โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

Fabrication of Silver Microfiber with High Aspect Ratio by Galvanic Replacement Reaction

ชื่อนิสิต นายสุกิจ บุญหล้า

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2558

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

Fabrication of Silver Microfiber with High Aspect Ratio by Galvanic Replacement Reaction

โดย

นายสุกิจ บุญหล้า

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

โดย นายสุกิจ บุญหล้า

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

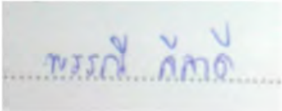
คณะกรรมการสอบโครงการ

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาตราจารย์ ดร. คเณศ วงษ์ระวี)



กรรมการ

(อาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 15 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ☐ ดีมาก ✓ ดี ☐ พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

ชื่อนิสิตในโครงการ นายสุกิจ บุญหล้า เลขประจำตัว 5433149123

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. คเณศ วงษ์ระวี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคเงินระดับไมโครเมตรผ่านปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกด้วยแผ่นอะลูมิเนียมในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคเงินระดับไมโครเมตร เช่น ความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตและอัตราส่วนโมลของ Ag^+ : NO_3^- เพื่อเสนอกลไกการเกิดอนุภาคของเงินด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก สัณฐานวิทยาของอนุภาคเงินที่สังเคราะห์ได้ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคเงินระดับไมโครเมตรที่ได้จากปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกมีรูปร่างหลายแบบ ได้แก่ เดนไดรต์ (dendrite) ผลึก (crystal) แผ่น (prism) และแบบเส้นใย (fiber) นอกจากนั้นอนุภาคเงินเหล่านี้ถูกนำไปทดสอบประสิทธิภาพสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอล เมื่อติดตามปฏิกิริยารีดักชันด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) พบว่าอนุภาคเงินลักษณะเป็นเส้นใยระดับไมโครเมตรประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดเมื่อพิจารณาจากค่าคงที่การเร่งปฏิกิริยา (0.0065 (microfiber) > 0.0030 (dendrite) >>> 2×10^{-5}(crystal))

คำสำคัญ: เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตร, ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก, ไนโตรฟีนอล

Title Fabrication of Silver Microfiber with High Aspect Ratio by Galvanic Replacement Reaction

Student name Sukit Boonlha ID 5433149123

Advisor Kanet Wongravee

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

Abstract

The fabrication of silver microstructure via galvanic replacement between aluminum foil sheet and silver ions from silver nitrate solution was studied. Effects of the concentration of silver nitrate solution and mole ratio between Ag^{+} : NO_3^{-} on the morphological structures were investigated in order to propose the growth formation. Morphology including size and shape of the galvanized silver microstructures were characterized by scanning electron microscope (SEM). From galvanic reaction, several structures of silver microstructure such as dendrite, crystal, prism, and fiber were observed. Moreover, catalytic activities of the silver microstructures were evaluated using the reduction reaction of 4-nitrophenol. The reduction of 4-nitrophenol was monitored by UV-visible spectroscopy. Rate constant of the reaction was determined though pseudo-1st-order kinetic model. It was found that silver microfiber give the highest rate constant (0.0065 (microfiber) > 0.0030 (dendrite) >>> 2×10^{-5}(crystal)) compared to the other structures. This suggests that silver microfiber has a good potential to be used as a catalyst for the reduction reaction.

Keyword: Silver microfiber, Galvanic replacement, Nitrophenol

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกสำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คเณศ วงษ์ระวี อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่ได้กรุณาให้ความรู้ และคำแนะนำ ตั้งแต่การเริ่มต้นค้นคว้าหาข้อมูล การทดลอง ตลอดจนวิธีการแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้น ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งและขอขอบคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์ และอาจารย์ ดร. พรรณี ลีลาดี ที่ให้ความกรุณาเป็นประธาน และกรรมการสอบโครงการวิจัย รวมถึงการให้คำแนะนำต่างที่เป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นในการเขียนรายงานการวิจัยนี้

ขอขอบคุณนิสิตบัณฑิตศึกษาในหน่วยงานวิจัยที่ช่วยให้ความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือในทุกๆด้าน ในการทำวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความรู้ต่างๆ อันมีประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้ทำวิจัย รวมถึงการสนับสนุนในด้านต่างๆ ในการทำงานวิจัยนี้ให้ประสบความสำเร็จเป็นอย่างดี

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ง

กิตติกรรมประกาศ จ

สารบัญ ฉ

สารบัญรูป ซ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1

1.2 วัตถุประสงค์ 6

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 6

1.4 ทฤษฎี 7

1.4.1 ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก (Galvanic replacement reaction) 7

1.4.2 กระบวนการเกิดอนุภาคเงินระดับนาโน/ไมโครเมตรที่มีรูปร่างต่าง ๆ 8

1.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับรีดักชันไนโตรแอโรแมติก 11

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย 14

บทที่ 2 การทดลอง 15

2.1 สารเคมี 15

2.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผลการทดลอง 15

2.3 วิธีการทดลอง 15

2.3.1 ผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน 15

2.3.2 การทดลองศึกษากลไกการเกิดเส้นใยของเงิน 17

2.3.3 การทดลองผลของความเข้มข้นไอออนไนเทรตต่อการเกิดเส้นใยของเงิน 18

2.3.4 การทดลองศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลของเส้นใยเงิน 19

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 21

3.1 ผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน 22

3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกเริ่มต้น (seed) ไปเปลี่ยนเส้นใยของเงิน 26

3.3 ผลของความเข้มข้นไอออนไนเทรต (NO_3^-) ต่อการเกิดเส้นใยของเงิน 28

3.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเส้นใยเงิน 31

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง 34

เอกสารอ้างอิง 36

ประวัติผู้วิจัย 38

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 แสดงรูปร่างของผลึกเงินที่แตกต่างกัน A) เดนไดรต์ของเงิน (Silver Dendrite) B) ดอกไม้เดนไดรต์ (dendritic flowers) และ C) แท่งเดนไดรต์ (dendritic rods) 2

รูปที่ 1.2 แสดงรูปร่างของผลึกเงินที่แตกต่างกัน A) ลักษณะของดอกกะหล่ำ (cauliflower-like) ของมัดแท่งนาโน (bundle of nanorod) B) ดอกไม้นาโน(nanoflower) ของแท่งนาโน และ C) ลักษณะของแผ่นนาโน (nanosheet) 3

รูปที่ 1.3 แสดงรูปร่างของลวดนาโนของเงิน A) ในสภาวะที่ไม่เติม NO_3^- ลงไปเพิ่มเติม B) ในสภาวะที่เติม KNO_3 0.36 M ซึ่งมีปริมาณ NO_3^- มากกว่าสภาวะปกติ 12.25 เท่า 3

รูปที่ 1.4 A) แสดงโครงสร้างของ (i) พอลิกัวนิดิโน ออกซานอร์บอร์นีน (polyguanidino oxanorbornene,PG), (ii) พอลิอะมิโน ออกซานอร์บอร์นีน (polyamino oxanorbornene,PA) และ(iii) AgNP ที่ถูกทำให้คงตัวด้วย PG หรือ PA เคานเตอร์แอนไอออนคือไตรฟลูออโรแอซีเทต B) ภาพ TEM ของ (i) AgNP-PG-5K, (ii) AgNP-PG-25K, (iii) AgNP-PA-3K และ (iv) AgNP-PA-15K C) ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ 0.12 mM 4-ไนโตรฟีนอล ที่ทำปฏิกิริยากับ 12 mM $NaBH_4$ ที่มี AgNP-PG-5K เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา D) กราฟพล็อตระหว่าง $\ln(A_t/A_0)$ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4

รูปที่ 1.5 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของการรีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอล แต่ละไอโซเมอร์ A) พารา-ไนโตรฟีนอล B) ออร์โธ-ไนโตรฟีนอล และ C) เมตา-ไนโตรฟีนอล 5

รูปที่ 1.6 แผนภาพแสดงการกราฟท์โปรไซยานิดิน การเกิดและการทำให้อนุภาคนาโนของเงินมีเสถียรภาพบนเมมเบรนจากเปลือกไข่ 6

รูปที่ 1.7 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน 7

รูปที่ 1.8 ภาพถ่ายของบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลาย $AgNO_3$ (ซ้าย) ทันทีที่จุ่มแผ่นอะลูมิเนียม และ(ขวา หลังจากเกิดปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเป็นเวลา 96 ชั่วโมง 8

รูปที่ 1.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอะตอมกับเวลา แสดงให้เห็นการเกิดของอะตอม, นิวคลีเอชัน, และการโตขึ้นของนิวเคลียส 8

รูปที่ 1.10 สรุปภาพรวม seed แต่ละชนิดจนพัฒนาเป็น nanocrystal ของ โลหะ 8

รูปที่ 1.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง UV – visible ระหว่างการรีดักชันของ 4-nitrophenol ที่ถูกเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำ ซึ่งมีแบนด์การดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ตำแหน่ง 400 นาโนเมตร 11

รูปที่ 1.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln[A] และเวลา โดยความชันของกราฟคือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม 12

รูปที่ 1.13 แสดงวิถี (pathway) การรีดักชัน 4-ไนโตรฟีนอล 13

รูปที่ 1.14 แสดงกลไกแบบแลงเมียร์-ฮินเชลวูดของปฏิกิริยารีดักชัน 4-NP เป็น 4-AP ด้วย $NaBH_4$ ที่ถูกเร่งด้วยโลหะ 13

รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ผลึกของโลหะเงินที่ความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตแตกต่างกัน 16

รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษากลไกการเกิดเส้นใยของเงิน 17

รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นไอออนไนเทรตต่อการเกิดเส้นใยของเงิน 18

รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลของเส้นใยเงิน 20

รูปที่ 3.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (V) กับความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ (mol/L) 22

รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายจาก SEM กำลังขยาย x 1000 ของ silver microstructure ต่างๆ ที่เวลา 96 ชั่วโมง หลังจากทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก ซึ่งมีรูปร่างแตกต่างกันไปโดยขึ้นกับความเข้มข้นของ $AgNO_3$ 22

รูปที่ 3.3 องค์ประกอบธาตุของบนผลึกเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นอะลูมิเนียม 23

รูปที่ 3.4 แสดงผิวโลหะอะลูมิเนียมที่ไม่เรียบเมื่อ δ_{peak} มีค่าน้อยกว่า δ_{recess} ซึ่งทำให้อัตราการโตขึ้นของผลึกเงินเมื่อถูกควบคุมด้วยความสามารถในการแพร่เกิดที่ peak สูงกว่า recess 24

รูปที่ 3.5 แสดงการโตขึ้นของโครงสร้างแบบ dendrite โดยจะเริ่มขึ้นบริเวณที่เป็น peak และจะพัฒนาขึ้นจนแกนหลักของ dendrite มีรัศมีเท่ากับ diffusion layer จากนั้นจะแตกแขนงตามแกนหลักของ dendrite ต่อไปเรื่อยๆ 24

รูปที่ 3.6 การเกิดแผ่นสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยม ไปเป็นผลึกของเงินที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยม 25

รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM ของโครงสร้างแบบ dendrite ร่วมกับการเกิดผลึกเงินแบบแผ่นสามเหลี่ยม และ B) แสดงผลึกเงินแบบ dendrite ที่เกิดร่วมที่กำลังขยายมากขึ้น (x5000) 25

รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM ของการสังเคราะห์เส้นใยของเงิน ภาพ A), B) ที่เวลา 1 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก C), D) ที่เวลา 48 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก 26

รูปที่ 3.9 รูปร่างของ seed ที่เกิดที่เวลา 1 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกโดย A) decahedron และ B) Icosahedron 26

รูปที่ 3.10 แสดงกลไกการเกิด pentagonal microfiber โดยเริ่มจาก decahedron seed และมีการเพิ่มของอะตอม Ag ที่หน้าตัด (110) และ (111) ของ decahedron และยาวขึ้นจนได้ pentagonal microfiber ในที่สุด 27

รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM แสดงเส้นใยของเงินที่สัดส่วน Ag^{+} : NO_3^{-} A) 1 : 1, B) 1 : 1.1, C) 1 : 1.3, D) 1 : 1.5 และ E) 1 : 6.5 โดยโมล รวมทั้งภาพ digital image ของเส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้ 28

รูปที่ 3.12 ฮิสโทแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยของเงินที่สัดส่วน Ag^{+}/NO_3^{-} A) 1 : 1, B) 1 : 1.1, C) 1 : 1.3, D) 1 : 1.5 และ E) 1 : 6.5 โดยโมล F) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (μm) กับ สัดส่วน Ag^{+} : NO_3^{-} โดยแสดงแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโมลของ NO_3^{-} มากขึ้น 29

รูปที่ 3.13 ผลึกเงินแบบสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยมที่เกิดขึ้นร่วมกับเส้นใยของเงิน 30

รูปที่ 3.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln A ที่ λ_{max} = 400 nm ของ 4-nitrophenol ที่รีดิวซ์ด้วย $NaBH_4$ กับเวลา(วินาที) โดยใช้ A) Silver dendrite B) Silver microfiber C) Silver crystal เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 31

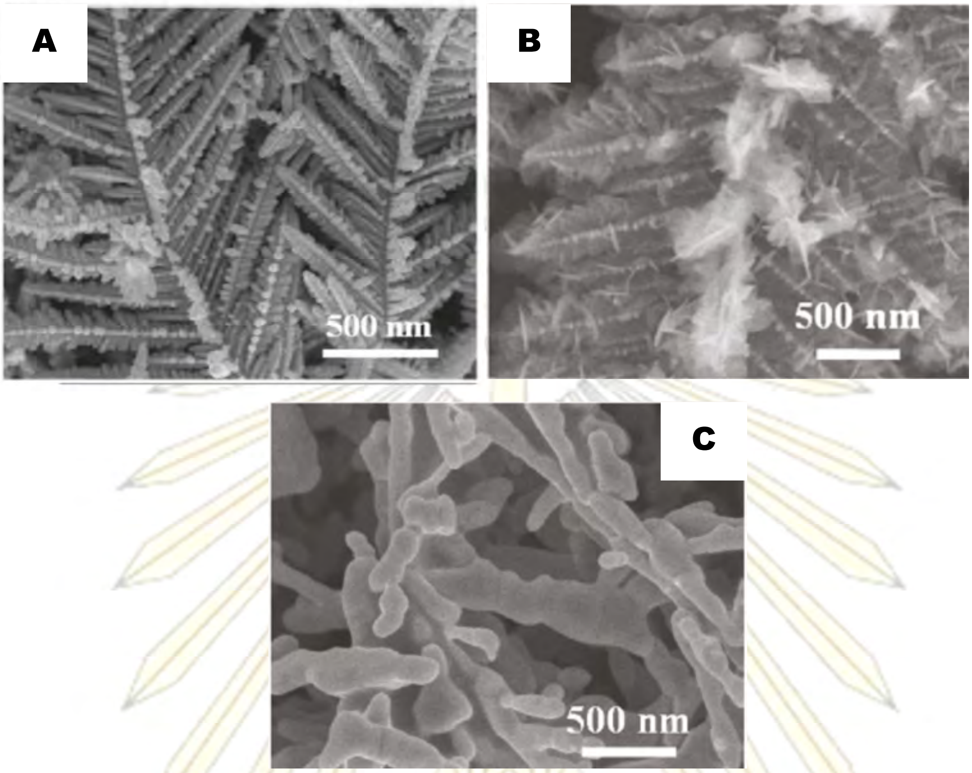
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เงิน (silver) เป็นโลหะชนิดหนึ่งที่ถูกศึกษาและพัฒนาอย่างกว้างขวางสำหรับการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของอนุภาคขนาดนาโนเมตร (nanomaterial) เนื่องจากขนาด, รูปร่าง และสัณฐานวิทยา (morphology) ของอนุภาคเงินระดับนาโนเมตรทำให้เกิดสมบัติที่แตกต่างกับโลหะเงินปกติ เช่น สมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี, สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี, สมบัติเชิงแสง และสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น โครงสร้างระดับนาโนเมตรของเงินที่มีรูปร่างแบบแอนไอโซทรอปิก (anisotropic nanostructure) เช่น แผ่นนาโน (nanoplate), แท่งนาโน (nanorod), ปริซึมนาโน (nanoprism) และลวดนาโน (nanowire) ได้ถูกวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ควบคุมได้และนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคเงินให้มีรูปร่างต่าง ๆ กันโดยเฉพาะการสังเคราะห์เงินที่เป็นเส้นใยระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรนั้นกำลังได้รับความนิยมในปัจจุบันเนื่องเส้นใยของโลหะเงินนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer)[1], นาโนคอมโพสิต (nanocomposite)[2], ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic)[3], ขั้วไฟฟ้า (electrode)[4], เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell)[5], วัสดุที่มีพื้นผิวเพิ่มการขยายสัญญาณรามาน (Surface Enhanced Raman Scattering SERS)[6] และตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [7] เป็นต้น การสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น กระบวนการทางเคมีในรูปสารละลาย (wet chemical)[8], การสังเคราะห์ด้วยซอลโวเทอร์มอล (solvothermal synthesis)[9], วิธีการปลูกเมล็ด (seed mediation)[10], และการใช้แม่แบบช่วยในการสังเคราะห์ (template assisted synthesis)[11] อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยวิธีต่างๆ ในปัจจุบันนั้นยังมีข้อจำกัดในเรื่องความยุ่งยากและการใช้สารเคมีหลายชนิดช่วยในการสังเคราะห์ เช่น สารลดแรงตึงผิว (surfactant), แคปปิง เอเจนต์ (capping agent), และสารที่ทำให้คงตัว (stabilizer) ในการควบคุมรูปร่าง การใช้สารเหล่านี้ไม่เพียงแต่จะทำให้ยุ่งยากในการกำจัดออกแต่ยังรวมไปถึงการรบกวนต่อสมบัติของอนุภาคระดับนาโนของเงิน อย่างไรก็ตามยังมีวิธีการสังเคราะห์ที่สะอาดและไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการสังเคราะห์นั่นคือ วิธีการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก (galvanic displacement)

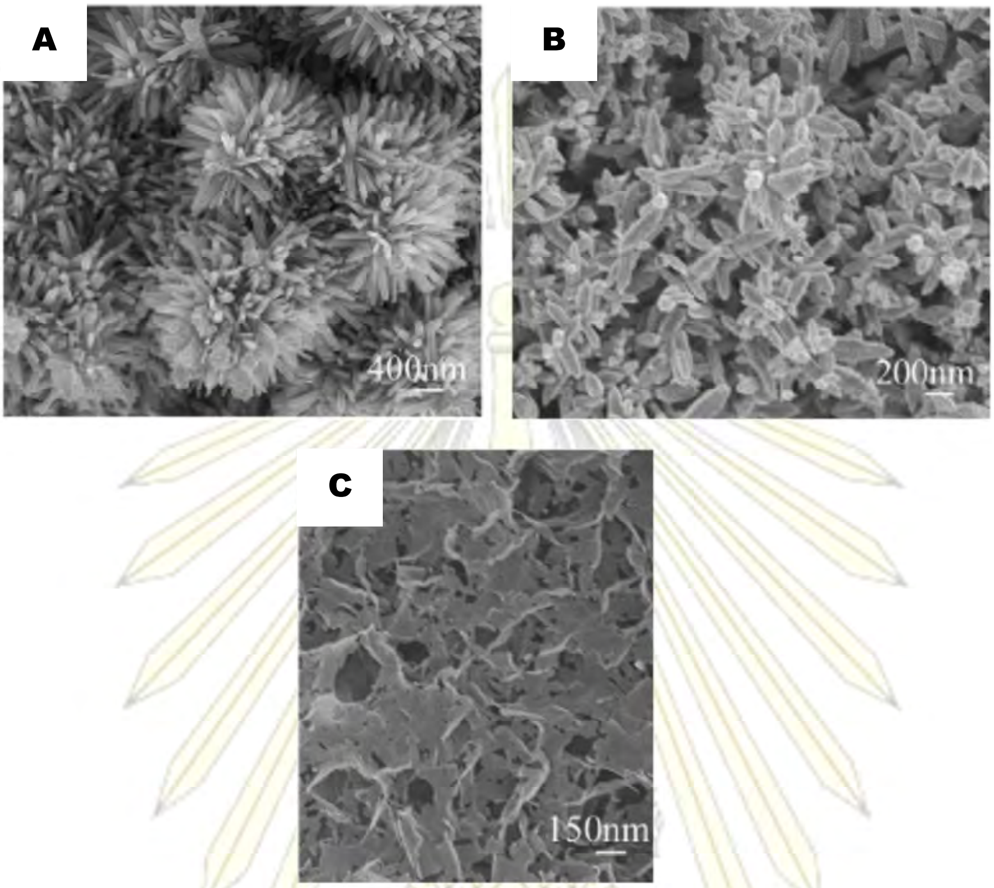
Gaixia Zhang และคณะ [12] ได้ทำการสังเคราะห์เดนไดรต์ของเงิน (Silver Dendrite) โดยใช้ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกระหว่างผงโลหะแมกนีเซียมและสารละลายซิลเวอร์ไนเทรต ($AgNO_3$) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเทรตที่ใช้มีผลต่อสัณฐานวิทยาของเงิน โดยความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรต 0.012 M ทำเกิดสัณฐานแบบแบบดอกไม้เดนไดรต์ (dendritic flowers), ความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรต 0.03 M ทำให้เกิดสัณฐานแบบเดนไดรต์และความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรต 0.1 M ทำให้เกิดสัณฐานแบบแท่งเดนไดรต์ (dendritic rods) ผู้วิจัยได้ค้นพบว่าความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเทรตเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดนิวเคลียสในระหว่างการเกิดเป็นผลึกเงิน



รูปที่ 1.1 แสดงรูปร่างของผลึกเงินที่แตกต่างกัน A) เดนไดรต์ของเงิน(Silver Dendrite) B) ดอกไม้เดนไดรต์(dendritic flowers) และ C) แท่งเดนไดรต์ (dendritic rods)

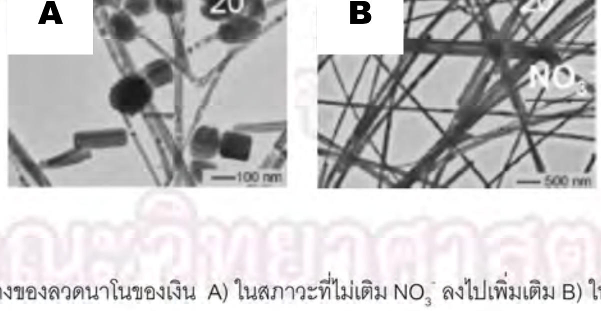
Sa Lv และคณะ[13] ได้ทำการศึกษา ผลของสารเติมแต่ง (additive) ซึ่งประกอบไปด้วย พอลิไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone,PVP), โพแทสเซียมไอโอไดด์(KI) และซีทิลไทรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethylammoniumbromide CTAB) ต่อสัณฐานของอนุภาคนาโนของเงินโดยปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก ด้วยแผ่นสังกะสี เมื่อความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเทรตเท่ากับ 0.01 M พบว่าสารเติมแต่งพอลิไวนิลไพโรลิโดน มีผลทำให้สัณฐานเป็นแบบลักษณะของดอกกะหล่ำ (cauliflower-like) ของมัดแท่งนาโน (bundle of nanorod) เมื่อสารเติมแต่งเป็นโพแทสเซียมไอโอไดด์ มีผลทำให้สัณฐานเป็นแบบลักษณะของแผ่นนาโน (nanosheet) และเมื่อสารเติมแต่งเป็นซีทิลไทรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มีผลทำให้สัณฐานเป็นแบบลักษณะของดอกไม้นาโน (nanoflower) ของแท่งนาโน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.2 แสดงรูปร่างของผลึกเงินที่แตกต่างกัน A) ลักษณะของดอกกะหล่ำ (cauliflower-like) ของมัดแท่งนาโน (bundle of nanorod) B) ดอกไม้นาโน(nanoflower) ของแท่งนาโน และ C) ลักษณะของแผ่นนาโน (nanosheet)

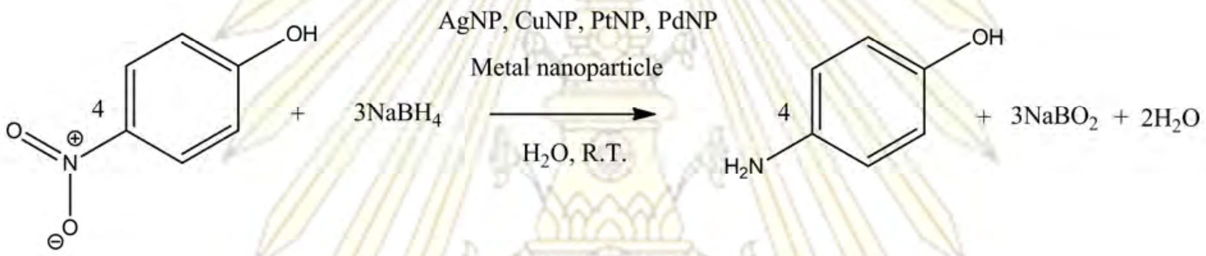
Chien Lin Kuo และ Kuo Chu Hwang[14] ได้ทำการศึกษาผลของไอออนไนเทรต (NO_3^-) ต่อกระบวนการเกิดลวดนาโนซิลเวอร์ด้วยกระบวนการพอลิออล (polyol process) ซึ่งพบว่าไอออนไนเทรตสามารถใช้เร่งกระบวนการเกิดลวดนาโนของเงินได้



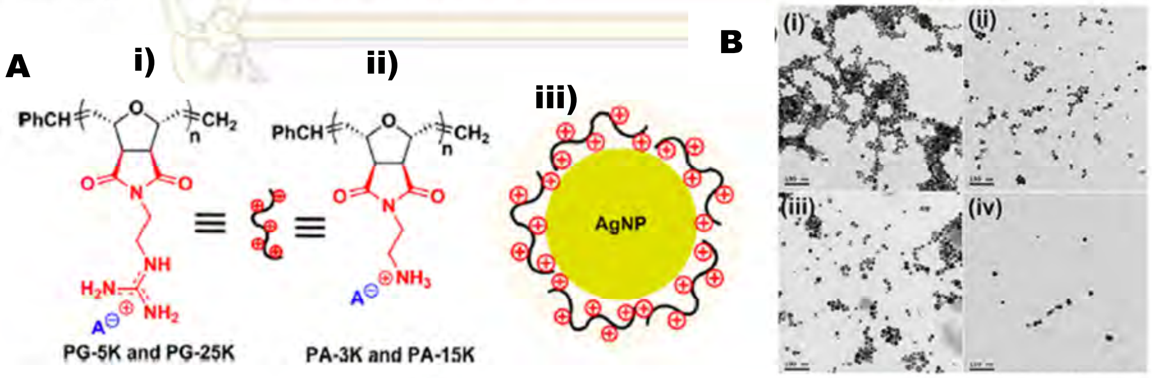
รูปที่ 1.3 แสดงรูปร่างของลวดนาโนของเงิน A) ในสภาวะที่ไม่เติม NO_3^- ลงไปเพิ่มเติม B) ในสภาวะที่เติม KNO_3 0.36 M ซึ่งมีปริมาณ NO_3^- มากกว่าสภาวะปกติ 12.25 เท่า

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

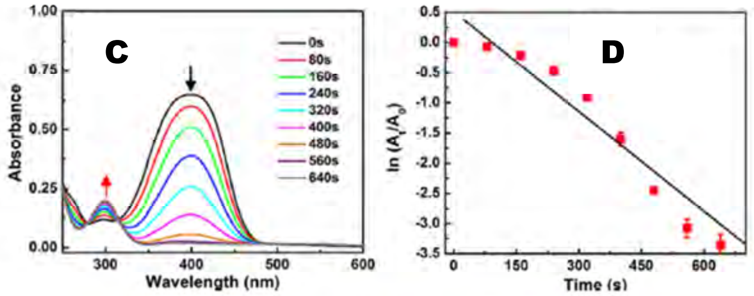
สารประกอบไนโตรแอโรแมติกเป็นสารพิษที่เกิดจากมนุษย์และไม่มีในธรรมชาติ[15] อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นสารประกอบที่ใช้ทำระเบิดได้ การกำจัดสารไนโตรแอโรแมติกนั้นสามารถกระทำได้หลากหลายวิธีโดยวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยมคือ การเปลี่ยนหมู่ไนโตรให้กลายเป็นหมู่เอมีนด้วยปฏิกิริยารีดักชัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น น้ำยาสำหรับล้างฟิล์มภาพถ่ายขาว-ดำ[16], การยับยั้งการกัดกร่อน (corrosion inhibitor)[17], และเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตพาราเซตามอลและยาต้านโรคเบาหวาน[18] อย่างไรก็ตามปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรแอโรแมติกนั้นเกิดขึ้นเองได้แต่ใช้ระยะเวลานานกว่าปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีผู้วิจัยใช้อนุภาคโลหะนาโน (nanometal) เช่น อนุภาคนาโนของทองแดง (coppernanoparticles,CuNPs)[19], อนุภาคนาโนของทองคำ (goldnanoparticles,AuNPs)[20], อนุภาคนาโนของแพลทินัม (plantinumnanoparticles,PtNPs)[21], และอนุภาคนาโนของเงิน (silvernanoparticles,AgNPs)[22] มาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันดังกล่าว



Bharat Baruah และคณะ[23] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงินที่มีเสถียรภาพด้วยแคตไอออนิกพอลิกัวนิดิโน ออกซานอร์บอร์นีน (cationic polyguanidino oxanorbornene,PG) ที่ 5 และ 25 kDa และ แคตไอออนิกพอลิอะมิโน ออกซานอร์บอร์นีน (cationic polyamino oxanorbornene,PA) ที่ 3 และ 15 kDa โดยพบว่า แคตไอออนิกพอลิกัวนิดิโนออกซานอร์บอร์นีนสามารถรักษาเสถียรภาพของอนุภาคนาโนของเงินได้ดีกว่าแคตไอออนิกพอลิอะมิโน ออกซานอร์บอร์นีน และนอกจากนี้ AgNP-PG-5K (5K = 5 kDa) ยังสามารถรีดักชันสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลได้มีประสิทธิภาพ โดยมีค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมเท่ากับ 5.50 x 10^{-3} s^{-1}

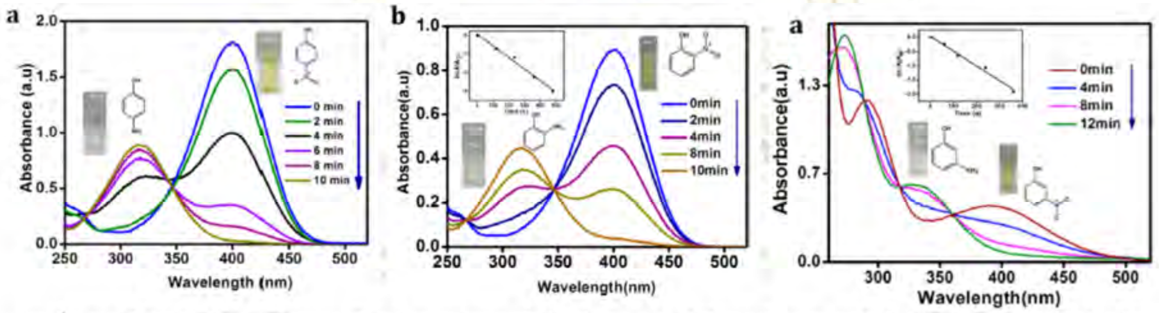


คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.4 A) แสดงโครงสร้างของ (i) พอลิกัวนิดิโน ออกซานอร์บอร์นีน (polyguanidino oxanorbornene,PG), (ii) พอลิอะมิโน ออกซานอร์บอร์นีน (polyamino oxanorbornene,PA) และ(iii) AgNP ที่ถูกทำให้คงตัวด้วย PG หรือ PA เคานเตอร์แอนไอออนคือไตรฟลูออโรแอซีเทต B) ภาพ TEM ของ (i) AgNP-PG-5K, (ii) AgNP-PG-25K, (iii) AgNP-PA-3K และ (iv) AgNP-PA-15K C) ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ 0.12 mM 4-ไนโตรฟีนอล ที่ทำปฏิกิริยากับ 12 mM $NaBH_4$ ที่มี AgNP-PG-5K เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา D) กราฟพล็อตระหว่าง $\ln(A_t/A_0)$ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

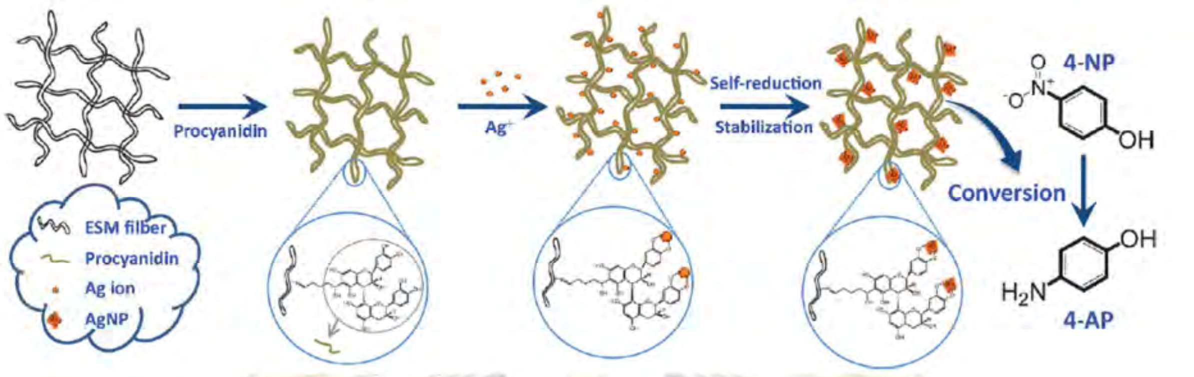
Rohini Kuttiplavil Narayanan และ Sudha Janardhanan Devaki[24] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงินที่เป็นนาโนคอมโพสิต โดยมีตัวรองรับ (supported) เป็นพอลิ(กรดอะคริลิก) ไฮโดรเจล (poly(acrylic acid) hydrogel) สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอล โดยพบว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละไอโซเมอร์มีความแตกต่างกัน โดยมีลำดับการเกิดปฏิกิริยา คือ พารา-ไนโตรฟีนอล ($8.16 \pm 0.04 \times 10^{-3}\ s^{-1}$) > ออร์โธ-ไนโตรฟีนอล ($6.32 \pm 0.03 \times 10^{-3}\ s^{-1}$) > เมตา-ไนโตรฟีนอล ($5.21 \pm 0.05 \times 10^{-3}\ s^{-1}$)



รูปที่ 1.5) ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของการรีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอล แต่ละไอโซเมอร์ A) พารา-ไนโตรฟีนอล B) ออร์โธ-ไนโตรฟีนอล และ C) เมตา-ไนโตรฟีนอล

Miao Liang และ คณะ[25] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเงินแบบอิน ซิตู (in-situ) บนเมมเบรนจากเปลือกไข่กราฟท์ด้วยโปรไซยานิดิน (Procyanidin-Grafted Eggshell Membrane) พบว่ามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชัน 4-ไนโตรฟีนอล โดยมีค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมเท่ากับ $2.92 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.6) แผนภาพแสดงการกราฟท์โปรไซยานิดิน การเกิดและการทำให้อนุภาคนาโนของเงินมีเสถียรภาพบนเมมเบรนจากเปลือกไข่

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรด้วยวิธีแกลแวนิก โดยควบคุมขนาดและรูปร่างของเส้นใยโดยการปรับค่าความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์โซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตรฟีนอลที่มีประสิทธิภาพ และสามารถแยกออกมาได้หลังใช้งานได้ง่าย ไม่มีการปนเปื้อนจาก stabilizer หรือไอออนโลหะ

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ออกแบบสภาวะที่เหมาะสมและสังเคราะห์เส้นใยเงินในระดับไมโครเมตร

1.2.2 ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตรแอโรแมติกด้วยเส้นใยเงินระดับไมโครเมตร

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

เส้นใยของอนุภาคเงินระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยอาศัยปฏิกิริยาการแทนที่แกลแวนิกระหว่างไอออนของเงินและแผ่นอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) กลไกของการเกิดรูปร่างและขนาดของเส้นใยของอนุภาคเงินที่ได้นั้นจะถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้นั้นจะถูกนำไปศึกษาประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตรฟีนอล รวมทั้งเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับอนุภาคเงินรูปร่างอื่น ๆ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 ทฤษฎี

1.4.1 ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก (Galvanic replacement reaction)[26]

ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเป็นกระบวนการรีดอกซ์ ที่ได้จากการสัมผัสกันระหว่างโลหะและไอออนของโลหะในเฟสสารละลาย สามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนของครึ่งปฏิกิริยา คือส่วนแรกเกิดการออกซิเดชันหรือสูญเสียอิเล็กตรอนของโลหะที่เป็นแอโนดเรียกว่า "โลหะแม่แบบ" และส่วนที่สองเกิดการรีดักชันหรือรับอิเล็กตรอนโดยไอออนของโลหะในเฟสสารละลาย กระบวนการนี้เกิดขึ้นในสารละลาย โดยโลหะที่เป็นแม่แบบจะถูกออกซิไดส์และเกิดเป็นไอออนละลายในสารละลายในขณะที่ไอออนของโลหะอีกชนิดหนึ่งจะถูกรีดิวซ์และปกคลุมบนผิวด้านนอกของโลหะที่เป็นแม่แบบ โดยมีข้อจำกัดคือโลหะแม่แบบจะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันที่ต่ำกว่าไอออนของโลหะในสารละลาย แรงผลักดัน (driving force) ของปฏิกิริยานี้มาจากความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโลหะสองชนิดที่เกี่ยวข้อง ตารางที่ 1 แสดงศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะทั่วไปที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

	Element	Oxidation Reaction	E°(V)
React vigorously with cold H_2O to form H_2; React with steam to form H_2; React with simple acids to form H_2	Lithium	$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$	-3.045
	Potassium	$K \rightarrow K^{+} + e^{-}$	-2.925
	Barium	$Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2e^{-}$	-2.90
	Calcium	$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^{-}$	-2.76
	Sodium	$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$	-2.714
	Magnesium	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	-2.37
	Aluminum	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	-1.66
	Manganese	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$	-1.18
	Zinc	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	-0.76
	Chromium	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^{-}$	-0.73
	Iron	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	-0.44
	Cadmium	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$	-0.40
	Cobalt	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$	-0.28
	Nickel	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$	-0.23
	Tin	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^{-}$	-0.14
	Lead	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	-0.13
	Hydrogen	$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0
Will not dissolve in simple acids	Copper	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	0.16
	Silver	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	0.80
	Mercury	$Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^{-}$	0.85
	Platinum	$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^{-}$	1.18
	Gold	$Au \rightarrow Au^{+} + e^{-}$	1.50

รูปที่ 1.7 ศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานของโลหะเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน

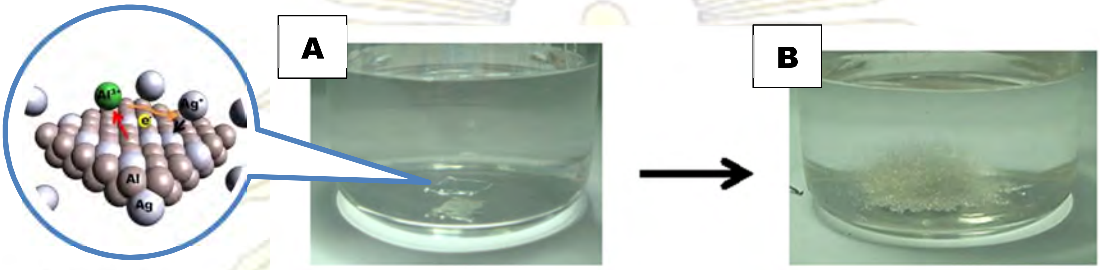
ปฏิกิริยาการแทนที่แกลแวนิกนี้สามารถติดตามได้ด้วยตาเปล่า ตัวอย่างเช่น เมื่อจุ่มโลหะอะลูมิเนียมลงในสารละลายของ $AgNO_3$ (รูปที่ 1.8A) อะตอมของ Al ที่อยู่บนพื้นผิวของลวดสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออน Ag^{+} และเปลี่ยนเป็นไอออน Al^{3+} สู่สารละลายและในขณะเดียวกันไอออน Ag^{+} จะถูกรีดิวซ์เป็นอะตอม Ag และเกาะอยู่บนผิวของแผ่นอะลูมิเนียม ในขณะที่แผ่นอะลูมิเนียมถูกปลกคลุมเพิ่มขึ้นด้วยตะกอนสีเงินของเงิน (รูปที่ 1.8B) สมการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

ครึ่งปฏิกิริยา:

Anode : $Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^{-}(aq)$ (E^0 = 1.66 V vs. SHE) (1)

Cathode : $Ag^{+}(aq) + e^{-}(aq) \longrightarrow Ag(s)$ (E^0 = 0.80 V vs. SHE) (2)

Combined reaction: $Al(s) + 3Ag^{+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3Ag(s)$ (E^0 = 2.46 V vs. SHE) (3)



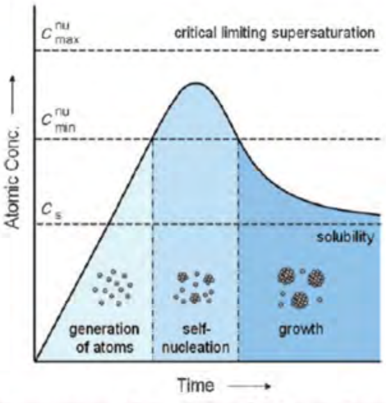
รูปที่ 1.8 ภาพถ่ายของบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลาย $AgNO_3$ (ซ้าย) ทันทีที่จุ่มแผ่นอะลูมิเนียม และ(ขวา) หลังจากเกิดปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

โครงสร้างโลหะนาโนสามารถออกแบบได้โดยควบคุมปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกดังนี้

1. ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรือควบคุมกำลังของไอออน (Ionic strength) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์
2. ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณผิวของโลหะที่เป็นแม่แบบ
3. สัณฐานของโลหะ (Morphology) เมื่อมีการก่อตัวของอะตอมใหม่ที่มาเกาะบนพื้นผิวของโลหะที่เป็นแม่แบบ

1.4.2 กระบวนการเกิดอนุภาคเงินระดับนาโน/ไมโครเมตรที่มีรูปร่างต่าง ๆ

กระบวนการเกิดรูปร่างและลักษณะของวัสดุระดับนาโนเมตรนั้นมีความสัมพันธ์ที่เกิดจากการเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleation) และการเจริญเติบโต (Growth) ของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอะตอมกับเวลา แสดงให้เห็นการเกิดของอะตอม, นิวคลีเอชัน, และการโตขึ้นของนิวเคลียส

นิวคลีเอชัน (Nucleation) :เป็นขั้นตอนแรกสุดในกระบวนการเกิดผลึกของอนุภาคนาโน เกิดจากการที่ไอออนของโลหะในสารละลายรับอิเล็กตรอนจากตัวรีดิวซ์เกิดเป็นอะตอมของโลหะขึ้น หรือเป็น cluster ที่ประกอบด้วยอะตอมเพียงไม่กี่อะตอมเท่านั้น โดยทั่วไปนั้นขั้นตอนนี้ยากที่จะติดตามหรือควบคุมได้

การเจริญเติบโตของอนุภาค (Growth) : กระบวนการจะเกิดขึ้นเมื่อ cluster ของอะตอมของโลหะได้พัฒนาจนโตขึ้นถึงขนาดวิกฤต (critical size) จนโครงสร้างไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปมา และได้โครงสร้างที่แน่นอนแล้วนั้น เกิดเป็นอนุภาคผลึกเริ่มต้นขึ้น (seed) โดยอนุภาคผลึกที่เกิดขึ้นนั้น อาจจะเป็น ผลึกเดี่ยว (single crystal), singly twined หรือ ผลึกแฝด (twinned crystal) หรือเกิดร่วมกันในกระบวนการสังเคราะห์ทั่วไป โดยปัจจัยที่ควบคุมจะขึ้นอยู่กับทั้งทางเทอร์โมไดนามิกส์และทางจลนศาสตร์

1. ปัจจัยการควบคุมทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic control)

เมื่อปฏิกิริยาถูกควบคุมในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณมากที่สุดคือผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรมากที่สุด สำหรับ seed ที่มีความเสถียรมากที่สุดอาจจะคาดเดาได้จาก Wulff's theorem ซึ่งระบบจะพยายามลดพลังงานอิสระกิบส์ที่พื้นผิว(interfacial free energy) ให้มีค่าน้อยที่สุด โดย interfacial free energy(γ) จะมีค่าเท่ากับพลังงานที่จำเป็นในการสร้างหนึ่งหน่วยพื้นที่ของพื้นที่ผิวใหม่ เมื่อ G คือพลังงานอิสระกิบส์ และ A คือพื้นที่ผิว

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{n,T,P}$$

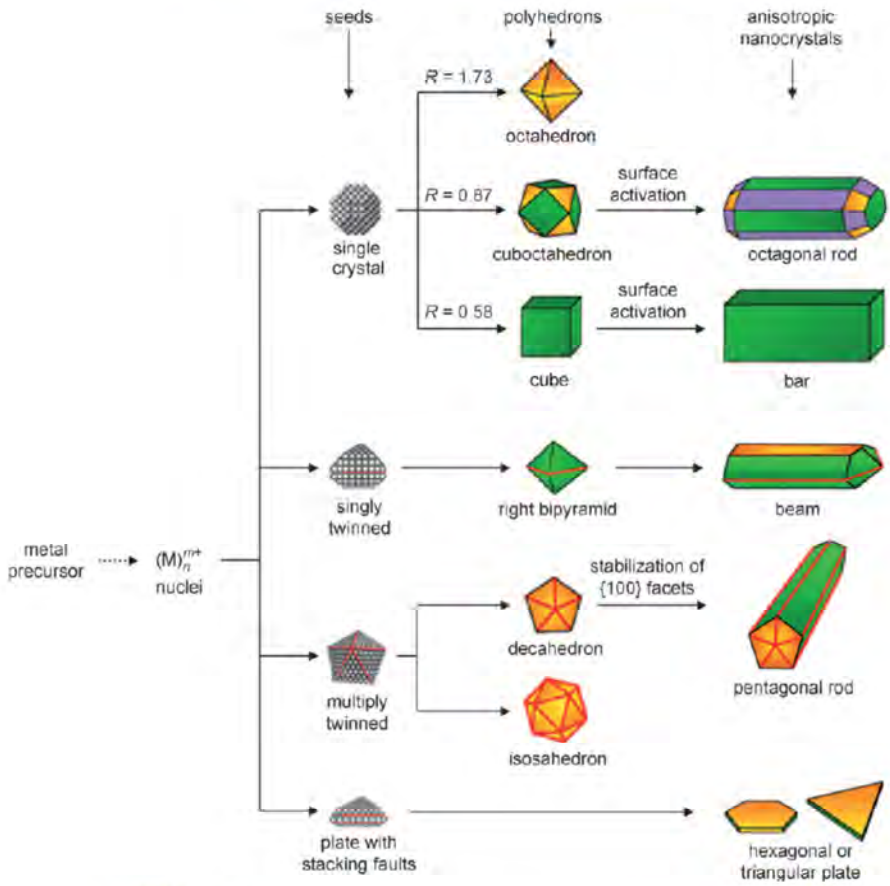
สามารถเรียงลำดับพลังงานอิสระกิบส์ที่พื้นผิวได้เป็น $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$ จากลำดับนี้ทำสามารถสรุปได้ว่า single crystal seed ควรจะมีรูปร่างเป็นทรงแปดหน้า (octahedral) หรือทรงสี่หน้า (tetrahedral) เพื่อที่แสดงหน้าตัด (111) ให้มากที่สุดเพื่อที่จะลดพลังงานอิสระกิบส์ที่พื้นผิว

2. ปัจจัยการควบคุมทางจลนศาสตร์ (kinetic control)

อย่างไรก็ตามเมื่อมีการสร้าง seed ได้จำนวนหนึ่งแล้วนั้น ภายใน seed เองจะมีพลังงานความเครียด (strain energy) จากการขยายขนาดอย่างรวดเร็ว ทำให้หน้าตัด {111} ที่มีพลังงานต่ำที่สุดนี้ไม่สามารถรักษาพลังงานความเครียดส่วนเกินไว้ได้อีกต่อไป เป็นผลทำให้ seed นี้เปลี่ยนรูปร่างไปเป็นผลึกเดี่ยวที่มีรูปร่างเป็น polyhedral ยกตัวอย่างเช่น seed แบบ multiply twinned ซึ่งมีรูปร่างแบบทรงยี่สิบหน้า (icosahedron) และทรงสิบหน้า (decahedron) และ seed แบบที่มีเรียงตัวที่ผิดพลาด(stacking fault) ดังแสดงในรูปภาพที่ 7 ในทางปฏิบัติแล้วการสังเคราะห์ที่ทำให้เกิดโครงสร้างแบบที่ควบคุมจลนศาสตร์นั้น ทำได้โดย 1) การทำให้การสลายตัวหรือการรีดักชัน precursor ช้าลง 2) การใช้ตัวรีดิวซ์ที่ไม่แรง (weak reducing agent) 3) ทำให้เกิดกระบวนการรีดักชันร่วมกับการออกซิเดชัน หรือ 4) การใช้ประโยชน์จากกระบวนการ Ostwald ripening กุญแจสำคัญคือการทำให้ความเข้มข้นของอะตอมโลหะในสารละลายต่ำให้มากที่สุด เพราะนิวเคลียสจะไม่สามารถเร่งการโตขึ้นจนกลายเป็นโครงสร้าง polyhedral แต่จะเกิดการเพิ่มขึ้นที่ขอบของ planar cluster เพื่อเกิดเป็น seed ในลักษณะแผ่น

3. กระบวนการเกิดผลึก

ภายหลังจากเกิด seed ขึ้น seed ก็จะโตขึ้นและขนาดใหญ่ขึ้นโดยการเพิ่มของอะตอมโลหะ อะตอมที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเกิดการแพร่ไปบนพื้นผิวจนกระทั่งไปพบบริเวณ step site ซึ่งเป็นที่ที่สามารถรวมเข้ากับผลึกได้ ในภาพรวมการโตขึ้นของผลึกถูกควบคุมโดยมีการแข่งกันระหว่างการลดพลังงานของผลึก (bulk energy) ซึ่งทำให้เกิดการโตขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของพลังงานอิสระกิบส์ของพื้นผิว ซึ่งทำให้เกิดการละลายที่เป็นกระบวนการพลวัต (dynamic) ควบคุมการพัฒนาจาก seed ไปเป็น nanocrystal



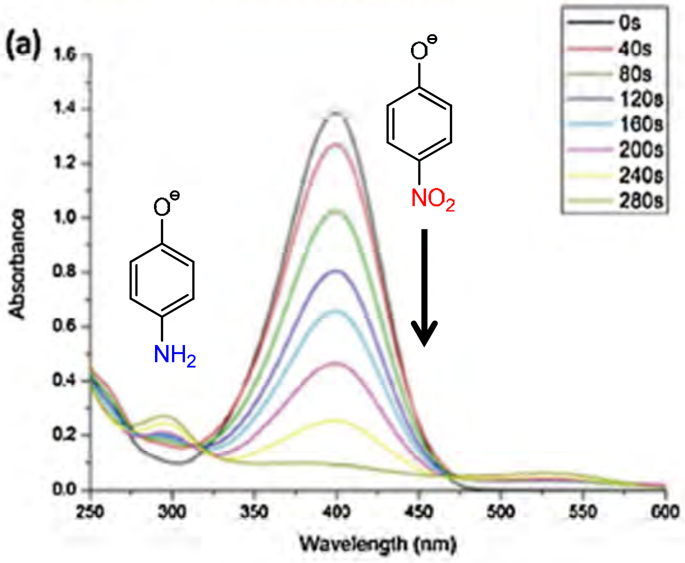
รูปที่ 1.10 สรุปภาพรวม seed แต่ละชนิดจนพัฒนาเป็น nanocrystal ของ โลหะ โดยทั่วไป seed ผลึกเดี่ยว แบบ octahedron, cuboctahedron หรือ cube สามารถเกิดขึ้นได้ขึ้นอยู่กับอัตราการโตตามทิศทาง <111> และ <100> หากการโตเกิดขึ้นในทิศทางเดียว (uniaxial growth) ในทางใดทางหนึ่งจะเหนี่ยวนำให้ seed แบบ cuboctahedral และ cube โตขึ้นเป็นแท่งแปดเหลี่ยม (octagonal rod) และแท่งสี่เหลี่ยม (rectangular bar) ตามลำดับ สำหรับ seed แบบ singly twinned ซึ่งมีลักษณะแบบ right bipyramid ล้อมรอบด้วยหน้าตัด {100} ซึ่งเป็น nanocrystal ที่ประกอบขึ้นจาก right tetrahedron 2 อันที่สมมาตรโดยวางบนฐานของกันและกัน ซึ่ง seed นี้สามารถพัฒนาเป็น nanobeam เมื่อเริ่มจากการโตเกิดขึ้นในทิศทางเดียว ส่วน seed แบบ multiply twinned มี seed อยู่สองรูปร่างคือ icosahedron และ decahedron โดยผลึก pentagonal nanorod (หรือ nanowire) สามารถเกิดขึ้นได้ ขึ้นอยู่กับระนาบ {100} ซึ่งเป็นพื้นผิวด้านข้างถูก stabilize หรือไม่ และสุดท้ายคือ seed แบบที่มี stacking fault ซึ่งสามารถโตขึ้นเป็นแผ่นบางได้โดยพื้นผิวทั้งด้านบนและล่างเป็นหน้าตัด {111} และพื้นที่ผิวด้านข้างเป็นหน้าตัด {100} และ {111} รวมกัน เนื่องจากความสมมาตรแบบ six-fold symmetry ของระบบ fcc ทำให้โดยทั่วไป seed เหล่านี้จะมีลักษณะเป็นแผ่นบางที่

มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม ซึ่งจะเกิดการโตต่อไป ซึ่งสุดท้ายแล้วทำให้เกิดเป็นรูปร่างสามเหลี่ยมที่มีการตัดหน้าตัด {111} ของแต่ละพื้นผิวด้านข้าง

1.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับรีดักชันไนโตรแอโรแมติก[27]

ปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอล (4-nitrophenol, 4-NP) ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride, $NaBH_4$) ถูกใช้เป็นต้นแบบในปฏิกิริยารีดักชันอนุพันธ์ของสารประกอบไนโตรแอโรแมติกด้วยอนุภาคนาโนของโลหะ โดยมีสมการดังนี้

ปฏิกิริยานี้เป็นที่สนใจมากเป็นเวลานานหลายปี เนื่องจากสามารถติดตามได้ง่ายด้วยเทคนิคทางยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-visible spectroscopy) โดยแบนด์การดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ตำแหน่ง 400 นาโนเมตรจะมีความเข้มลดลงและแบนด์การดูดกลืนที่ตำแหน่ง 300 นาโนเมตรจะมีค่าเพิ่มขึ้น ดังรูปภาพที่ 1.11



รูปที่ 1.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง UV – visible ระหว่างการรีดักชันของ 4-nitrophenol ที่ถูกเร่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำ ซึ่งมีแบนด์การดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ตำแหน่ง 400 นาโนเมตร

เมื่อปริมาณโซเดียมโบโรไฮไดรด์มีปริมาณมากเกินพอ (>100 เท่าของปริมาณสารตั้งต้น 4-NP) จะสามารถพิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first-order reaction) กับปริมาณของ 4-ไนโตรฟีนอลโดยมีสมการ

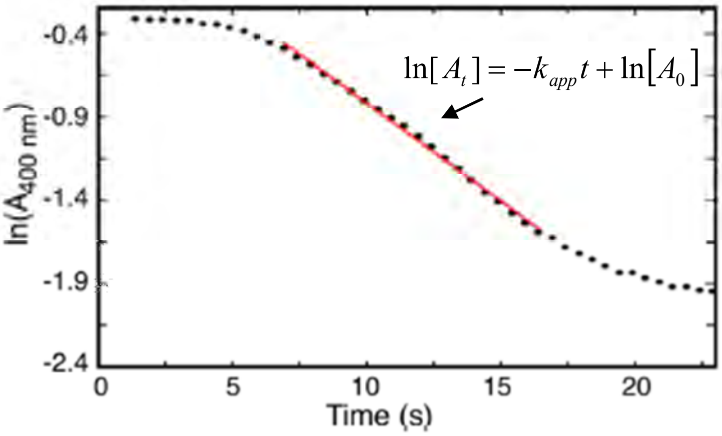
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$[A_t] = [A_0]e^{-k_{app}t}$$

$$\ln[A_t] = \ln[A_0] - k_{app}t$$

เมื่อ A_t คือ Absorbance ที่เวลา t (วินาที) ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของ 4-ไนโตรฟีนอล , A_0 คือ Absorbance ที่เวลาเริ่มต้น และ k_{app} ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

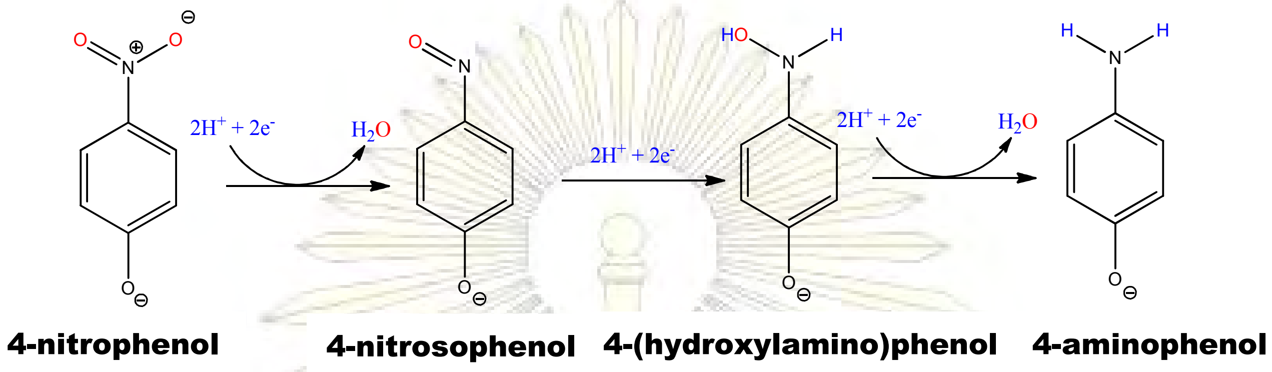
โดยสามารถคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม k_{app} ซึ่งสามารถบ่งบอกความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งได้โดยการพล็อตค่าระหว่าง ln[A] และเวลา โดยความชันของกราฟคือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม



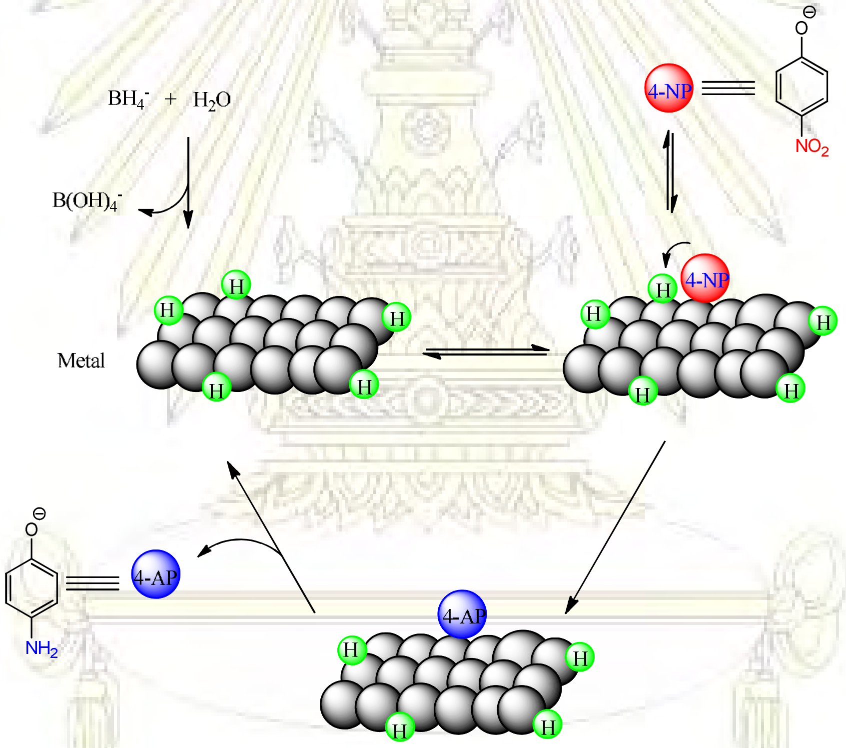
รูปที่ 1.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln[A] และเวลา โดยความชันของกราฟคือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม

ปฏิกิริยาที่เป็นแบบจำลองนี้มีสามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้ในเทอมของแบบจำลองแลงเมียร์-ฮิชเชลวูด (Langmuir–Hinshelwood, LH) โดยสารตั้งต้นทั้งสองจะเกิดการดูดซับ(adsorb) บนผิวอนุภาคนาโนของโลหะ การดูดซับทั้งของสารตั้งต้นเกิดอย่างรวดเร็ว และสมดุลนี้สามารถอธิบายได้ด้วยไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากันในที่นี้โบโรไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับผิวโลหะเพื่อเกิดเป็นพันธะ M-H และปฏิกิริยาระหว่างพันธะ M-H กับ 4-NP (4-ไนโตรฟีนอเลต) ที่ถูกดูดซับอยู่และเกิดเป็น 4-AP (4-อะมิโนฟีนอเลต) เป็นขั้นกำหนดอัตรา (การแพร่และการดูดซับของสารตั้งต้นรวมไปถึงการหลุดออกของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวเกิดเร็วกว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะ) โดยมีกระบวนการรีดักชันหมู่ไนโตร[28] ดังรูปที่ 1.10 และสุดท้ายสารผลิตภัณฑ์ก็หลุดออกจากพื้นผิว ซึ่งแบบจำลองนี้ให้ผลที่ถูกต้องในการอธิบายจลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.13 แสดงวิถี (pathway) การรีดักชัน 4-ไนโตรฟีนอล



รูปที่ 1.14 แสดงกลไกแบบแลงเมียร์-ฮินเชลวูดของปฏิกิริยารีดักชัน 4-NP เป็น 4-AP ด้วย $NaBH_4$ ที่ถูกเร่งด้วยโลหะ

ค่าคงที่อัตรา k เป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวของโลหะ (S) ในกลไกแบบ LH

$$\frac{d[4-NP]}{dt} = -k_{app}[4-NP] = -k_1 S[4-NP]$$

ดังนั้นจากกลไกแบบ LH k_1 ไม่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวโลหะ แต่มีความสัมพันธ์กับค่าความสามารถในการดูดซับของสารตั้งต้น (K_{4-NP} และ K_{BH4-}) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวโลหะเอง

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากงานวิจัย

-ได้เส้นใยเงินในระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรและสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์

-ได้เส้นใยเงินระดับนาโนเมตรที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไนโตรแอโรแมติกอย่างมีประสิทธิภาพ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมี

-ซิลเวอร์ไนเทรต (Silver nitrate $AgNO_3$)

-โซเดียม ไนเทรต (Sodium nitrate $NaNO_3$)

-แผ่นอะลูมิเนียม

-4-ไนโตรฟีนอล (4-nitrophenol)

-โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride)

-เอทานอล (Ethanol)

-อะซีโตน (Acetone)

-กรดไนตริก (Nitric acid)

-ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)

2.2 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผลการทดลอง

-กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy SEM)

-ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer)

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 ผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน (stock solution) ของซิลเวอร์ไนเตรต $AgNO_3$ ความเข้มข้น 10,000 ppm ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร โดยชั่ง $AgNO_3$ 0.1081 กรัม บรรจุลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 100.00 มิลลิลิตร

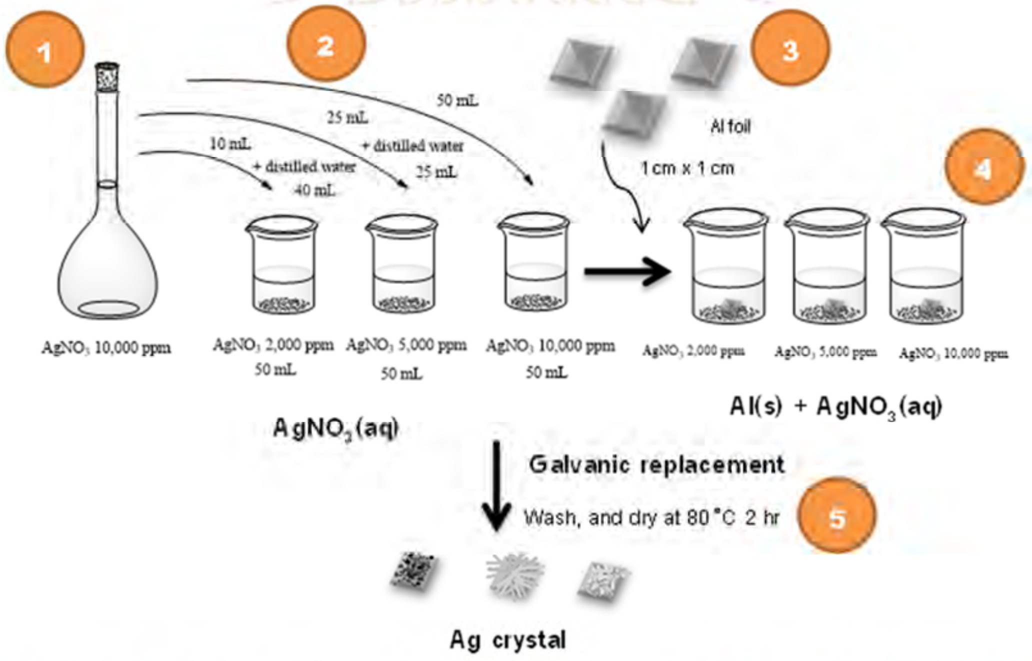
2. เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้น 2,000 ppm และ 5,000 ppm ปริมาตร 50 mL จากสารละลายมาตรฐาน $AgNO_3$ 10,000 ppm ที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1 โดยตวงสารละลายมาตรฐานปริมาตร 10.0 mL และ 25.0 mL ทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 50 mL สำหรับเตรียมสารละลาย $AgNO_3$ 2,000 ppm และ 5,000 ppm ตามลำดับ

3. ตัดแผ่นอะลูมิเนียม ให้มีขนาด 1 cm x 1 cm จำนวน 3 แผ่น ทำความสะอาดแผ่นอะลูมิเนียมด้วยสารละลายเอทานอล 95 % น้ำกลั่น และอะซีโตน ตามลำดับ จากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

4. นำแผ่นอะลูมิเนียมที่ตัดได้ในข้อ 3 ใส่ลงในบีกเกอร์ที่เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ 2,000 ppm , 5,000 ppm และ 10,000 ppm ปริมาตร 50 mL ทิ้งให้แผ่นอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับสารละลาย $AgNO_3$ เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

5. ทำการเก็บตัวอย่างที่ได้ ล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่นและสารละลายแอมโมเนียเจือจาง เพื่อกำจัดเกลือ $AgNO_3$ และ AgCl ที่ติดมากับตัวอย่าง ทำตัวอย่างให้แห้งโดยไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

6. นำส่วนเป็นที่เป็นเงินที่ติดบนแผ่นอะลูมิเนียม ไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ขนาด รูปร่าง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค X-ray (EDX)



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ผลึกของโลหะเงินที่ความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตแตกต่างกัน

2.3.2 การทดลองศึกษากลไกการเกิดเส้นใยของเงิน

1. เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้น 0.05 mol/L ปริมาตร 250 มิลลิลิตร โดยชั่ง $AgNO_3$ 2.164 กรัม บรรจุลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 250.00 mL จากนั้นเติมน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 250 มิลลิลิตร

2. บรรจุสารละลาย $AgNO_3$ 0.05 mol/L ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 mL จำนวน 8 ใบ

3. ตัดแผ่นอะลูมิเนียม ให้มีขนาด 0.67 cm x 0.67 cm จำนวน 8 แผ่น ทำความสะอาดแผ่นอะลูมิเนียมด้วยสารละลายเอทานอล 95 % น้ำกลั่น และอะซีโตน จากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

4. นำแผ่นอะลูมิเนียมที่ตัดได้ ใส่ลงในบีกเกอร์ที่เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ 0.05 M ปริมาตร 20 mL ทั้ง 8 ใบ ในข้อ 2 จากนั้นทิ้งให้แผ่นอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับสารละลาย $AgNO_3$ แล้วเก็บตัวอย่างที่เวลา 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 48 ชั่วโมง ตามลำดับ

5. เก็บตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่นและสารละลายแอมโมเนียเจือจาง เพื่อกำจัดเกลือ $AgNO_3$ และ AgCl ที่ติดมากับตัวอย่าง ทำตัวอย่างให้แห้งโดยไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

6. นำแผ่นอะลูมิเนียมของตัวอย่างทั้ง 8 ติดกับคาร์บอนเทปบน stub และนำไปวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษากลไกการเกิดเส้นใยของเงิน

2.3.3 การทดลองผลของความเข้มข้นไอออนไนเทรตต่อการเกิดเส้นใยของเงิน

1. เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ 0.05 mol/L ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่ง $AgNO_3$ 0.8494 กรัมและบรรจุลงในขวดกำหนดปริมาตรขนาด 100.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 100 มิลลิลิตร

2. บรรจุสารละลาย $AgNO_3$ 0.05 mol/L ปริมาตร 20 mL ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 mL จำนวน 5 ใบ

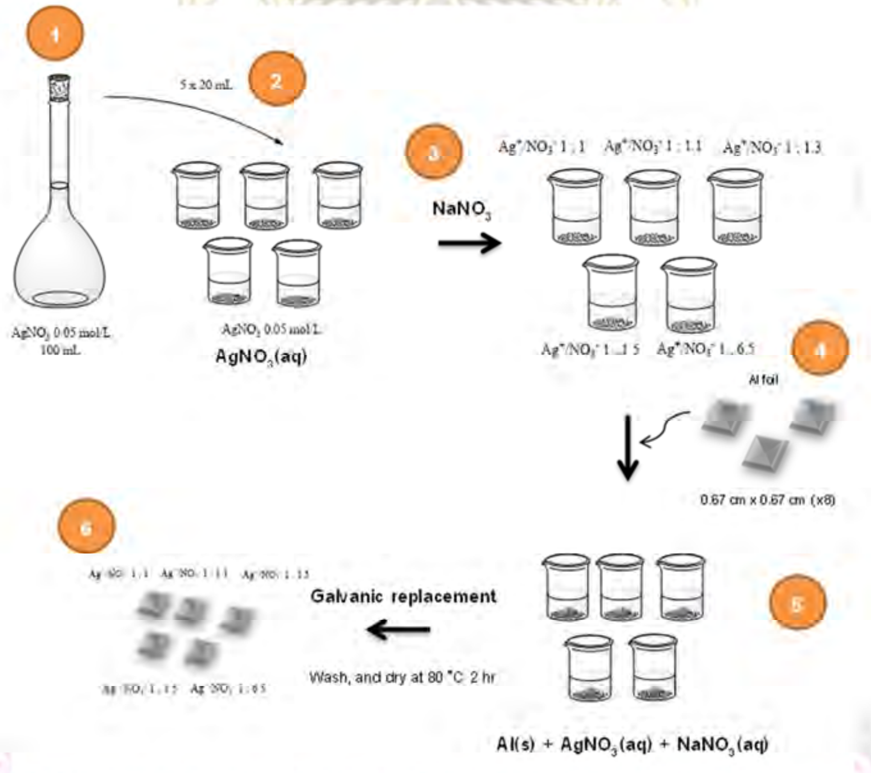
3. ชั่งสารโซเดียมไนเตรต $NaNO_3$ 0.008, 0.025, 0.042, และ 0.468 กรัม เติมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลาย $AgNO_3$ โดยปรับให้มีสัดส่วนโดยโมล ของ $Ag^+ : NO_3^-$ เท่ากับ 1 : 1.1. 1 : 1.3, 1 : 1.5 และ 1 : 6.5 ตามลำดับ

4. ตัดแผ่นอะลูมิเนียม ให้มีขนาด 0.67 cm x 0.67 cm จำนวน 5 แผ่น ทำความสะอาดแผ่นอะลูมิเนียมด้วยสารละลายเอทานอล 95 % น้ำกลั่น และอะซีโตน จากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

5. นำแผ่นอะลูมิเนียมที่ตัดได้ ใส่ลงในบีกเกอร์ที่เตรียมสารละลาย $AgNO_3$ 0.05 M ปริมาตร 20 mL ทั้ง 5 ใบ ทิ้งให้แผ่นอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับสารละลาย $AgNO_3$ เป็นเวลา 96 ชั่วโมง

6. เก็บตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ จากนั้นล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่น และสารละลายแอมโมเนียเจือจาง เพื่อกำจัดเกลือ $AgNO_3$ และ AgCl ที่ติดมากับตัวอย่าง ทำตัวอย่างให้แห้งโดยไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษาความเข้มข้นไอออนไนเทรตต่อการเกิดเส้นใยของเงิน

2.3.4 การทดลองศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลของเส้นใยเงิน

1. เตรียมสารละลายมาตรฐาน 4-nitrophenol ความเข้มข้น 1 x 10^{-2} mol/L ปริมาตร 1 มิลลิลิตร โดยชั่ง 4-nitrophenol 0.0027 กรัมเติมน้ำปริมาตร 1 มิลลิลิตร นำไปซอนิเคต (sonicate) เพื่อให้ 4-nitrophenol ละลายหมด

2. เตรียมสารละลาย 4-nitrophenol ความเข้มข้น 1.25 x 10^{-4} mol/L ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยใช้สารละลายมาตรฐาน 4-nitrophenol ความเข้มข้น 1 x 10^{-2} mol/L ปริมาตร 64 ไมโครลิตร และปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร

3. เตรียมสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ $NaBH_4$ ความเข้มข้น 2 x 10^{-2} mol/L ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยชั่ง $NaBH_4$ 0.0081 กรัม เติมน้ำกลั่นให้มีปริมาตรสุดท้ายเป็น 10 มิลลิลิตร เก็บสารละลายที่ได้ที่อุณหภูมิต่ำโดยแช่สารละลายในน้ำแข็ง

4. ชั่งเงินที่สังเคราะห์ได้ในรูป dendrite, fiber และ crystal ที่เตรียมได้จากการทดลองผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน ให้มีน้ำหนัก 0.0007 กรัม เก็บใส่ในหลอด centrifuge

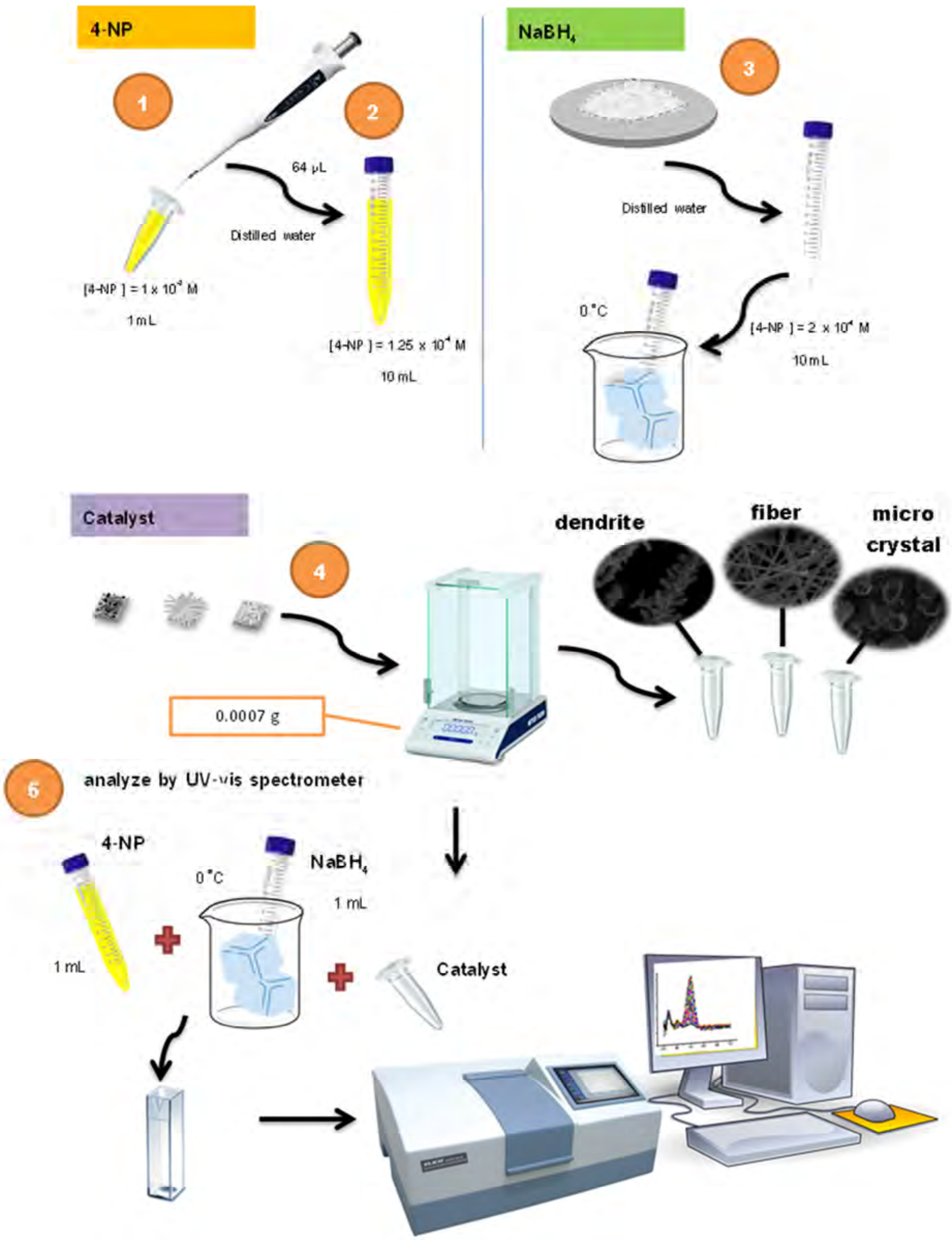
5. ทดสอบการเร่งปฏิกิริยารีดักชันและติดตามปฏิกิริยาด้วยเครื่อง UV-visible spectrometer โดยมีขั้นตอนดังนี้

    5.1 ปิเปตน้ำกลั่นปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงใน cuvette ทำการวัด Absorbance และ set เป็น blank

    5.2 ปิเปต 4-nitrophenol 1.25 x 10^{-4} mol/L ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลาย $NaBH_4$ ความเข้มข้น 2 x 10^{-2} mol/L ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ทำการวัด Absorbance เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

    5.3 นำโลหะเงินที่เตรียมไว้ใส่ลง cuvette ที่ผสมสารละลาย 4-nitrophenol กับสารละลาย $NaBH_4$ และทำการวัด Absorbance โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4-nitrophenol ที่ λ_{max} = 400 nm ทุก 1 วินาที เป็นเวลา 10 นาที บันทึกข้อมูล และนำข้อมูลไปวิเคราะห์ผลการทดลอง

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ 4-ไนโตรฟีนอลของเส้นใยเงิน

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

อนุภาคเงินระดับไมโครเมตร/นาโนเมตร สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกระหว่างไอออนของโลหะเงินกับแผ่นโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันต่ำกว่าได้ดี วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อนทำการควบคุมปัจจัยที่ส่งผลต่อสัณฐานของเงินเพียงไม่กี่ตัวแปร ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์เส้นใยของเงินในระดับไมโครเมตรด้วยวิธีการแทนที่แกลแวนิกกับโลหะอะลูมิเนียม (Al) โดยในการทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับแผ่นอะลูมิเนียม โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ

Anode :	$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^{-}(aq)$	(E^{0}_{ox} = 1.66 V vs. SHE)	(1)
Cathode :	$Ag^{+}(aq) + e^{-}(aq) \longrightarrow Ag(s)$	(E^{0}_{red} = 0.80 V vs. SHE)	(2)
Combined reaction:	$Al(s) + 3Ag^{+}(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3Ag(s)$	(E^{0} = 2.46 V vs. SHE)	(3)

และสามารถเขียนสมการ Nernst Equation ได้ดังนี้

$$E = E^{0} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Al^{3+}]}{[Ag^{+}]^{3}} = 2.46 - 0.00871\ln\frac{[Al^{3+}]}{[Ag^{+}]^{3}}$$

โดย *R* คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol K)

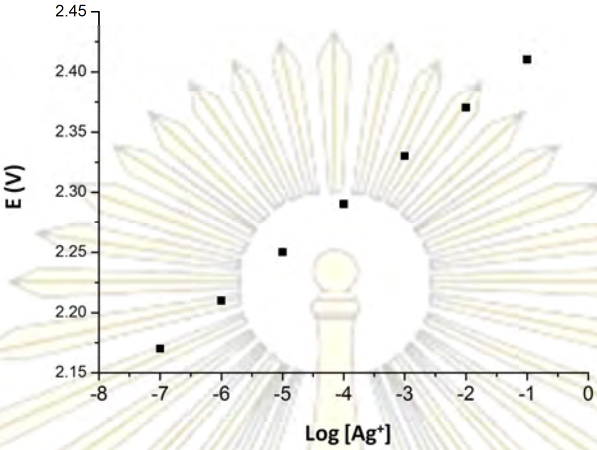
F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์เท่ากับ 96,485 C mol^{-1}

n คือ จำนวนของอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนในปฏิริยา

T คือ อุณหภูมิ โดยมีค่าเท่ากับ 298.15 K

เมื่อวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $\log[Ag^{+}]$ กับค่าศักย์ไฟฟ้าได้ดังนี้

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

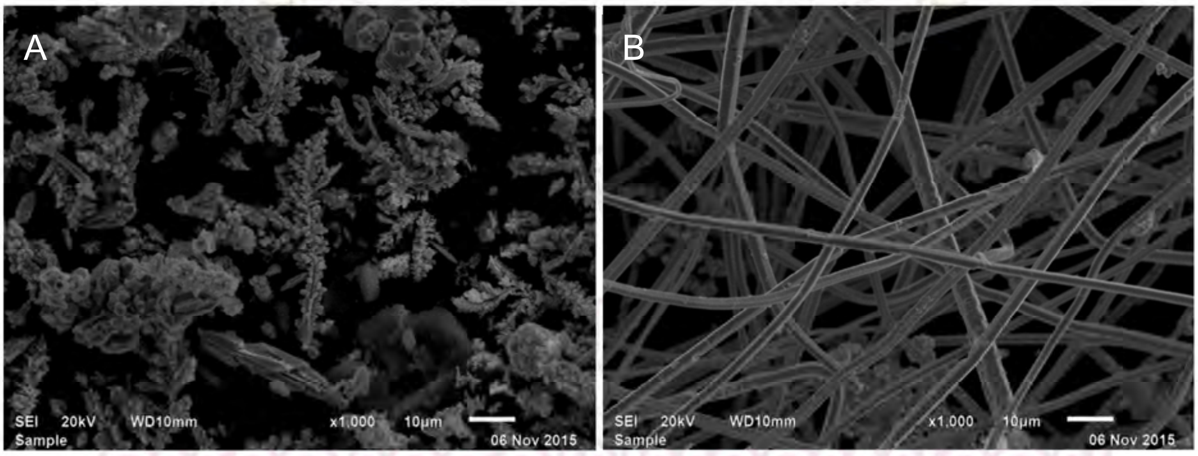


รูปที่ 3.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (V) กับความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ (mol/L)

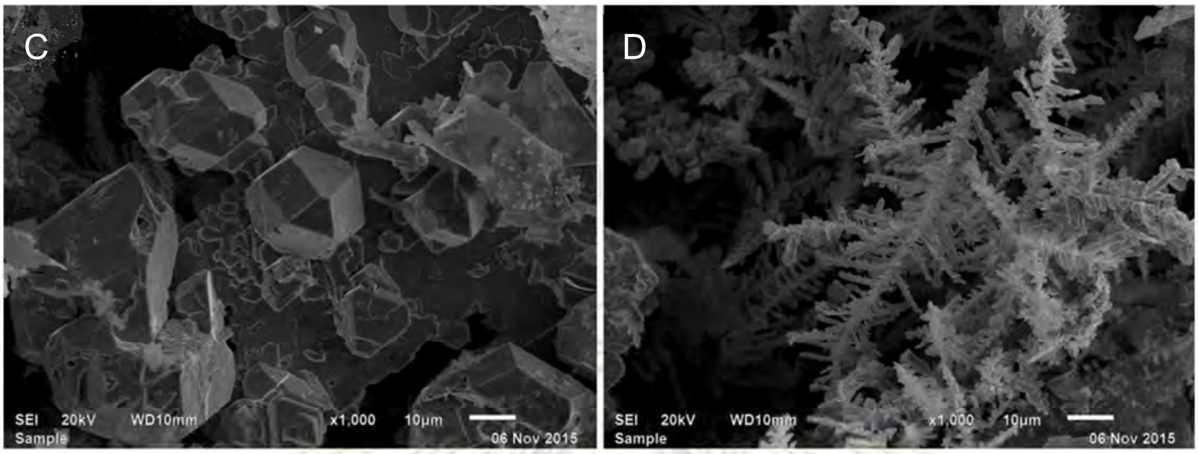
จะเห็นได้ว่าจากกราฟที่ 3.1 นั้นความเข้มข้นซิลเวอร์ไอออนเพียงระดับนาโนโมลาร์ก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับอะลูมิเนียมได้ (ค่าศักย์ไฟฟ้ารวมนั้นมากกว่า 0) โดยที่ซิลเวอร์ไอออนจะเป็นตัวออกซิไดซ์ (รับอิเล็กตรอน) และโลหะอะลูมิเนียมจะเป็นตัวรีดิวซ์ (ให้อิเล็กตรอน)

3.1 ผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน

การทดลองในส่วนนี้มีเป้าหมายที่จะศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนที่ใช้ในปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกกับโลหะอะลูมิเนียม เพื่อดูขนาดและรูปร่างของโลหะเงินที่เกิดขึ้น จากการทดลองสังเคราะห์โลหะเงินจากปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกระหว่างแผ่นโลหะอะลูมิเนียมกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 2,000, 5,000 และ 10,000 ppm โดยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 96 ชั่วโมง จากนั้นนำโลหะเงินที่เกิดขึ้นไปพิสูจน์เอกลักษณ์ (characterize) ด้วย เทคนิค scanning electron microscopy (SEM) เพื่อศึกษารูปร่างและขนาดของโลหะเงินที่เกิดขึ้น ผลดังแสดงในรูปที่ 3.2

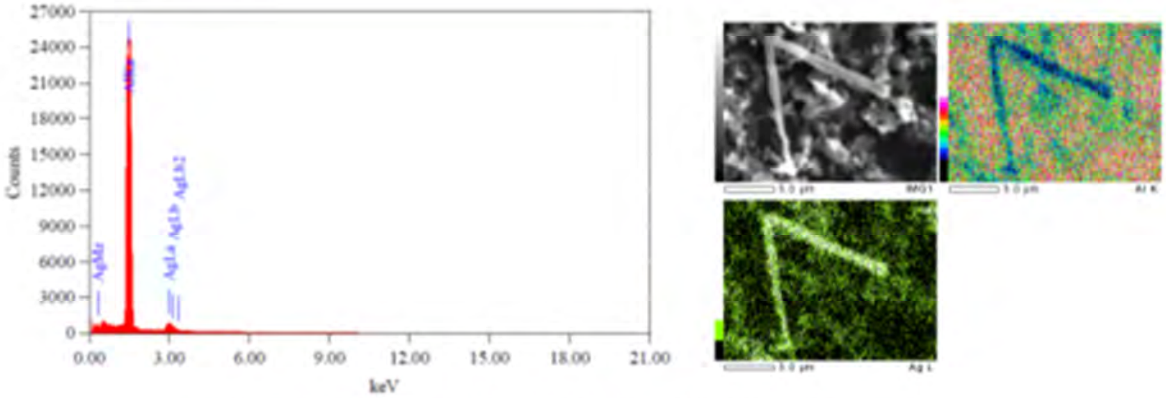


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายจาก SEM กำลังขยาย x 1000 ของ silver microstructure ต่างๆ ที่เวลา 96 ชั่วโมงหลังจากทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก ซึ่งมีรูปร่างแตกต่างกันไปโดยขึ้นกับความเข้มข้นของ $AgNO_3$ ที่ใช้เตรียมโดยรูป A) ใช้สารละลาย $AgNO_3$ 2,000 ppm จะได้รูปร่างแบบ dendrite รูป B) ใช้สารละลาย $AgNO_3$ 5,000 ppm จะได้รูปร่างแบบ fiber และรูป C) ใช้สารละลาย $AgNO_3$ 10,000 ppm จะได้รูปร่างแบบ microcrystal และ รูป D) แสดง dendrite ที่เกิดร่วมกับ microcrystal

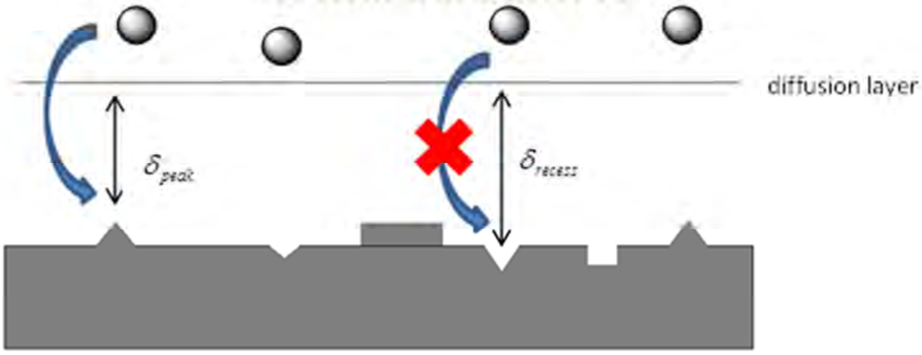
จากการศึกษารูปร่างของโลหะเงินที่เกิดขึ้นพบว่าเมื่อใช้สารละลาย $AgNO_3$ 2,000 ppm จะได้โลหะเงินรูปร่างแบบเดนไดรต์ (dendrite) ดังแสดงในรูป 3.2A และเมื่อใช้สารละลาย $AgNO_3$ 5,000 ppm จะสามารถสังเคราะห์โลหะเงินได้รูปร่างแบบเส้นใยหรือ fiber ดังแสดงในรูป 3.2B แต่เมื่อใช้สารละลาย $AgNO_3$ ความเข้มข้นสูงที่ 10,000 ppm จะสามารถสังเคราะห์โลหะเงินได้รูปร่างแบบผลึก (microcrystal) ดังรูปที่ 3.2C โดยที่มีโครงสร้างแบบ dendrite เกิดร่วมด้วย (รูป 3.2D) และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนผลึกเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค Energy dispersive x – ray fluorescence spectroscopy (EDX) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.3 จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนแผ่นอะลูมิเนียมสามารถยืนยันได้ว่าผลึกที่เกิดขึ้นเป็นผลึกของเงินเนื่องจากการพลังงานของ emission X-ray สอดคล้องสัญญาณของโลหะเงิน และเนื่องจากอยู่บนแผ่นอะลูมิเนียมจึงพบสัญญาณของธาตุ Al ด้วย



รูปที่ 3.3 องค์ประกอบธาตุของบนผลึกเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นอะลูมิเนียม

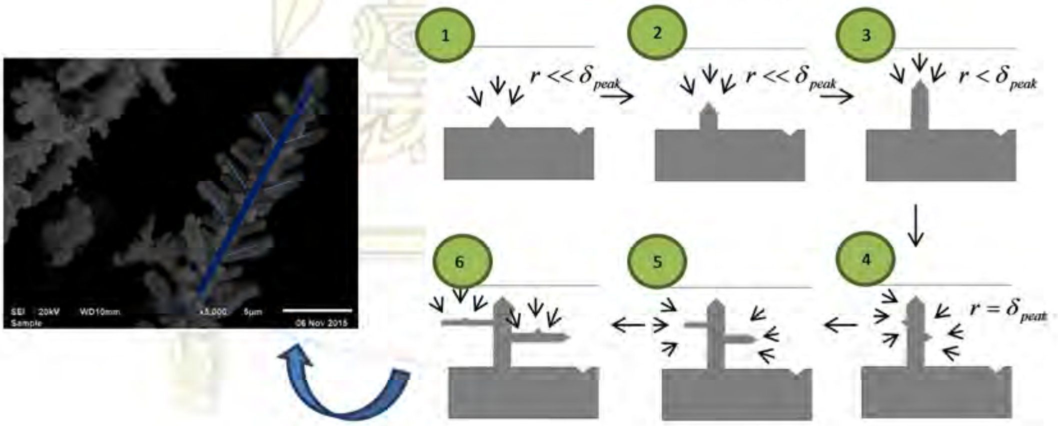
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการทดลองเบื้องต้นพบว่าความเข้มข้นของสารละลาย $AgNO_3$ ในปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกมีผลอย่างมากต่อขนาดและรูปร่างของโลหะเงินที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งการเกิดขนาดและรูปร่างที่ต่างกันนี้สามารถอธิบายได้จากการแพร่ของ Ag^+ และอัตราในการเข้ารับอิเล็กตรอนที่ผิวของโลหะอะลูมิเนียม ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงผิวโลหะอะลูมิเนียมที่ไม่เรียบเมื่อ δ_{peak} มีค่าน้อยกว่า δ_{recess} ซึ่งทำให้อัตราการโตขึ้นของผลึกเงินเมื่อถูกควบคุมด้วยความสามารถในการแพร่เกิดที่ peak สูงกว่า recess

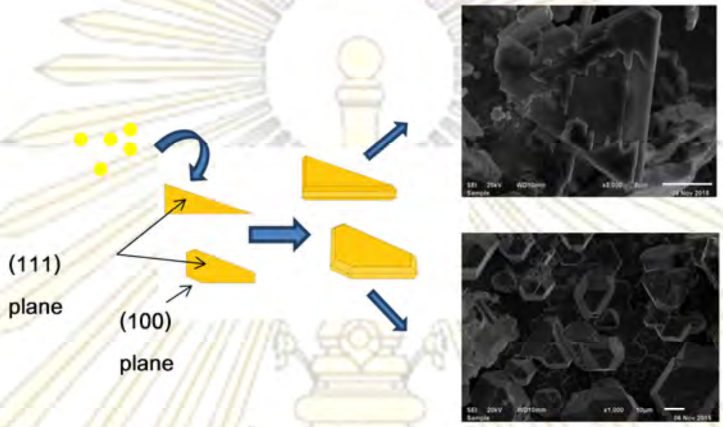
ในการทดลองแผ่นอะลูมิเนียมจะมีพื้นผิวในระดับไมโครเมตรที่ไม่เรียบสนิท ซึ่งความสามารถในการแพร่ของ Ag^+ จะถูกควบคุมให้มาบริเวณที่เป็นลักษณะยื่นออกมาจากพื้นผิว (peak) ที่มีระยะใกล้ δ ใกล้กับ diffusion layer มากกว่า ทำให้มีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกสูงกว่าบริเวณอื่น



รูปที่ 3.5 แสดงการโตขึ้นของโครงสร้างแบบ dendrite โดยจะเริ่มขึ้นบริเวณที่เป็น peak และจะพัฒนาขึ้นจนแกนหลักของ dendrite มีรัศมีเท่ากับ diffusion layer จากนั้นจะแตกแขนงตามแกนหลักของ dendrite ต่อไปเรื่อยๆ

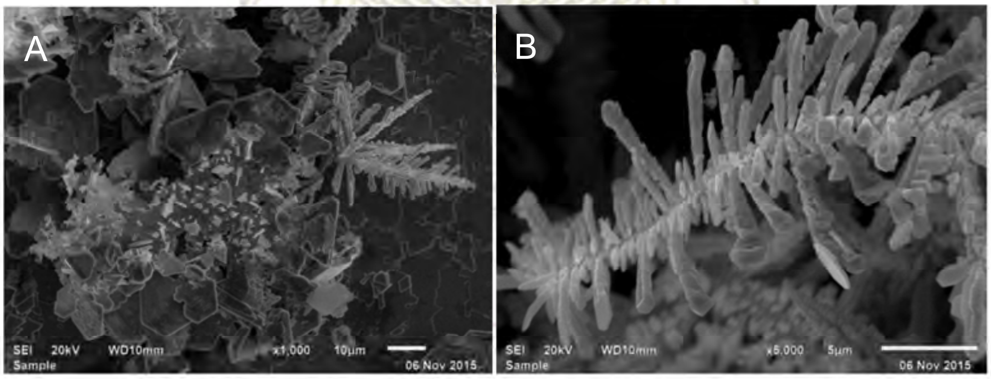
โดยอะตอมซิลเวอร์ (Ag) ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันที่ผิวของโลหะอะลูมิเนียมบริเวณนี้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนได้แกนหลักของโครงสร้างที่เป็น dendrite มีรัศมี r และแกนหลักนี้สามารถยาวขึ้นไปเรื่อย ๆ จนค่า r นี้มีค่าเท่ากับ δ_{peak} (ติดกับ stern layer) อย่างไรก็ตามบนผิวของแกนหลักของโครงสร้าง dendrite มี defect ที่เป็นลักษณะ peak ก็จะทำให้มีเกิดของแขนง dendrite แตกออกไปจนในที่สุดก็จะพัฒนาจนเป็นโครงสร้าง dendrite ที่สมบูรณ์ โดยมีกระบวนการแสดงดังรูปที่ 3.5

ที่ความเข้มข้นของ $AgNO_3$ 10,000 ppm จะพบว่าได้โครงสร้างแบบแผ่น (plate – like) ซึ่งการเกิดอะตอมของ Ag ที่ผิวของโลหะอะลูมิเนียมถูกควบคุมแบบ kinetic control และระยะห่างของ diffusion layer จะใกล้พื้นผิวของโลหะอะลูมิเนียมมากขึ้นจนความขรุขระของพื้นผิวไม่มีผลกระทบกับการแพร่ของ Ag^+ จึงทำให้เกิดการสะสมของอะตอม Ag ที่ในทุก ๆ ตำแหน่งบนพื้นผิวเกิดลักษณะเป็นแบบแผ่นขึ้นดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 การเกิดแผ่นสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยม ไปเป็นผลึกของเงินที่มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยม

และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปความเข้มข้นของ Ag^+ ในระบบลดต่ำลง ทำให้ระยะของ diffusion layer จะอยู่ห่างจากพื้นผิวมากขึ้น ซึ่งจะมีผลให้เกิดการสะสมของอะตอม Ag ที่ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ dendrite ดังที่ได้อธิบายในข้างต้นแล้ว

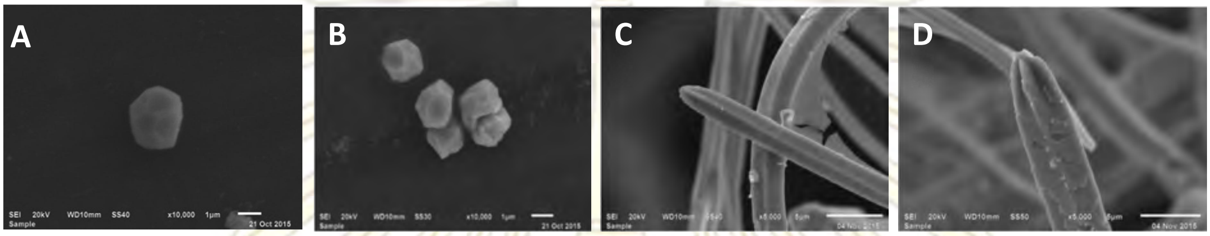


รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM ของโครงสร้างแบบ dendrite ร่วมกับการเกิดผลึกเงินแบบแผ่นสามเหลี่ยม และ B) แสดงผลึกเงินแบบ dendrite ที่เกิดร่วมที่กำลังขยายมากขึ้น (x5000)

อย่างไรก็ตามการเกิดโครงสร้างแบบเส้นใยยังไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการแพร่ของ Ag^+จาก diffusion layer และการสะสมของอะตอม Ag เพื่อเป็นการหากลไกการเกิดโครงสร้างแบบเส้นใย ผู้วิจัยจึงได้ทำการทดลองเพื่อติดตามการพัฒนารูปร่างของเงินเทียบกับเวลาในการทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเป็นเวลา 48 ชั่วโมง

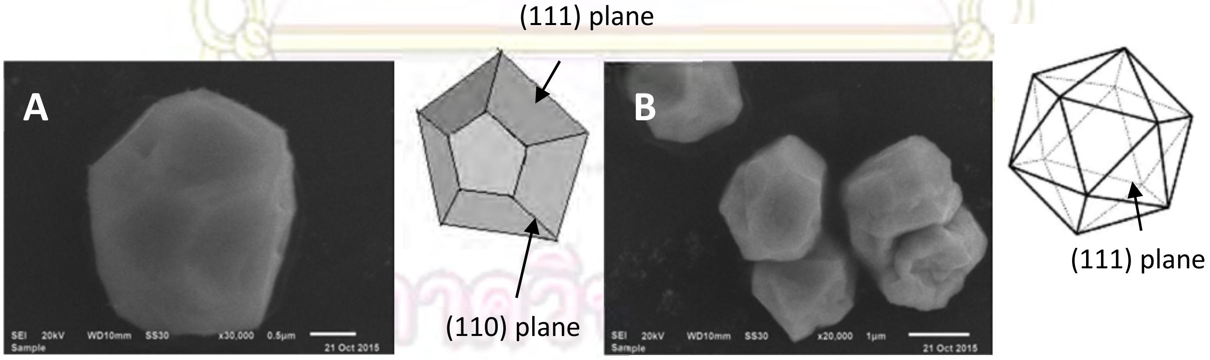
3.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของ seed ไปเปลี่ยนเส้นใยของเงิน

จากสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เส้นใยของเงินในระดับไมโครเมตร การศึกษาเพื่อเสนอกลไกการเกิดโครงสร้างเส้นใยที่ได้จากปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก โดยติดตามจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเงินที่เปลี่ยนไปเป็นเส้นใย โดยทำการสังเคราะห์เส้นใยของเงินเป็นเวลา 48 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ในเวลา 1 และ 48 ชั่วโมงและวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค SEM ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 3.8



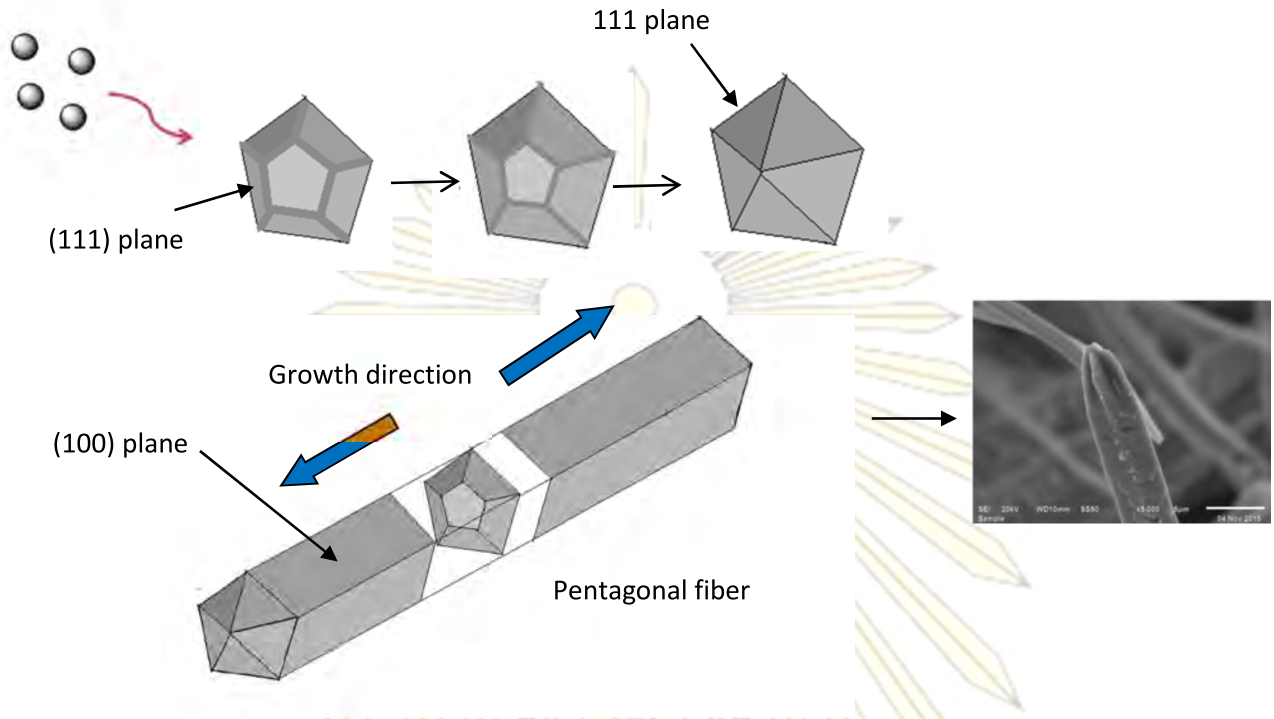
รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM ของการสังเคราะห์เส้นใยของเงิน ภาพ A), B) ที่เวลา 1 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก C), D) ที่เวลา 48 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิก

จากภาพ SEM ภายหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะพบว่ามีผลึกเริ่มต้น (seed) ที่เกิดขึ้นมีลักษณะแบบ icosahedral และ decahedron นับเป็นโครงสร้างแบบ multiply twinned seed โดยมีหน้าตัดเป็น (111) และสำหรับ icosahedral และ decahedron และขอบของผลึกเป็น (100) เป็นการยืนยันว่าวิธีการสังเคราะห์ที่ได้โครงสร้างแบบเส้นใยนั้นเป็นการควบคุมเป็น kinetic control โดย seed แบบ decahedron สามารถที่จะพัฒนาไปเป็น crystal แบบ pentagonal rod ได้ (รูปที่ 3.8C, 3.8D) ซึ่งจะเกิดจากการเพิ่มขึ้นของอะตอม Ag ที่หน้าตัด (111) สำหรับ decahedron ซึ่งเป็นหน้าตัดที่มีพลังงานอิสระกิบส์ที่พื้นผิวมากที่สุด (พลังงานอิสระกิบส์ที่พื้นผิวได้เป็น $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}}$) โดยมีกระบวนการดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 รูปร่างของ seed ที่เกิดที่เวลา 1 ชั่วโมงหลังทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกโดย A) dodecahedron และ B) Icosahedron

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



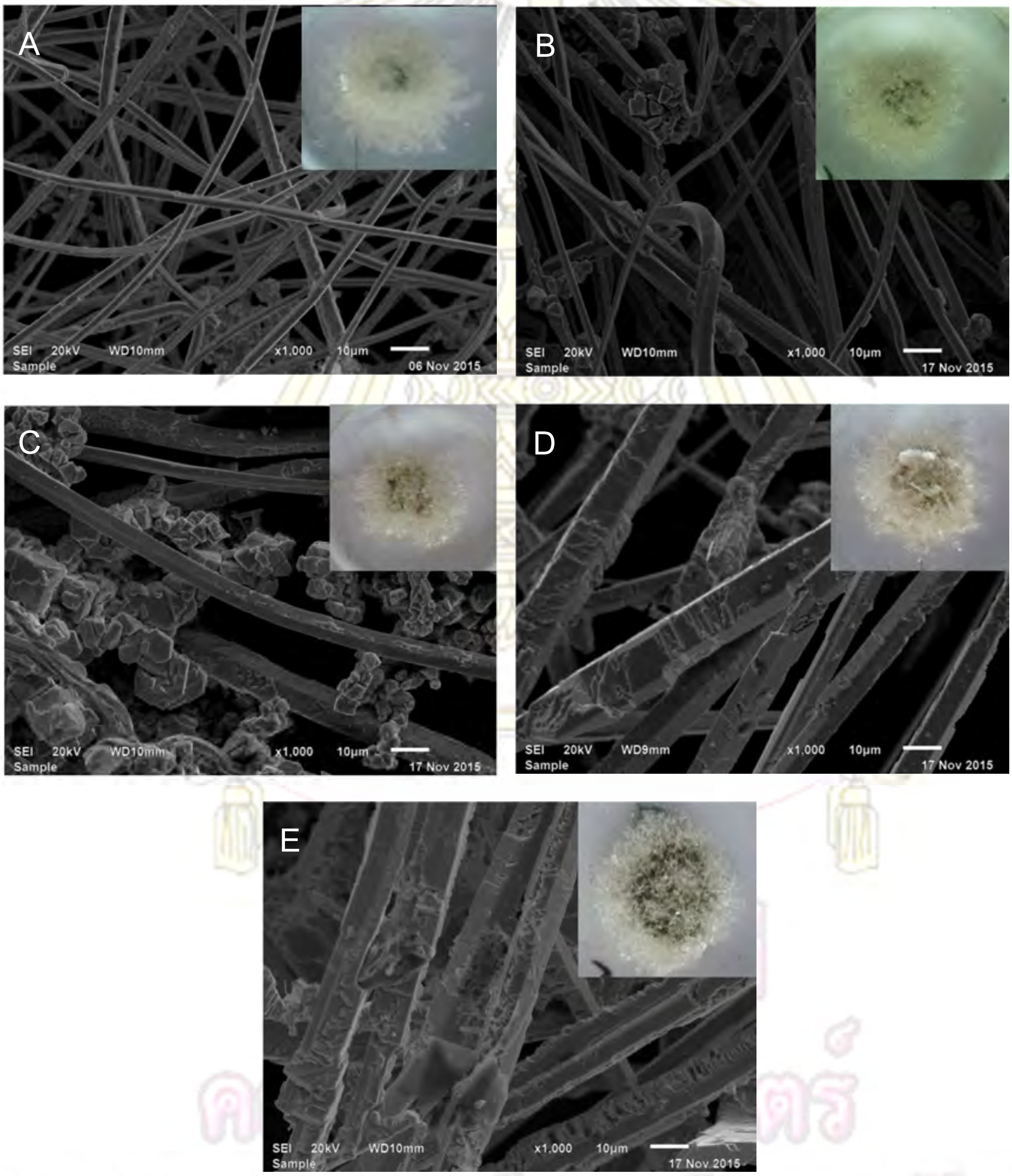
รูปที่ 3.10 แสดงกลไกการเกิด pentagonal microfiber โดยเริ่มจาก decahedron seed และมีการ เพิ่มของอะตอม Ag ที่หน้าตัด (111) ของ decahedron และยาวขึ้นจนได้ pentagonal microfiber ในที่สุด

จากการทดลองที่ศึกษาผลของความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเทรตต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานของเงิน พบว่าเส้นใยของเงินจากปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเกิดขึ้นได้เมื่อใช้ความเข้มข้น $AgNO_3$ 5,000 ppm อาจเป็นไปได้ว่าความเข้มข้นของ Ag^+ มีปริมาณที่พอดีกับการโตแบบ kinetic control ของผลึกเริ่มต้นแบบ icosahedral และ decahedron และปริมาณไนเทรตไอออน NO_3^- มีเพียงพอที่จะช่วย stabilize หน้าตัด (100) ของ pentagonal microfiber ทำให้มีการเติมอะตอมของ Ag ที่หน้าตัด (110) เท่านั้น เพื่อพิสูจน์ข้อสมมติฐานดังกล่าว ในขั้นตอนถัดไป ผู้วิจัยจะทำการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นไนเทรตไอออน NO_3^- ต่อการโตของเส้นใยของเงิน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

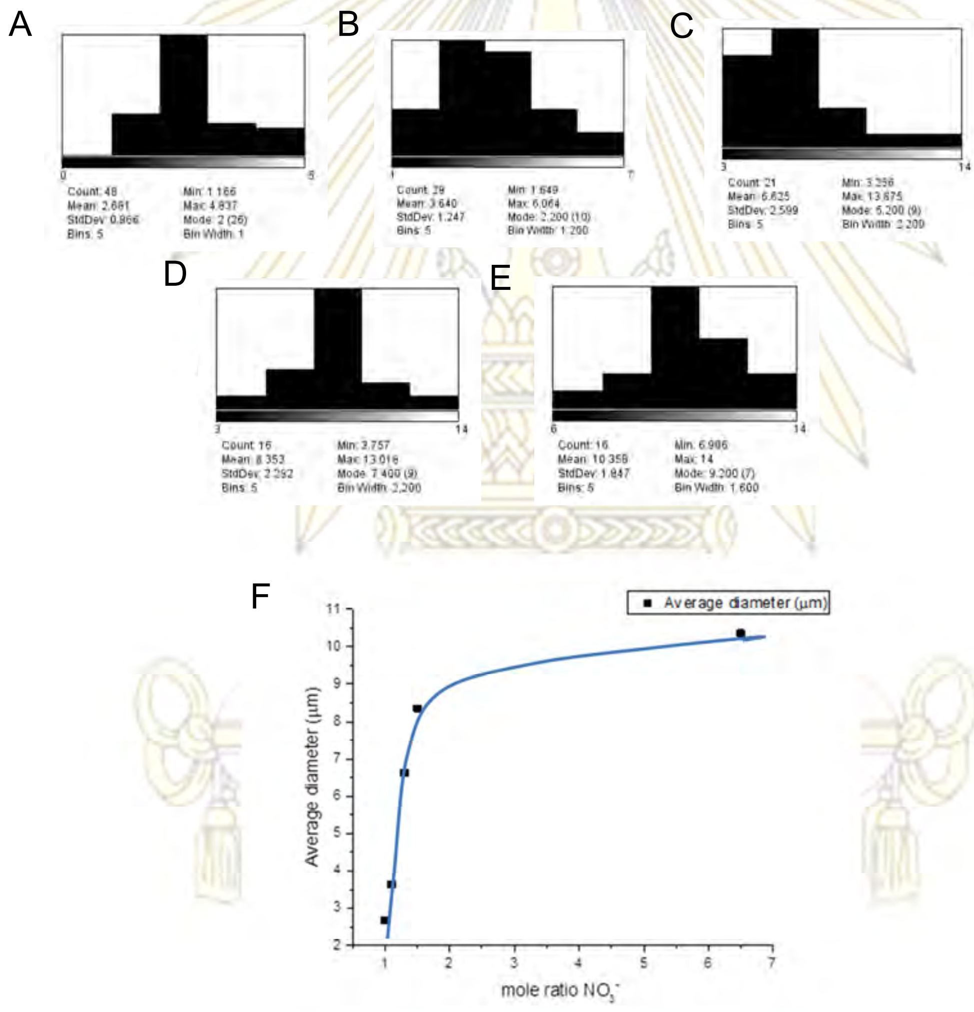
3.3 ผลของความเข้มข้นไอออนไนเทรต (NO_3^-) ต่อการเกิดเส้นใยของเงิน

การทดลองนี้จะศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นไนเทรตไอออน NO_3^- ต่อการโตของเส้นใยของเงิน โดยการเติมสารละลายโซเดียมไนเทรต ($NaNO_3$) เพิ่มเติมเข้าไปในปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกระหว่างสารละลาย $AgNO_3$ และโลหะอะลูมิเนียม โดยมีสมมติฐานว่าไอออน Na^+ ไม่มีผลต่อการโตของเส้นใยของเงิน เส้นใยของเงินจะถูกสังเคราะห์ขึ้นที่สัดส่วน Ag^+ : NO_3^- เท่ากับ 1 : 1, 1 : 1.1, 1 : 1.3, 1 : 1.5 และ 1 : 6.5 โดยโมล เป็นเวลา 96 ชั่วโมง เส้นใยของเงินที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างด้วยเทคนิค SEM ได้ผลดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM แสดงเส้นใยของเงินที่สัดส่วน Ag^+/NO_3^- A) 1 : 1, B) 1 : 1.1, C) 1 : 1.3, D) 1 : 1.5 และ E) 1 : 6.5 โดยโมล รวมทั้งภาพ digital images ของเส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้

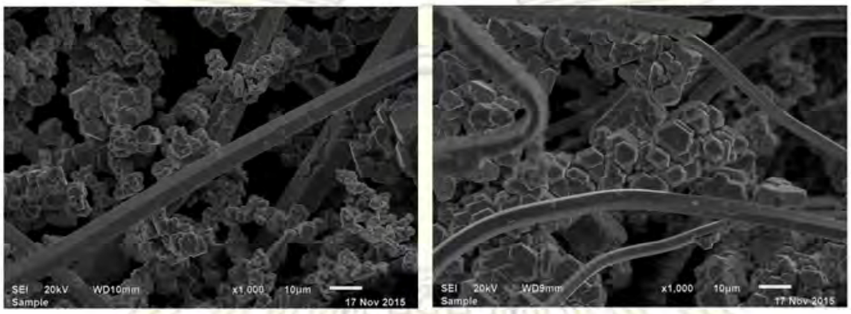
จากผลการทดลองหลังจากที่สังเคราะห์เส้นใยของเงินที่สัดส่วน Ag^{+} ; NO_3^{-} เท่ากับ 1 : 1, 1 : 1.1, 1 : 1.3, 1 : 1.5 และ 1 : 6.5 โดยโมล ภายหลังจากทำปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกเป็นเวลา 96 ชั่วโมง พบว่าได้เส้นใยของเงินที่มีขนาดแตกต่างกัน โดยเมื่อปริมาณ NO_3^{-} เพิ่มมากขึ้น ขนาดของเส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มที่จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า การที่มีปริมาณ NO_3^{-} มากจะทำให้ ionic strength ของระบบเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ diffusion layer เข้ามาใกล้กับผิวของอะลูมิเนียม การแพร่ของ Ag^{+} ในชั้น diffusion layer เพื่อมารับอิเล็กตรอนบริเวณผิวของอะลูมิเนียมเกิดได้มากและรวดเร็ว ทำให้ผลึกเริ่มต้นแบบ icosahedral และ decahedron จะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้เส้นใยของเงินมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่ขึ้นตามไปด้วย



รูปที่ 3.12 ฮิสโทแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยของเงินที่สัดส่วน Ag^{+} : NO_3^{-} A) 1 : 1, B) 1 : 1.1, C) 1 : 1.3, D) 1 : 1.5 และ E) 1 : 6.5 โดยโมล F) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (μm) กับ สัดส่วน Ag^{+} : NO_3^{-} โดยแสดงแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโมลของ NO_3^{-} มากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แต่ในขณะเดียวกัน พบว่าปริมาณเส้นใยที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ NO_3^- และเกิดผลึกแบบสามเหลี่ยมหรือหกเหลี่ยมเกิดจาก seed แบบ plate ที่มี stacking fault ในปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ผลึกเหล่านี้เกิดจากการที่สารละลายของ $AgNO_3$ แตกตัวเป็นไอออน Ag^+ ไอออนนี้สามารถรวมตัวกันได้ เป็น Ag_3^+ , $[Ag_2(NO_3)]^+$ หรือ$[Ag_3(NO_3)_2]^+$ เมื่อยิ่งมี NO_3^- ก็จะสามารถ stabilize cluster Ag_3^+ ได้มากยิ่งขึ้น ซึ่งทำให้ปริมาณ $[Ag_3(NO_3)_2]^+$ ซึ่งมีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมนี้ สามารถเป็นนิวเคลียสในกระบวนการนิวคลีเอชันต่อไปได้ดังรูปที่ 3.13

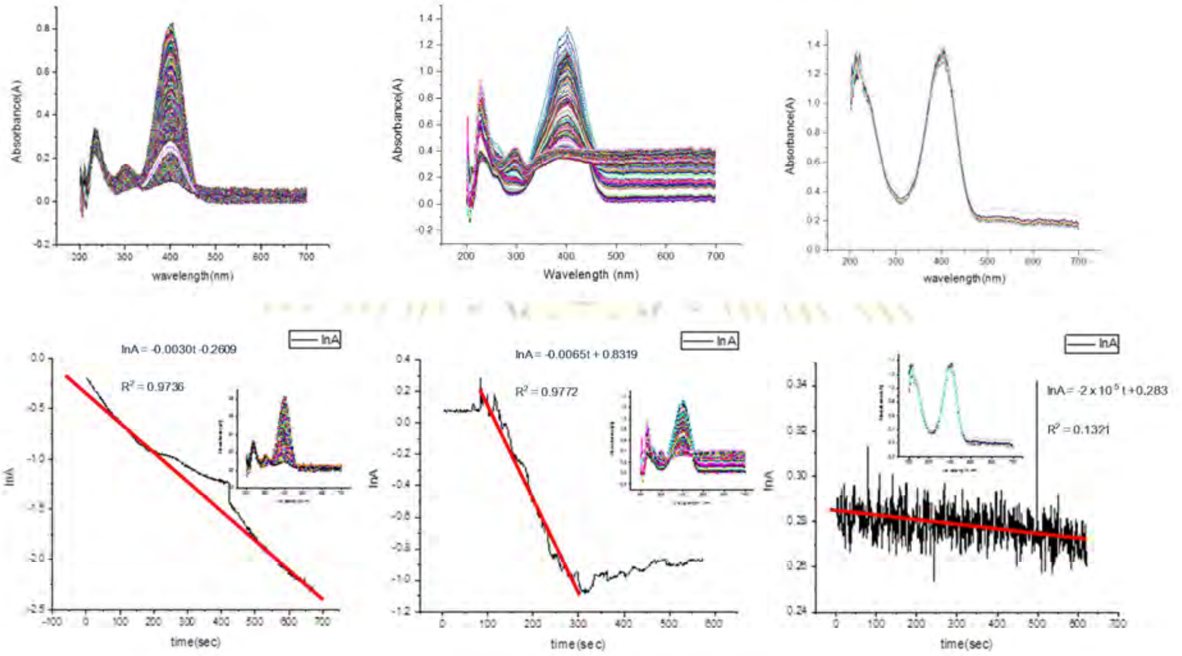


รูปที่ 3.13 ผลึกเงินแบบสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยมที่เกิดขึ้นร่วมกับเส้นใยของเงิน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเส้นใยเงิน

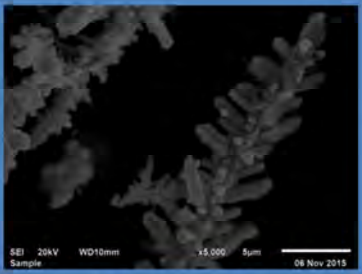
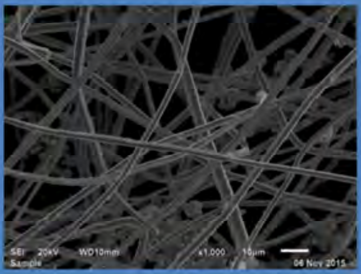
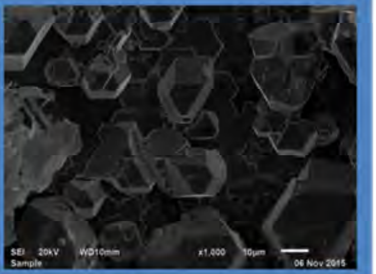
การทดลองนี้จะศึกษาการเร่งปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบสารประกอบไนโตรฟีนอลโดยใช้เส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเงินที่มีสัณฐานแบบเดนไดรต์และแบบแผ่นสามเหลี่ยม ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาติดตามได้จากการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนแสงของสารประกอบ 4-nitrophenol ที่ λ_{max} = 400 nm ซึ่งความสามารถในการกลืนแสง (Absorbance) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาแบบอันดับหนึ่งเทียมk_{app} โดยสามารถวิเคราะห์ได้จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln A ที่ λ_{max} = 400 nm ของ 4-nitrophenol ที่รีดิวซ์ด้วย $NaBH_4$ กับเวลา(วินาที) โดยใช้ A) Silver dendrite B) Silver microfiber C) Silver crystal เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากค่าความชันที่ได้จากการลดลงของค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} 400 nm โดยค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยานี้สามารถบอกถึงประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสรุปได้ดังตาราง

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

sample	Silver dendrite	Silver fiber	Silver crystal
			
$k_{app}(s^{-1})$	0.0030	0.0065	2×10^{-5} (ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้)

จากผลการทดลองพบว่ารูปร่างและขนาดของอนุภาคเงินนั้นมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอล โดยพบว่าค่าคงที่อัตรามีลำดับดังนี้จากน้อยไปหามาก 2×10^{-5}(crystal) <<< 0.0030 (dendrite) < 0.0065 (microfiber) ปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันเกิดขึ้นจากการที่มีความแตกต่างกันของหน้าตัดที่ปรากฏในเงินแต่ละรูปร่าง โดยเราจะพบว่าหน้าตัดที่มีความสามารถในการดูดซับสารประกอบ 4 – ไนโตรฟีนอลได้ดีที่สุดคือ หน้าตัด (100) ซึ่งเป็นหน้าตัดที่มีพลังงานอิสระกิบส์ของพื้นผิวมากเมื่อเทียบกับหน้าตัด (111) และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของหน้าตัด (100) ในตัวอย่างทั้ง 3 จะพบว่าเส้นใยของเงินนั้นมีปริมาณหน้าตัด (100) มากที่สุด เมื่อเทียบกับสัณฐานแบบเดนไดรต์ ที่มีการกระจายตัวของหน้าตัด (100) แบบไม่สม่ำเสมอ จึงทำให้เงินในรูปร่างแบบเส้นใยมีการเร่งปฏิกิริยารีดักชันที่ดีที่สุด

เมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะเงินในงานวิจัยนี้กับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ในปัจจุบันโดยเปรียบกับแอกทิวิตี พารามิเตอร์ (activity parameter, κ) ซึ่งเป็นค่าอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการรายงานแอกทิวิตี พารามิเตอร์ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (mg)	$k(s^{-1})$	$\kappa(s^{-1}g^{-1})$	เอกสารอ้างอิง
TSC-Ag-1.4	4.0	3.64×10^{-4}	0.09	29
TAC-Ag-1.4	4.0	1.65×10^{-3}	0.41	29
TAC-Ag-0.7	4.0	2.78×10^{-3}	0.70	29
TAC-Ag-1.0	4.0	5.19×10^{-3}	1.30	29
AgNP/C composite	1.0	1.69×10^{-3}	1.69	30
$Fe_3O_4@SiO_2$–Ag	1.0	7.67×10^{-3}	7.67	31
Ag crystal	0.7	2×10^{-5}	0.03	ในงานวิจัยนี้
Ag dendrite	0.7	3.0×10^{-3}	4.29	ในงานวิจัยนี้
Ag microfiber	0.7	6.5×10^{-3}	9.29	ในงานวิจัยนี้

AgNPs@Pro-ESM	0.27	2.92×10^{-3}	10.8	25
SPAG	0.0259	8.16×10^{-3}	315	24
AgNP-PG-5K	0.004	5.50×10^{-3}	1375	23

ซึ่งพบว่า เส้นใยของเงินระดับไมโครเมตรในงานวิจัยนี้มีแอกทิวิตี พารามิเตอร์เท่ากับ 9.29 $s^{-1}g^{-1}$ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของเงินที่มีขนาดนาโนเมตรในงานวิจัยก่อนหน้านี้ เช่น งานวิจัยของ Rashid และคณะ ที่มีแอกทิวิตี พารามิเตอร์เท่ากับ 1.30 $s^{-1}g^{-1}$ สำหรับเดนไดรต์ที่มีรูปร่างคล้ายปะการัง (coral-like dendrite), 0.41 $s^{-1}g^{-1}$ สำหรับเดนไดรต์ที่มีรูปร่างคล้ายใบกล้วย (banana leave-like dendrite), และ 0.09 $s^{-1}g^{-1}$ สำหรับอนุภาคนาโนทรงกลม (spherical Ag nanostructure) เป็นต้น ซึ่งอาจจะเป็นสิ่งที่สามารถยืนยันว่าปัจจัยการมีหน้าตัดที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยอีกอย่างที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่ง แต่อย่างไรก็ตามเส้นใยเงินระดับไมโครเมตรนี้ก็ยังมีแอกทิวิตี พารามิเตอร์ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของเงินที่มีขนาดนาโนเมตรในงานวิจัยบางงาน ซึ่งคาดว่าเกิดจากปัจจัยของพื้นที่ผิวของอนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตรมีค่ามากกว่าอนุภาคที่มีขนาดไมโครเมตร

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

เส้นใยของเงินในระดับไมโครเมตร สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อนโดยใช้ปฏิกิริยาแทนที่แกลแวนิกของแผ่นอะลูมิเนียม ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเทรตที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เส้นใยเงินคือ 5,000 ppm โดยกลไกการเกิดเส้นใยของเงินจะเริ่มจากการพัฒนาของผลึกขนาดเล็กแบบทรงสิบหน้าและมีการเพิ่มขึ้นของอะตอมโลหะเงินที่หน้าตัด (110) และ (111) จนกลายเป็นเส้นใยที่มีลักษณะ pentagonal fiber ซึ่งไอออนไนเทรตอาจมีส่วนในการ stabilize หน้าตัด (100) ของเส้นใย จากการศึกษาปัจจัยผลกระทบของความเข้มข้นไนเทรตไอออน NO_3^- ต่อการโตของเส้นใยของเงินพบว่าปริมาณของไนเทรตไอออนที่มากขึ้นส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยเงินที่ใหญ่ขึ้น

เส้นใยเงินที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้สามารถประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบไนโตรฟีนอลได้ดีกว่าโลหะเงินที่มีสัณฐานอื่น โดยมีค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม k_{app} เท่ากับ 0.0065 s^{-1}

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Abbasi, N. M.; Haojie, Y.; Li, W.; Zain-ul, A.; Wael, A. A.; Muhammad, A.; Hamad, K.; Yongsheng, C.; Muhammad, S.; Ruoli, S.; Shan, J. Preparation of Silver Nanowires and Their Application in Conducting Polymer Nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, -, 1-15

2. Kumar, K. A.B.V.; Jianwei, J.; Chang, W. B.; Dong, M. S.; Longhai, P.; Sang-Ho, K. Silver Nanowire/Polyaniline Composite Transparent Electrode with Improved Surface Properties. *Mater. Res. Bull.* **2014**, 57, 52–57

3. Zhang, K.; Du, Y.; Chen S. Sub 30 nm Silver Nanowire Synthesized Using KBr as Co-nucleant through One-pot Polyol Method for Optoelectronic Applications. *Org. Electron.* **2015**, 26, 380–385

4. Park, K. W.; Jeong, H. S.; Park, J. H.; Deressa, G.; Jeong, Y. T.; Lim, K. T.; Park, J. H.; Lee, S. H.; Kim, J. S. Flexible Powder Electroluminescent Device on Silver Nanowire Electrode. *J. Lumin.* **2015**, 165, 216–219

5. Jang, I.; Kang, T.; Cho, W.; Kang, Y.; Oh, S.; Im, S. Preparation of Silver Nanowires Coated with TiO_2 Using Chemical Binder and Their Applications as Photoanodes in Dye Sensitized Solar Cell. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, 86, 122–130

6. Zhang, L.; Wang, B.; Zhu, G.; Zhou, X. Synthesis of Silver Nanowires as a SERS Substrate for the Detection of Pesticide Thiram. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, 133, 411–416

7. Liu, H.; Bai, J.; Wang, S.; Li, C.; Guo, L.; Liang, H.; Xu, T.; Sun, W.; Li, H. The Preparation of Silver Nanoparticles/Carbon Nanofibers as Catalyst in the Styrene Epoxidation. *Colloid Surface A* **2014**, 448, 154–159

8. Zhai, A.; Cai, X; Jiang, X.; Fan, G. A Novel and Facile Wet-chemical Method for Synthesis of Silver Microwires. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, 229, 43-948

9. Zhiqiang, Y.; Haijun, Q.; Hongyu, C.; Anker, N. J. One-pot Hydrothermal Synthesis of Silver Nanowires via Ctrate Reduction. *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, 352, 285–291

10. Xiao, M.; Moo-Chin, W.; Jinyang, F.; Xiujian Z. Effect of Solution Volume Covariation on the Growth Mechanism of Au Nanorods Using the Seed-mediated Method. *Acta Mater.* **2015**, 85, 322–330

11. Peppler, K.; Janek, J. Template Assisted Solid State Electrochemical Growth of Silver Micro- and Nanowires. *Electrochim. Acta* **2007**, 53, 319–323

12. Zhang, G.; Sun, S.; Mohammad N. B.; Li, R.; Cai, M.; Sun, X. Morphology-Controlled Green Synthesis of Single Crystalline Silver Dendrites, Dendritic Flowers, and Rods, and Their Growth Mechanism. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 2493–2499

13. Lv, S.; Suo, H.; Wang, H.; Wang, C.; Wang, J.; Xu, Y.; Zhao C. Effect of Additives on the Morphologies of Silver

Nanostructures Prepared by Galvanic Displacement Reaction. *Solid State Sci.* **2010**, 12, 1287-1291

14. Chien, L. K.; Kuo, C. H. Nitrate Ion Promoted Formation of Ag Nanowires in Polyol Processes: A New Nanowire Growth Mechanism. *Langmuir.* **2012**, 28, 3722-3729

15. Klos, C.; Koob, M.; Kramer, C.; Dekant, W.; p-Aminophenol Nephrotoxicity: Biosynthesis of Toxic Glutathione Conjugates. *Toxicol. Appl. Pharm.* **1992**, 11, 98-106

16. Lunar, L.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Bendito, P. D.; Nickel, U.; Degradation of Photographic Developers by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Kinetics for Metol Oxidation *Wat. Res.* **2000**, 34, 1791-1802,

17. Abdel-Ghaffar, M.A.; Abdel-Wahab, N.A.; Sanad, M.A.; Sabaa, M.W. High Performance Anti-corrosive Powder Coatings Based on Phosphate Pigments Containing Poly(o-aminophenol). *Prog. Org. Coat.* **2015**, 78, 42–48

18. Wang, N.; Wang, Z.; Niu, X.; Yang, X. Synthesis, Characterization and Anti-diabetic Therapeutic Potential of Novel Aminophenol-derivatized Nitrilotriacetic Acid Vanadyl Complexes. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 152, 104–113

19. Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S. M.; Vartooni, R. A.; Bagherzadeh, M.; Safari, R..Immobilization of Copper Nanoparticles on Perlite: Green Synthesis, Characterization and Catalytic Activity on Aqueous Reduction of 4-nitrophenol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2015**, 400, 22–30

20. Peng, Y.; Leng, W.; Dong, B.; Ge, R.; Duan, H.; Gao, Y. Bottom-up Preparation of Gold Nanoparticle-Mesoporous Silica Composite Nanotubes as a Catalyst for the Reduction of 4-nitrophenol. *Chinese J. Catal.* **2015**, 36, 1117–1123

21. Pandey, S.; Mishra, B. S. Catalytic Reduction of p-nitrophenol by Using Platinum Nanoparticles Stabilized by Guar Gum. *Carbohyd. Polym.* **2014**, 113, 525–531

22. Zhimin, W.; Cuilian, X.; Xin, L.; Zhaohui, L. In Situ Green Synthesis of Ag Nanoparticles on Tea Polyphenols-Modified Grapheme and Their Catalytic Reduction Activity of 4-nitrophenol. *Colloid Surface A* **2015**, 485, 102–110

23 Baruah, B.; Gabriel, G. J.; Akbashev, M. J.; Booher, M. E. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by Cationic Polynorbornenes and Their Catalytic Activity in 4-Nitrophenol Reduction. *Langmuir* **2013**, 29, 4225–4234

24 Narayanan, R. K.; Devaki, S. J. Brawny Silver-Hydrogel Based Nanocatalyst for Reduction of Nitrophenols: Studies on Kinetics and Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 1197–1203

25 Miao, L.; Rongxin, S.; Renliang, H.; Wei, Q.; Yanjun, Y.; Libing, W.; Zhimin, H. Facile in Situ Synthesis of Silver Nanoparticles on Procyanidin-Grafted Eggshell Membrane and Their Catalytic Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 4638-4649

26 Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, E. S. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 60 – 103

27 Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2015** 287,114 – 136

28 Elias, C. W.; Eising, R.; Silva, R. T.; Albuquerque, L. B.; Martendal, E.; Meier, L.; Domingos, B. J. Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 12962 – 12971

29 Rashid, M. H.; Mandal, T. K. Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Silver Dendrites. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16750−16760.

30 Tang, S.; Vongehr, S.; Meng, X. Carbon Spheres with Controllable Silver Nanoparticle Doping. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 977−982.

31 Chi, Y.; Yuan, Q.; Li, Y.; Tu, J.; Zhao, L.; Li, N.; Li, X. Synthesis of Fe_3O_4@SiO_2-Ag Magnetic Nanocomposite Based on Small-Sized and Highly Dispersed Silver Nanoparticles for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. ACS *J. Colloid Interface Sci*. **2012**, 383, 96−102.

ประวัติผู้วิจัย

นายสุกิจ บุญหล้า เกิดเมื่อวันที่ 30 เดือน มกราคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดสระบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนพิบูลวิทยาลัย จังหวัดลพบุรี เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 62 หมู่ 5 ตำบลช่องสาริกา อำเภอพัฒนานิคม จังหวัดลพบุรี รหัสไปรษณีย์ 15220 อีเมล sukit.bm@gmail.com