 25.27, 36.91, 37.77 และ 38.52 ขณะที่พีคหลักของรูไทร์ 27.42, 36.13, 39.20 และ 41.20



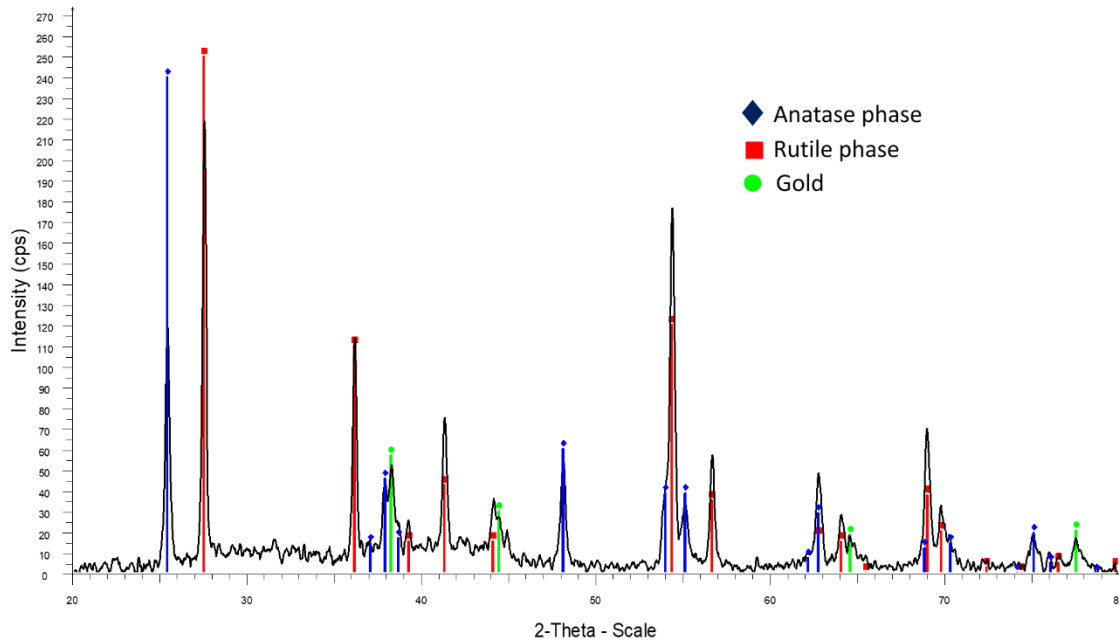
ภาพที่ 4.9 ดิฟแฟรกโตแกรมของตัวเร่งที่ปราศจากการเจืออนุภาคทองคำ (TiO<sub>2</sub>, P25)



ภาพที่ 4.10 ดิฟแฟรกโตแกรมของตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 400 °C



ภาพที่ 4.11 ดิฟแฟรกโตแกรมของตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 600 °C



ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ต่อสัดส่วนของเฟสรูไทล์

ตัวเร่ง Au/TiO <sub>2</sub> เผา ที่	Obs. Max 2-Theta °		ร้อยละของ เฟสรูไทล์	ร้อยละของ อะนาเทส
	25.4	27.5		
	<i>I</i> <sub>A(101)</sub>	<i>I</i> <sub>R(110)</sub>		
unmodified 400 °C	235	49	21	79
400 °C	253	33	14	86
600 °C	216	67	28	72
700 °C	104	155	65	35

พบว่าเมื่อนำตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ทำการเผาที่ 400, 600 และ 700 °C ได้เฟสอะนาเทส ร้อยละ 86, 72 และ 35 ตามลำดับ ซึ่งเฟสอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการผลิตสารออกซิไดซ์ที่แรง (Kusior et al., 2018) ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์ สอดคล้องกับขนาดอนุภาคของทองคำแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งต่อขนาดอนุภาคทองคำ และสัดส่วนเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่ง Au/TiO <sub>2</sub> เผาที่ °C	ขนาดของอนุภาคทองคำ (nm)	สัดส่วนร้อยละเฟสรูไทล์
	จากเครื่อง TEM	จากเครื่อง XRD
400	5.02 ± 0.83	14
600	9.84 ± 1.43	28
700	11.17 ± 1.76	65

#### การย่อยสลายสารไดโครโตฟอส

##### การติดตามการหายไปของสารไดโครโตฟอส โดยใช้เครื่อง HPLC

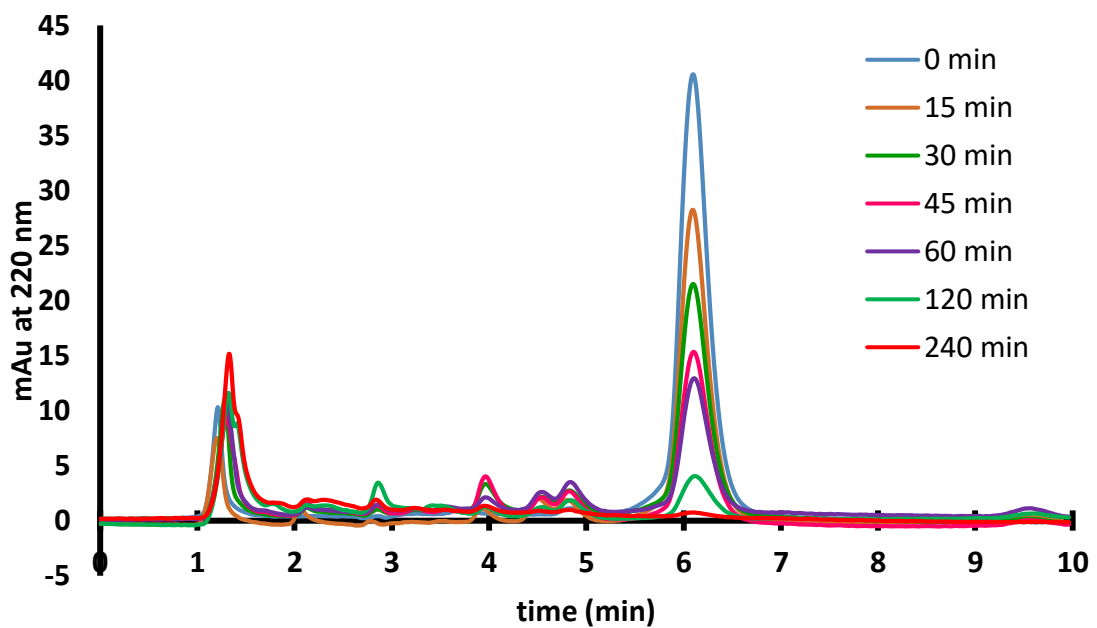
จากการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO<sub>2</sub> นำมาทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ในการย่อยสลายสารไดโครโตฟอสที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 20 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร ในน้ำปราศจากไอออน ปริมาณเริ่มต้น 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปริมาณตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> 0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร นำไปตั้งกลางแดดภายใต้แสงอาทิตย์ธรรมชาติ ช่วงเวลา 10.00-14.00 น. (เดือนมกราคม 2561 ช่วงเวลา 10.00-14.00 น. ความเข้มแสงประมาณ 210-260 Lux) โดยควบคุมอุณหภูมิในช่วง 30-32 องศาเซลเซียส ทำการเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาแตกต่างกัน นำตัวอย่างที่เก็บได้กรองผ่านไนลอนเมมเบรน 0.2 ไมโครเมตร ทำการวัดปริมาณของสารไดโครโตฟอสที่เวลาการฉายแสงต่าง ๆ ด้วยเครื่อง HPLC ได้ผลแสดงดังภาพ 4.13 สารไดโครโตฟอสมีเวลารีเทนชันที่ 6.3 นาที เมื่อเวลาการฉายแสงเพิ่มขึ้นพบว่าพีคของสารไดโครโตฟอสลดลง ทำการหาร้อยละอัตราการหายไปของสารไดโครโตฟอสโดยเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟกับค่าเริ่มต้น ที่เวลาการฉาย

แสง 0 นาที แสดงดังภาพที่ 4.14 ที่ได้จากสมการ (3) เมื่อผ่านการย่อยสลายไปเป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารไดโครโตฟอสลดลงมากกว่าร้อยละ 95 เทียบกับเริ่มต้นฉายแสง หาอัตราการย่อยสลาย แสดงดังภาพที่ 4.14

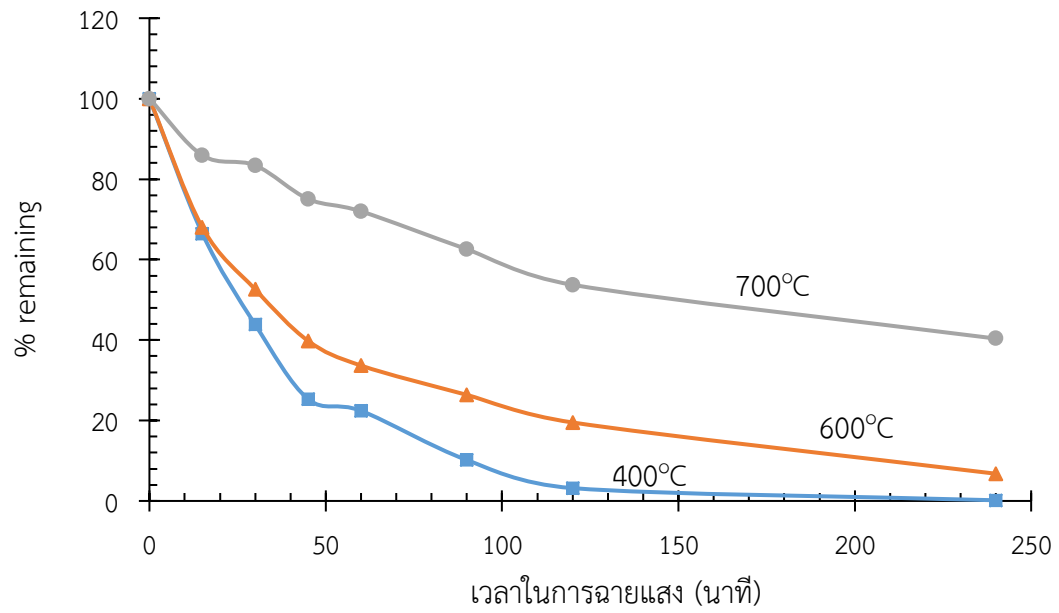
$$\%remaining = \frac{A_{C_0} - A_{C_t}}{A_{C_0}} \times 100 \quad (3)$$

$A_{C_0}$  = พื้นที่ใต้พีคของสารไดโครโตฟอสที่เวลาฉายแสงเริ่มต้น เวลาที่เทนชันที่ 6.3 นาที

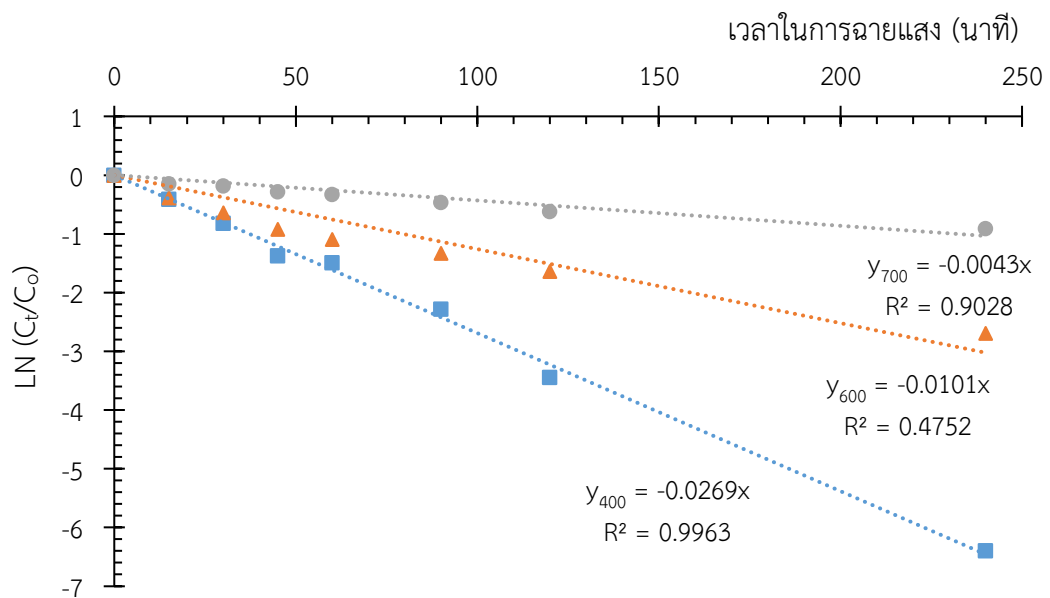
$A_{C_t}$  = พื้นที่ใต้พีคของสารไดโครโตฟอสที่เวลาฉายแสงต่าง ๆ เวลาที่เทนชันที่ 6.3 นาที



ภาพที่ 4.13 โครมาโตแกรมของการย่อยสลายสารไดโครโตฟอสร่วมกับ Au/TiO<sub>2</sub>



ภาพที่ 4.14 ร้อยละการคงอยู่ของสารไดโครโตพอส โดยใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เพาที่ 400, 600 และ 700 °C

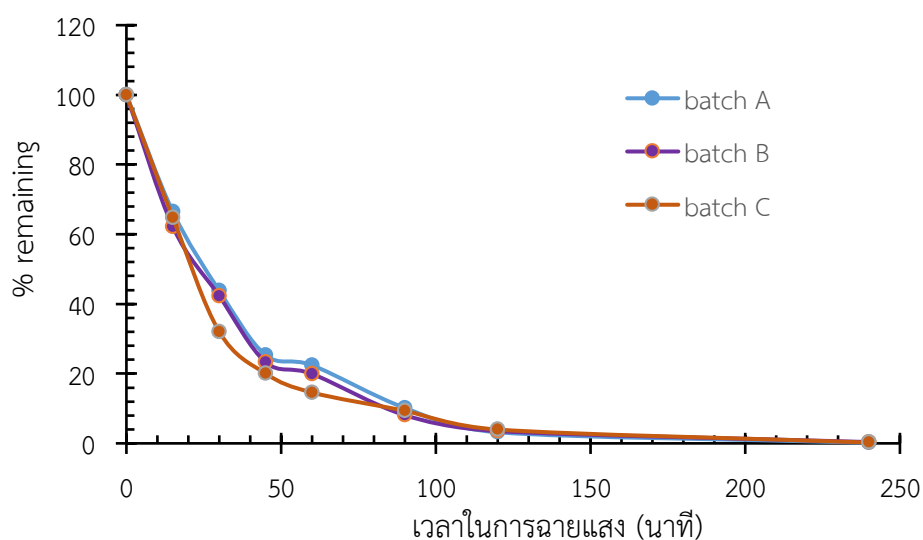


ภาพที่ 4.15 อัตราการหายไปของสารไดโครโตพอส โดยใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เพาที่ 400, 600 และ 700 °C

ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่อัตราและค่าครึ่งชีวิตของสารไดโครโตฟอสที่ใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เผาที่อุณหภูมิต่างกัน

Au/TiO <sub>2</sub> เผาที่ °C	ค่าคงที่อัตรา	ค่าครึ่งชีวิต (Half-life, t <sub>1/2</sub> ) นาที
400	0.0269	25.76
600	0.0101	68.61
700	0.0043	161.16

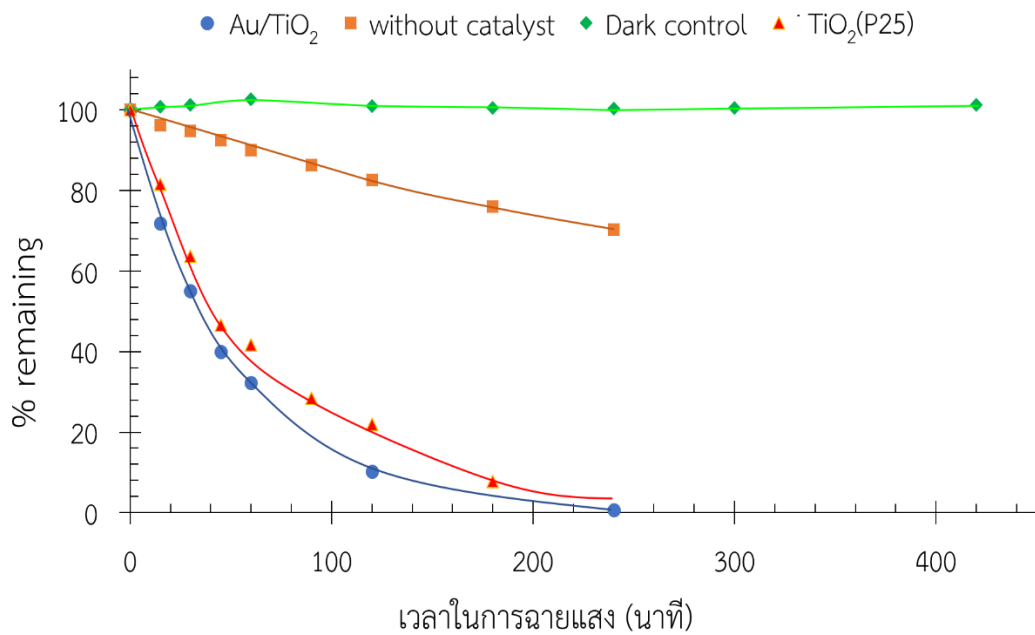
จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเผาตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 400 °C ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายที่ดีที่สุด สอดคล้องกับภาพถ่ายจาก TEM และ เฟสอะนาเทส (XRD) ที่มีขนาดอนุภาคของทองคำขนาด 4-6 นาโนเมตร ขณะที่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคทองคำจะเคลื่อนเข้าหากันและจับตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น (Schumacher, Plzakb, Cai, & Behm, 2005)



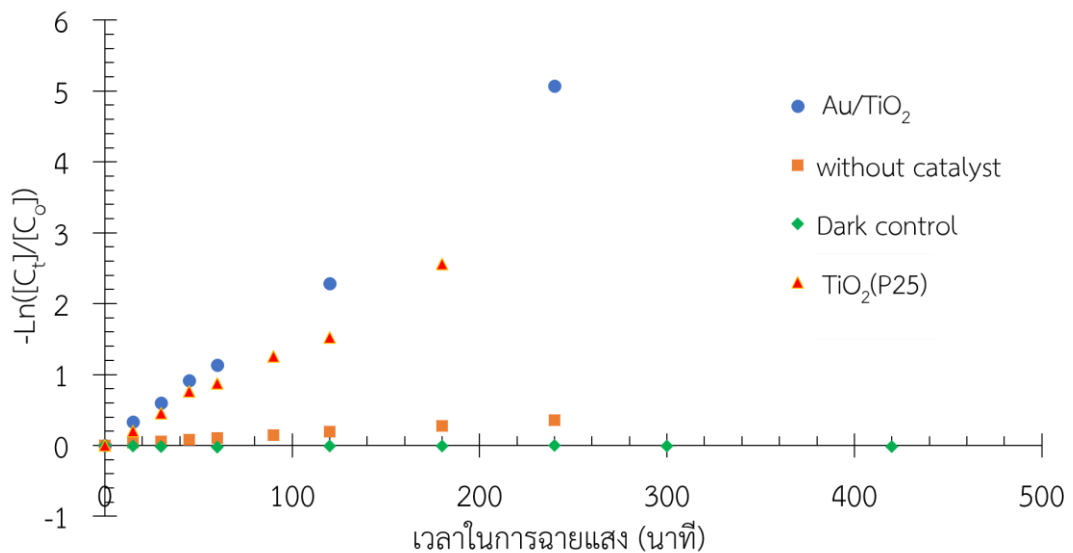
ภาพที่ 4.16 ร้อยละการคงอยู่ของสารไดโครโตฟอส โดยใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เผาที่ 400 °C

ภาพที่ 4.16 แสดงการย่อยสลายสารไดโครโตฟอสโดยใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เผาที่ 400 °C โดยตั้งรีแอกเตอร์พร้อมกัน 3 รีแอกเตอร์ ทั้งสามรีแอกเตอร์ให้ผลใกล้เคียงกัน ปริมาณไดโครโตฟอสลดลงครึ่งหนึ่งของเริ่มต้น ใช้เวลาประมาณ 25 นาที เมื่อเวลาการฉายแสงที่ 120 นาที สามารถย่อยสลายสารไดโครโตฟอสมากกว่าร้อยละ 95

ทำการเปรียบเทียบการย่อยสลายของสารไดโครโตฟอสกับตัวเร่ง TiO<sub>2</sub> (P25) และสถานะควบคุมโดยเติมตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> ในที่มีมืดปราศจากแสง (Dark control) และสถานะที่ฉายแสงเพียงอย่างเดียว (Photolysis) แสดงร้อยละการคงอยู่ของสารไดโครโตฟอส แสดงดังภาพที่ 4.17 อัตราการหายไป และคำนวณค่าครึ่งชีวิตแสดงดังภาพที่ 4.18 โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln([C_t]/[C_0])$  กับเวลาในการฉายแสง



ภาพที่ 4.17 ร้อยละการคงอยู่ของสารไดโครโตพอส ในภาวะใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 400 °C ปราศจากตัวเร่ง ปราศจากแสง และตัวเร่ง TiO<sub>2</sub>(P25)



ภาพที่ 4.18 อัตราการหายไปของสารไดโครโตพอส ในภาวะใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 400 °C ปราศจากตัวเร่ง ปราศจากแสง และตัวเร่ง TiO<sub>2</sub> (P25)

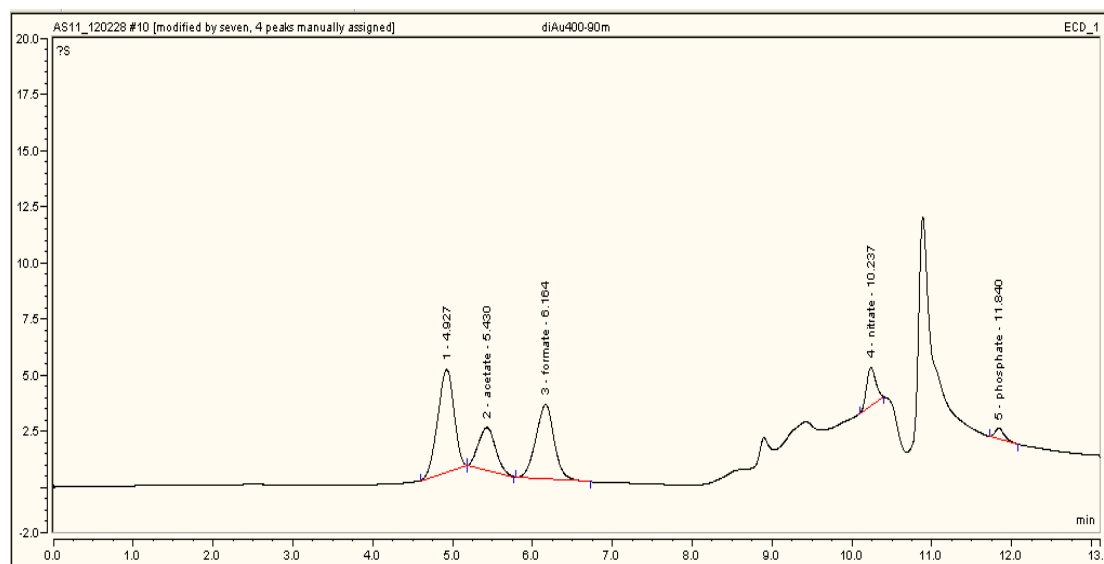
จากภาพที่ 4.18 พบว่าความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง การเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo first order kinetics) ตามรายงานของ Herrmann (2010) ค่าคงที่ปฏิกิริยาหาได้

จากความชันของเส้นตรงที่ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เหนือที่ 400 °C มีค่า  $0.0271 \pm 0.0003$  และค่าครึ่งชีวิตของการย่อยสลายสารไดโครโตฟอสมีค่า  $25.54 \pm 0.30$  นาที เมื่อทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเจือทองคำ พบค่าครึ่งชีวิตของสารไดโครโตฟอส 47 นาที ขณะที่สารไดโครโตฟอสสามารถย่อยสลายในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาค่าครึ่งชีวิต 495 นาที ขณะที่ในสภาวะปราศจากแสงไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารไดโครโตฟอส ผลของขนาดอนุภาคทองคำที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีร้อยละของเฟสอะนาเทสต่ออูโทลัมมาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงเป็นไปตามงานวิจัยของ Yu, Cheng, Zhao, Yu, & Ho, (2003)

### การติดตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการย่อยสลายสารไดโครโตฟอส โดยใช้เครื่อง IC

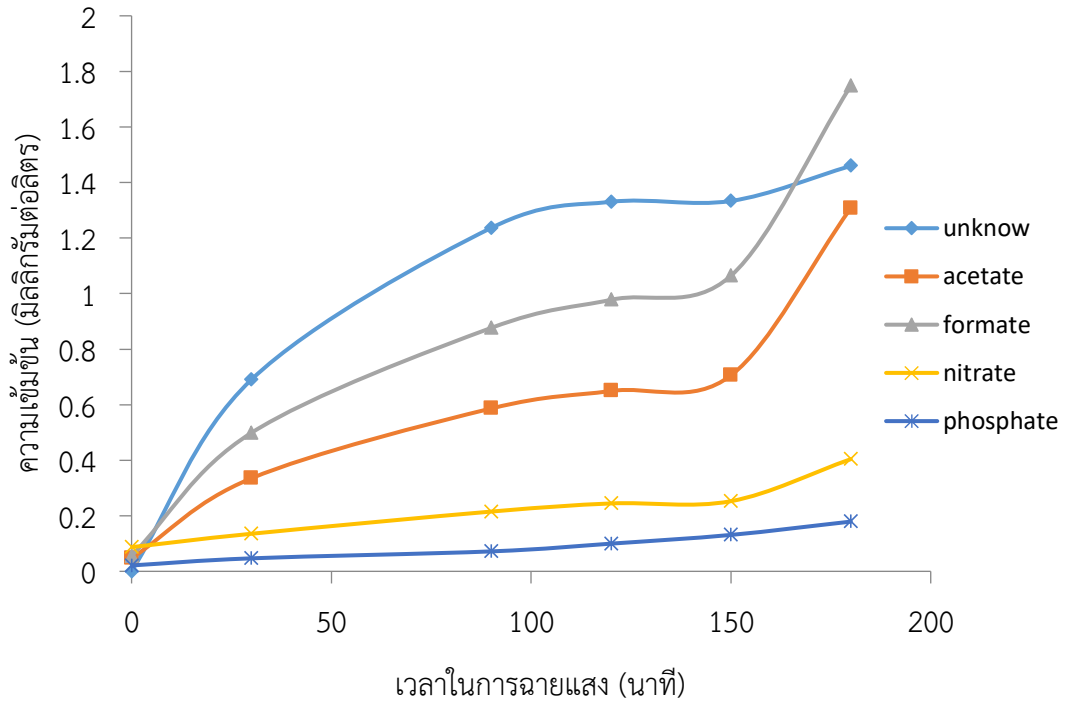
จากโครงสร้างของสารไดโครโตฟอสดังภาพที่ 1.1 เมื่อเกิดการย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงน่าจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ได้แก่ ฟอร์เมตไอออน (HCOO<sup>-</sup>) อะซิเตรทไอออน (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ไนเตรทไอออน (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) และฟอสเฟตไอออน (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ทำการติดตามแอนไอออนที่คาดว่าจะเกิดขึ้นด้วยเครื่องไอออนโครมาโตกราฟี พบว่ามีไอออนเกิดขึ้นดังโครมาโตแกรมภาพที่ 4.19 ทำการเตรียมสารมาตรฐานไอออนผสมเทียบหาความเข้มข้นของไอออนที่เกิดขึ้น (กราฟมาตรฐานในภาคผนวก ค)

จากภาพที่ 4.19 พบพีคของไอออน อะซิเตรท ฟอร์เมต ไนเตรท และฟอสเฟต ขึ้นในตำแหน่งเรเทนชันที่ 5.4, 6.1, 10.2 และ 11.8 นาที ตามลำดับ



ภาพที่ 4.19 ไอออนโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายของสารไดโครโตฟอส ในภาวะใช้ตัวเร่ง Au/TiO<sub>2</sub> เหนือที่ 400 °C ภายใต้แสงอาทิตย์

นำผลการเทียบหาความเข้มข้นของแอนไอออนกับสารมาตรฐาน (ภาคผนวก ค) มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ของแอนไอออนที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลาในการฉายแสงแสดงดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 ปริมาณของแอนไอออนที่เกิดจากการย่อยสลายไดโครโตฟอสที่เวลาต่าง ๆ