

การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PREPARATION OF COPPER PARTICLES
AND ITS COMPOSITES

สิทธาทิพย์ บุญเรือง

SITRATHIP BUNRUANG

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2567

KMITL-2024-EN-M-227-306

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PREPARATION OF COPPER PARTICLES
AND ITS COMPOSITES

SITRATHIP BUNRUANG

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2024
KMITL-2024-EN-M-227-306

COPYRIGHT 2024

SCHOOL OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมอนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
นักศึกษา	นางสาว สิตราทิพย์ บุญเรือง
รหัสประจำตัว	65016096
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2567
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ใช้สารจากธรรมชาติอย่างไคโตซาน (CS) และกรดแอสคอร์บิก (AC) ทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์ในเตรต โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted Method) และศึกษาผลของสารเคมีทั้งสองต่อโครงสร้างพื้นฐานและสมบัติของอนุภาคคอปเปอร์ พบว่ากรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออนให้เป็นอนุภาคคอปเปอร์ได้ดีกว่าไคโตซาน โดยกรดแอสคอร์บิกมีผลต่อขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 2.2 – 8.1 ไมครอน ส่วนไคโตซานทำหน้าที่เป็นเอเจนต์ประสม (Multifunctional agent) ในปฏิกิริยา คือ ส่งผลกระทบต่อรูปร่างของอนุภาคอย่างชัดเจน จากรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (Irregular) เป็นรูปทรงหลายด้าน (Polyhedral) และรูปทรงคล้ายลูกบาศก์ (Cubic-like) เมื่อความเข้มข้นของไคโตซานสูงขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงผลึกจาก Cu เป็น Cu_2O/Cu และ Cu_2O เมื่อใช้ไคโตซานเท่ากับ 1 3 และ 5 %w/v (ตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5) ตามลำดับ กลไกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงผลึกควบคุมด้วยหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของไคโตซาน จากผลการวิเคราะห์พบอันตรกิริยาของไคโตซานที่ผิวอนุภาคช่วยคงความเสถียรให้กับอนุภาค และเมื่อเก็บไว้เป็นเวลา 1 เดือน อนุภาคยังคงโครงสร้างความเป็นผลึกเดิม เป็นผลจากไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกที่ช่วยป้องกันการออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค เมื่อศึกษาความสามารถการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Photocatalytic activity) ผ่านสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (MO) ด้วย $NaBH_4$ พบว่าประสิทธิภาพการสลาย MO ของอนุภาค CS-5 > CS-1 > CS-3 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวอยู่ที่ 93.48%, 84.76%, และ 11.91% ตามลำดับ

Thesis	Environmentally Friendly Preparation of Copper Particle and Its Composites
Student	Miss Sitrathip Bunruang
Student ID.	65016096
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2024
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Teeraporn Suteewong

ABSTRACT

This research presents a fascinating way to synthesize copper-based which is environmentally friendly via autoclaved-assisted method. Biopolymer chitosan (CS) and ascorbic acid (AC) react with copper nitrate in an aqueous solution to synthesize copper-based particles and study the effect of chemicals on crystalline structure and properties of particles. It was found that AC is a stronger reducing agent than CS, and can reduce the Cu^{2+} to Cu^0 , AC affects the particle size, increasing AC the particle size was decreased, and the average particle size is ca. 2.2 - 8.1 μm . Moreover, CS was a multifunctional agent, including the particle morphology, the particle shape was irregular, polyhedral, and cubic-like shapes with increasing CS. XRD pattern shows that different concentrations of CS result in crystallinity structure, Cu, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, and Cu_2O structure was observed (CS-1, CS-3, and 5), respectively. The formation mechanism of copper particles was discussed, due to the rich hydroxyl group ($-\text{OH}$) in CS structure. the vibration bonding of CS was found on the particle surface, indicating that CS can stabilize the copper particles. The stability of copper particles was investigated through XRD pattern after being stored in ambient conditions for 1 month, the crystallinity structure did not change. Thus, it was insisted that CS and AC can prevent the oxidation on surface and improve the stability of particles. To study catalytic activity, the degradation of methyl orange (MO) by NaBH_4 , the particle able to degrade the MO dye with degradation efficiency CS-5 > CS-1 > CS-3 with 93.48%, 84.76%, and 11.91%, respectively.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากสำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (KRIIS) จากทุนอุดหนุนการศึกษาในระดับปริญญาโท ตามสัญญาทุนเลขที่ KREF016603

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์ ที่ให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ และการสนับสนุนเครื่องมือตลอดการทำวิจัย รวมถึงการจัดหาอาหาร และขนมต่าง ๆ ให้อิ่มท้องและมีกำลังใจผลักดันให้ทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จ

ขอขอบคุณครอบครัว ที่ให้การสนับสนุน ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจในทุก ๆ การกระทำ และการตัดสินใจ ขอขอบคุณกานต์ธิดา บุรณพานิช เพื่อนนักศึกษาปริญญาโทที่ร่วมทุกข์ร่วมสุข คอยสนับสนุน ร่วมแก้ปัญหาที่เผชิญและเป็นกำลังใจให้กันเสมอมา ขอขอบคุณพี่บอล พี่เอ๋ย พี่พีว และน้อง ๆ ในแลปทุก ๆ คนที่ช่วยเหลือตลอดการทำวิจัย สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณศิลปินที่ผลิตเพลงคุณภาพให้ฟังเพิ่มกำลังใจในการทำงานวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สิตราทิพย์ บุญเรือง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิต.....	4
2.2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์.....	4
2.2.1 วิธีทางกายภาพ.....	5
2.2.2 วิธีทางเคมี.....	5
2.2.3 วิธีทางชีวภาพ.....	8
2.3 ตัวอย่างสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	9
2.4 ไคโตซาน.....	10
2.5 กรดแอสคอร์บิก.....	12
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	16
3.1 สารเคมี.....	16
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	16
3.3 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์.....	17
3.4 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดักชัน (Reduction Catalytic activity).....	18
3.5 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของอนุภาค.....	18

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	20
4.1 ผลของความเข้มข้นโคโคซานต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์	20
4.2 ผลของความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์	21
4.3 ผลของโคโคซานและกรดแอสคอร์บิกต่ออนุภาคคอปเปอร์	24
4.4 การทดสอบความเสถียรของอนุภาค	32
4.5 กลไกการเกิดอนุภาค	33
4.6 ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดักชัน (Reduction catalytic activity)	35
บทที่ 5 การสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผลงานวิจัย	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
บรรณานุกรม.....	39
ภาคผนวก ก สารเคมี และเครื่องมือ.....	43
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดลอง.....	45
ประวัติผู้เขียน.....	50

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ [4]	5
ตารางที่ 2.2 รายละเอียดสารเคมีและสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธี Chemical reduction [2]	9
ตารางที่ ก.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	44
ตารางที่ ก.2 รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์	44
ตารางที่ ข.1 รายละเอียดปริมาณสารเคมีที่ใช้สังเคราะห์	47
ตารางที่ ข.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่สังเคราะห์	48

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 (a) ค่า Reduction potential (b) โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ (FCC; Cu ⁰) คอปเปอร์ออกไซด์ (Monoclinic; CuO) และ คิวบ์ออกไซด์ (Cubic; Cu ₂ O) [16].....	4
รูปที่ 2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ที่ความเข้มข้น NaOH ต่าง ๆ [18].....	6
รูปที่ 2.3 ภาพ SEM และภาพรูปร่างของอนุภาคนาโนผลึก Cu ₂ O ที่มีสัณฐานผลึกจาก Cubes ไปเป็น Rhombic dodecahedra เมื่อเพิ่มปริมาณ NH ₂ OH·HCl [19].....	7
รูปที่ 2.4 ภาพ SEM ของอนุภาค Cu ₂ O ที่ปริมาณ PVP แตกต่างกัน (a,b) ไม่ใส่ PVP, (c,d) PVP 0.1 กรัม (e,f) PVP 0.5 กรัม และ (g,h) PVP 2.0 กรัม ที่อุณหภูมิ (a,c,e,g) 40°C และ (b,d,f,h) 100°C [20].....	8
รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของโคโตซาน [21].....	10
รูปที่ 2.6 โครงสร้างสารประกอบโคโตซานจับกับโลหะคอปเปอร์ไอออน (a) Bridge fashion (b) pendant fashion [22].....	11
รูปที่ 2.7 ภาพรวมหน้าที่ของโคโตซานในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะ [21]	12
รูปที่ 2.8 ผลของโคโตซานในการทำหน้าที่เป็น Capping agent (a) อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเมื่อปราศจากโคโตซาน (b) อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีเมื่อมีโคโตซาน (c) ความสัมพันธ์ของปริมาณโคโตซานกับขนาดอนุภาค [21].....	12
รูปที่ 2.9 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV-vis ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (AgNPs-CS) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 110 115 และ 120 °C แรงดัน 15 psi เป็นเวลา 50 นาที และที่อุณหภูมิห้อง 60 90 และ 120°C สภาวะบรรยากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (b) ภาพ TEM ของอนุภาค AgNPs-CS สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 110 115 และ 120 °C แรงดัน 15 psi เป็นเวลา 50 นาที [12].....	13
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (AgNPs-CS) ด้วยโคโตซานในเครื่องนิ่งแรงดันไอน้ำด้วยวิธี One-pot [12].....	14
รูปที่ 2.11 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูป SEM ของอนุภาคคอปเปอร์ที่ค่า pH แตกต่างกัน (b) pH 2.2 (c) pH 6 [23].....	15
รูปที่ 3.1 ภาพสารละลายตัวอย่าง (ก) ก่อน (ข) หลัง ทำปฏิกิริยาภายใต้เครื่องนิ่งแรงดันไอน้ำ และ (ค) อนุภาคคอปเปอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์หลังทำการอบแห้ง.....	18

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.1 รูปแสดงสีของสารละลายก่อน (บน) และหลัง (ล่าง) การทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของไคโตซานที่แตกต่างกัน (0.0 0.3 0.6 1.0 3.0 และ 5.0 %w/v).....	21
รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของอนุภาคคอปเปอร์ที่เตรียมโดยใช้ไคโตซานเข้มข้น (ก) 1.0 (ข) 3.0 และ (ค) 5.0 %w/v ตามลำดับ ที่สังเคราะห์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที ...	21
รูปที่ 4.3 รูปสารละลายตัวอย่าง ก่อน (บน) และหลัง (หลัง) การทำปฏิกิริยาในสังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที ที่ความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก 2.0 5.0 และ 7.5 %w/v.....	23
รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที ใช้กรดแอสคอร์บิกเข้มข้น (ก) 2.0 (ข) 5.0 และ (ค) 7.5%w/v (ง) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกรดแอสคอร์บิกกับขนาดอนุภาค (ง) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ทั้งสามตัวอย่าง.....	24
รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคคอปเปอร์เตรียมที่อัตราส่วนความเข้มข้นไคโตซานต่อกรดแอสคอร์บิกที่แตกต่างกัน (CS:AC) สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที.....	27
รูปที่ 4.6 ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของอนุภาคคอปเปอร์ที่ปริมาณไคโตซาน 1 3 และ 5 % และกรดแอสคอร์บิกแตกต่างกัน สังเคราะห์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาทีโดยการวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม ImageJ เป็นจำนวน 100 อนุภาค	28
รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์และออกซิเจนเชิงพลังงาน (EDS mapping) ของอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1, (ข) CS-3, และ (ค) CS-5 วงกลมสีเหลืองแสดงอนุภาคคอปเปอร์ที่ไม่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ.....	28
รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของอนุภาคคอปเปอร์ตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที	30
รูปที่ 4. 9 ก) สเปกตรัมฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด ของอนุภาคคอปเปอร์ ตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 และ ข) ภาพขยายของ FTIR spectra ในช่วง Wavelength 3100 – 700 cm ⁻¹	31

รูปที่ 4.10 (ก) สเปกตรัม UV-Vis DRS ของอนุภาคคอปเปอร์ (ข) Tauc plot หาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ของตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5.....	32
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1, (ข) CS-3, และ (ค) CS-5 ที่ได้หลังการสังเคราะห์ (Fresh) และหลังเก็บไว้เป็นเวลาหนึ่งเดือน (1 month).....	33
รูปที่ 4.12 กลไกการเกิดอนุภาคคอปเปอร์ (Cu^0) และคิวปริสออกไซด์ (Cu_2O) ด้วยโคโตซานและกรดแอสคอร์บิกโดยวิธีการสังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave).....	35
รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงการย่อยสลายของ MO ด้วย $NaBH_4$ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1 (ข) CS-3 (ค) CS-5 และ (ง) กราฟแสดงปริมาณคงเหลือของ MO ที่ช่วงเวลาต่างๆ.....	37
รูปที่ ข.1 แผนผังการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method).....	46
รูปที่ ข.2 เปรียบเทียบการสลายสีของ MO ที่เวลาต่าง ๆ หลังทำปฏิกิริยารีดักชันด้วย $NaBH_4$ มีอนุภาคคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การพัฒนาของเศรษฐกิจและเทคโนโลยีในปัจจุบันส่งผลให้มีการเจริญเติบโตของภาคอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว จึงมีความต้องการใช้ประโยชน์จากอนุภาคต่าง ๆ เพื่อตอบสนองความต้องการในภาคอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตของคอปเปอร์เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีความต้องการในท้องตลาดสูง [1] เนื่องจากมีราคาไม่สูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีความคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย [2], [3] อาทิ สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ตัวเก็บพลังงาน หรือหมึกพิมพ์ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เพราะมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าและเก็บพลังงานได้ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อย่อยสลายมลพิษ (Catalytic reduction) โดยบทบาทของอนุภาคคอปเปอร์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic) เพื่อให้เกิดการสลายด้วยแสง (Photodegradation) เป็นผลจากอนุภาคคอปเปอร์ค่าช่องว่างพลังงาน หรือ Band gap energy ประมาณ 1.5 - 2.1 eV ซึ่งตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) มีความสามารถในการผลิต Reactive oxygen species (ROS) ยับยั้งเชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา ใช้ในทางการแพทย์อย่างระบบการส่งยา (Drug delivery system) หรือในภาคอุตสาหกรรมอย่างการผลิตไฮโดรเจน (H_2 Production) เป็นต้น [3], [4], [5] ทั้งนี้อนุภาคคอปเปอร์นั้นมีโครงสร้างเชิงผลึกที่หลากหลายและให้สมบัติการใช้งานที่โดดเด่นในแต่ละด้านแตกต่างกันไป อาทิ อนุภาคคอปเปอร์ (Cu) นิยมใช้ทางด้านการแพทย์ เนื่องจากสังเคราะห์ได้ง่ายและมีขนาดเล็กจึงไม่ส่งผลต่อสิ่งมีชีวิต คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) นิยมใช้ในแบตเตอรี่เพราะมีคุณสมบัติการกักเก็บพลังงานได้ดี หรืออนุภาคคิวรัสออกไซด์ (Cu_2O) นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีหน้าสัมผัสที่ตอบสนองต่อปฏิกิริยาได้ดี [6], [7], [8] จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นทำให้การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์เป็นที่สนใจอย่างยิ่ง

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์นั้นทำได้หลายวิธี วิธีสังเคราะห์ทางกายภาพ เช่น Electrochemistry, Photochemistry, หรือ Chemical vapor deposition (CVD) [4] วิธีสังเคราะห์ทางชีวภาพด้วยการใช้สารสกัดหรือแบคทีเรีย หรือวิธีสังเคราะห์ทางเคมีอย่าง Chemical reduction ซึ่งเป็นที่นิยมมากกว่า เพราะมีต้นทุนการผลิตต่ำ ทำได้ง่าย และให้ปริมาณผลผลิตสูง [4] การสังเคราะห์ด้วยวิธี Chemical reduction จำเป็นจะต้องใช้ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เพื่อกำหนดการรีดิวซ์สารตั้งต้นคอปเปอร์ไปเป็นคอปเปอร์ไอออน และต้องการ Capping/Stabilizing agent เพื่อให้เกิดและคงความเสถียรของอนุภาคไว้ เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์สามารถเกิดการออกซิเดชันที่ผิวและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงผลึกได้ เช่น PVP PEI หรือ CTAB เป็นต้น [9], [10] โดยปกติแล้วคอปเปอร์มีค่า Reduction potential (E_0) ประมาณ + 0.34 โวลต์ จึงจำเป็นต้องใช้ Reducing agent ที่มีความสามารถในการรีดิวซ์ที่รุนแรงอย่างไฮดราซีน (N_2H_4)

โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ไฮดรอกซีลามีนคลอไรด์ [2], [3] ถึงแม้จะทำให้ได้อนุภาคที่มีรูปร่างสวยงามและสม่ำเสมอ แต่สารเคมีดังกล่าวเป็นสารเคมีอันตราย ทำให้การสังเคราะห์อนุภาคนี้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ไบโอพอลิเมอร์ถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะอย่างแพร่หลาย เช่น เซลลูโลส ไคโตซาน หรือแอลจินेटเพราะย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และที่สำคัญยังสามารถคงความเสถียรป้องกันการรวมตัว (Aggregation) ของอนุภาค [10], [11] ไคโตซานเป็นไบโอพอลิเมอร์ที่ได้จากอนุพันธ์ของไคตินที่พบได้ในสัตว์เปลือกแข็ง เช่น เปลือกกุ้ง หรือ กระจง เป็นต้น และไคโตซานยังอุดมไปด้วยหมู่เอมีน ($-\text{NH}_2$) และหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) ที่ชอบจับกับไอออนของโลหะ Wongpreecha และคณะสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์โดยใช้ไคโตซานเป็น Reducing และ Stabilizing agent ทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ [12] และไคโตซานยังถูกนำไปสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรตกับไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ประมาณ 20-30 นาโนเมตร [13] กรดแอสคอร์บิกเป็นอีกหนึ่งสารเคมีที่ถูกใช้สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ เพราะสามารถป้องกันการเกิดออกซิเดชันของอนุภาคได้ [14], [15]

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วย Reducing และ Stabilizing agent ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คือ ไคโตซานและกรดแอสคอร์บิก มีน้ำเป็นตัวทำละลาย และทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method) ศึกษาผลของไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกโดยการปรับปริมาณความเข้มข้นของสารที่ใช้ ศึกษาและวิเคราะห์คุณสมบัติ รูปร่าง โครงสร้างเชิงผลึก ความเสถียรของอนุภาค และอธิบายบทบาทของสารเคมีที่เกี่ยวข้องต่อการเกิดอนุภาค นอกจากนี้ยังศึกษาความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (MO) ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4)

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

เพื่อสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตด้วยไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกที่เป็น Reducing และ Stabilizing agent จากธรรมชาติในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method) และผลของไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกต่อการเกิดอนุภาค

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. ศึกษาผลกระทบของไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกที่ส่งผลต่อขนาด รูปร่าง โครงสร้างเชิงผลึก
2. ศึกษาคุณสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ และความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
3. อธิบายกลไกการเกิดอนุภาคคอปเปอร์

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

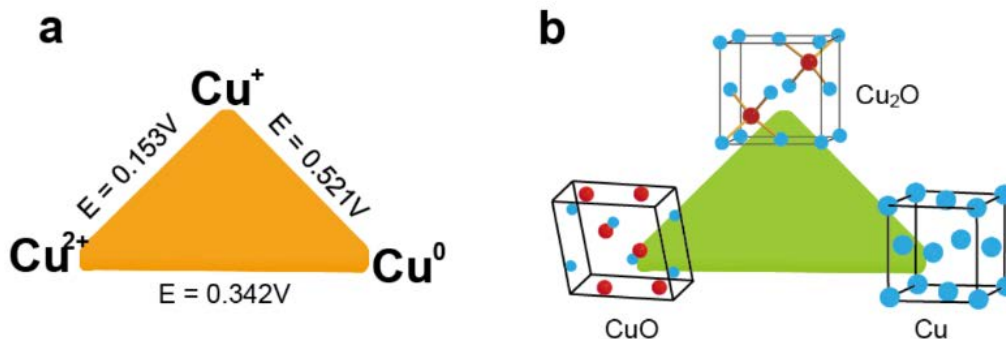
การพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยการทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method)

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิต

คอปเปอร์เป็นธาตุที่พบมากในชั้นเปลือกโลก ทำให้คอปเปอร์เป็นธาตุที่มีราคาถูก และมีความสำคัญต่อภาคอุตสาหกรรม เพราะมีสมบัติหลากหลาย เช่น มีความยืดหยุ่น (Ductility) มีความเสถียรที่ความร้อนสูง (Thermal stability) นำไฟฟ้าได้ดี (Electrical conductivity) ทนการกัดกร่อน (Corrosion resistance) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ดังนั้นจึงมีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์เพื่อตอบสนองความต้องการข้างต้น สมบัติและการใช้งานอนุภาคคอปเปอร์จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของอนุภาค โดยทั่วไปคอปเปอร์มี Oxidation state หลายชั้น (Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+}) [2], [16] ซึ่งส่งผลต่อการเกิดอนุภาคที่มีโครงสร้างผลึกต่างกันจึงทำให้มีความท้าทายในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ให้ได้โครงสร้างผลึกตรงกับความต้องการ โครงสร้างผลึกและคอมพอสิตของอนุภาคคอปเปอร์ที่นิยมอย่างแพร่หลายได้แก่ คอปเปอร์ (Cu^0) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และคิวปริสออกไซด์ (Cu_2O) ซึ่งแต่ละเฟสจะมีค่า Reduction potential ที่แตกต่างกัน (Cu^0 , Cu^{1+} และ Cu^{2+}) ดังแสดงในรูป 2.1



รูปที่ 2.1 (a) ค่า Reduction potential (b) โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ (FCC ; Cu^0) คอปเปอร์ออกไซด์ (Monoclinic; CuO) และ คิวปริสออกไซด์ (Cubic; Cu_2O) [16]

2.2 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ทำได้ยากกว่าเมื่อเทียบกับอนุภาคโลหะอื่นๆ เพราะมีค่า Reduction potential ที่ค่อนข้างสูง จึงจำเป็นต้องใช้สารเคมีที่มีความรุนแรง และอนุภาคคอปเปอร์ยังเกิดออกซิเดชันได้ง่าย ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเชิงผลึกจึงนิยมสังเคราะห์ในสภาวะภายใต้แก๊สเฉื่อย การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์สามารถทำได้ทั้งแบบเคมี (Bottom-up) ที่ใช้สารเคมีตั้ง

ต้นเป็นอะตอมในการสังเคราะห์อนุภาค และแบบกายภาพ (Top-down) ที่ทำการแตกตัว Bulk solid ให้กลายเป็นอนุภาคหรือส่วนประกอบที่เล็กลง [2], [3] วิธีสังเคราะห์นิยมแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ [4]

Synthesis of copper-based particles		
Physical	Chemical	Biological
● Laser ablation	● Chemical reduction	● Plant extract
● Pulse wire discharge	● Precipitation	● Bacteria
● CVD	● Sol-gel	
● Sputtering	● Microemulsion	
● Thermal treatment	● Electrochemical	
	● Photochemical	
	● Sonochemical	

2.2.1 วิธีทางกายภาพ

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธีทางกายภาพ จะอาศัยพลังงานจากแหล่งต่าง ๆ เข้าไปรีดิวซ์ Bulk solid ให้เกิดเป็นอนุภาค โดยพลังงานนั้นอาจจะมาจกพลังงานของเลเซอร์ เรียกว่า Laser ablation จากพลังงานความร้อน หรือ Sputtering โดยการให้พลังงานแก่ Bulk solid จนเกิดเป็นอนุภาค และอนุภาคเหล่านั้นเกิด deposition ลงบนพื้นผิวตัวอย่างที่ต้องการ นิยมอย่างมากในงานอิเล็กทรอนิกส์ แต่วิธีทางกายภาพไม่ค่อยเป็นที่นิยม เพราะจำเป็นต้องสังเคราะห์ภายใต้แก๊สเฉื่อย ป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค ความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ต่ำ ควบคุมขนาด รูปร่างอนุภาคได้ยาก มีข้อจำกัดในการสังเคราะห์ คือ จำเป็นต้องมี Substrate ให้อนุภาคลงไปเกาะ ทำให้จำกัดการใช้งาน [2], [4]

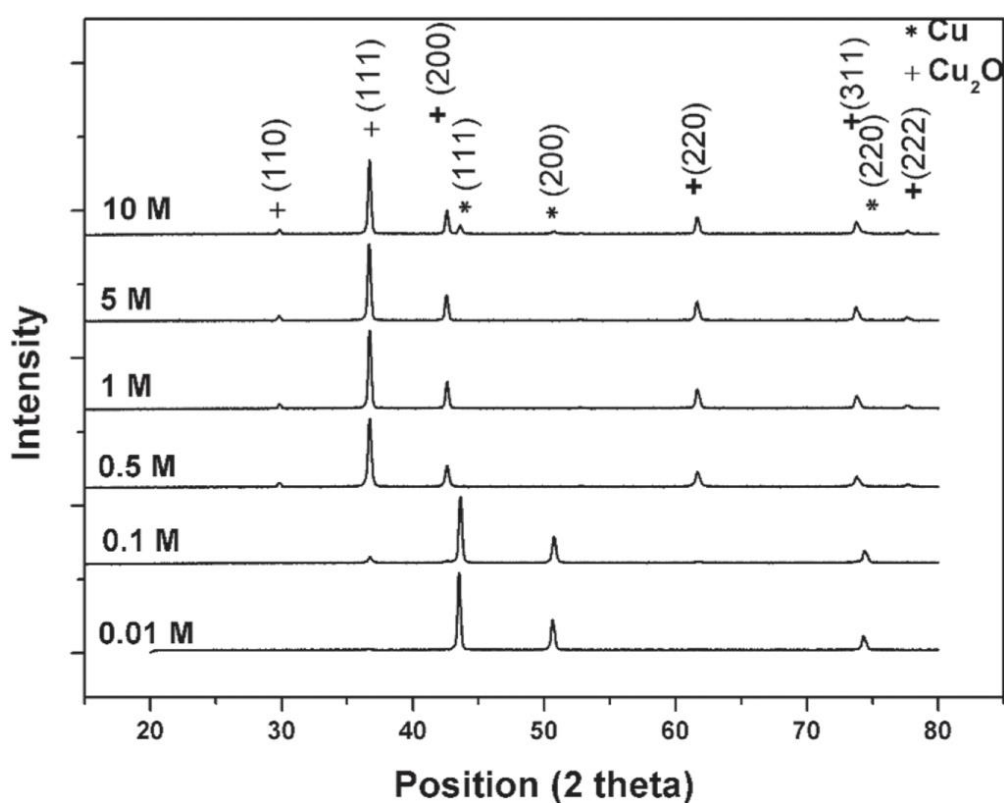
2.2.2 วิธีทางเคมี

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธีทางเคมีเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ สามารถควบคุมขนาด รูปร่าง รวมถึงโครงสร้างผลึกของอนุภาคได้ ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี เช่น วิธี Chemical reduction การตกตะกอน (Precipitation) หรือ Sol-gel ซึ่งวิธี Chemical reduction เป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพราะสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และสะดวก ในปฏิกิริยา Chemical

reduction จำเป็นจะต้องมีสารเคมีที่สำคัญอย่าง ได้แก่ รีดิวซิงค์เอเจนต์ (Reducing agent) ทำหน้าที่รีดิวซ์สารตั้งต้นคอปเปอร์ไอออนเป็นคอปเปอร์นิวคลีโอ ตัวอย่างเช่น โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ไฮดราซีน (N_2H_4) ไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) กลูโคส และกรดแอสคอร์บิก Capping/Stabilizing agent เพื่อให้เกิดอนุภาคที่เสถียร ไม่เกิดการรวมตัวกัน (aggregation) หรือช่วยป้องกันการออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค เช่น เอทิลีนไกลคอล (EG) พอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (PVP) เฮกซะเดซิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) หรือ พอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) อื่นๆ [9], [10], [17]

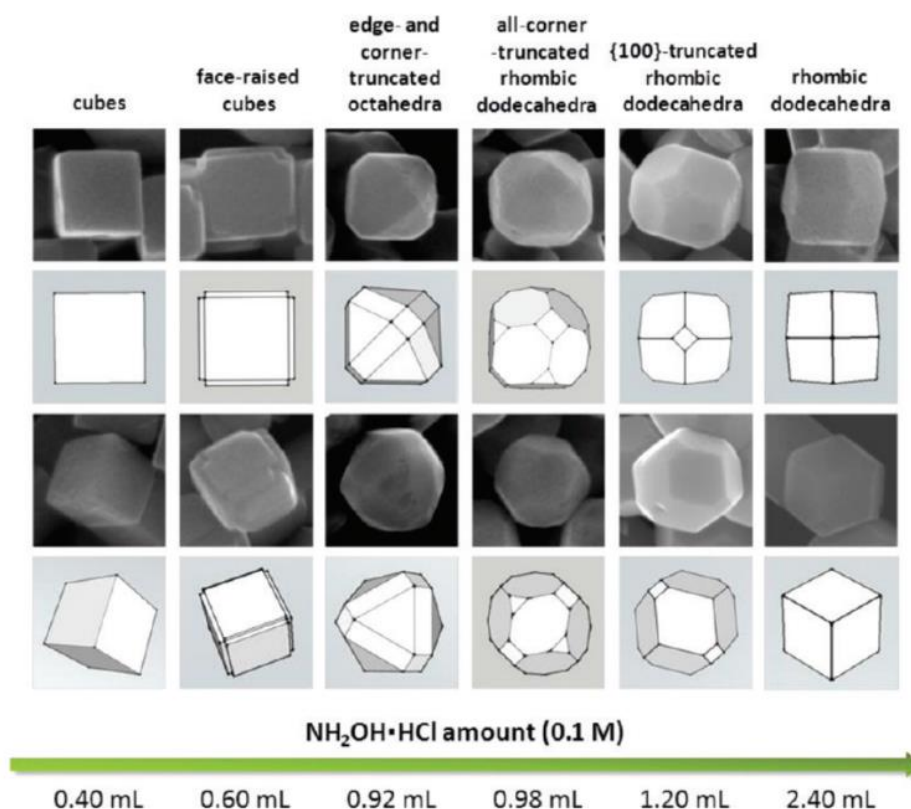
สาเหตุที่วิธี Chemical reduction สามารถควบคุมขนาด รูปร่างและโครงสร้างผลึกได้ เพราะสารเคมีในระบบมีผลต่อแนวทางการเกิดปฏิกิริยา (Reaction route) ซึ่งสามารถแบ่งได้ดังนี้

- 1) ค่า pH ความเป็นกรดเบสในระบบจะส่งผลต่อโครงสร้างสัณฐาน และโครงสร้างผลึก ปริมาณของ OH^- ที่อยู่ในระบบจะเลือกทำปฏิกิริยากับหน้าผลึก ทำให้ผลึกแต่ละด้านโตไม่เท่ากันและมีรูปร่างที่เหมือนกัน นอกจากนี้ปริมาณ OH^- ที่มากพอจะทำให้เกิดโครงสร้าง Cu_2O และในสภาวะที่เป็นกรดจะเกิดเป็น Cu^0 [18]



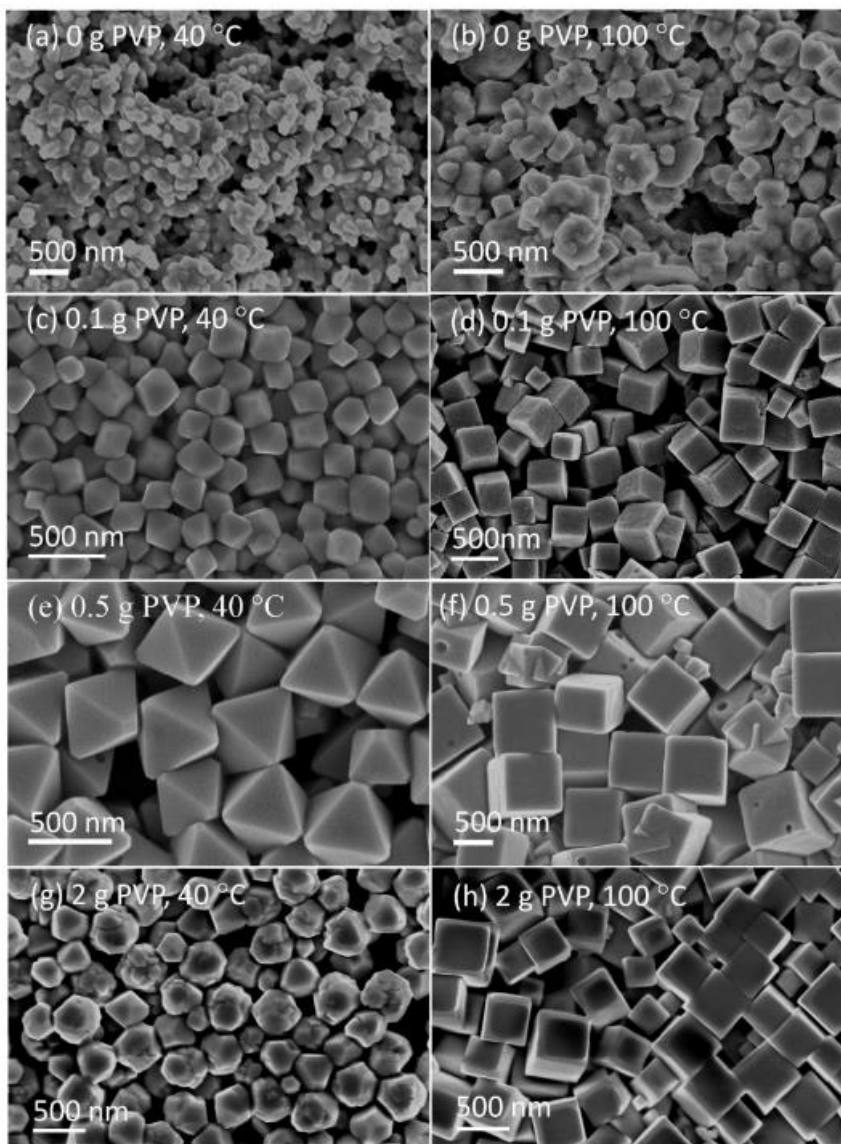
รูปที่ 2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ที่ความเข้มข้น NaOH ต่าง ๆ [18]

- 2) ไอออนของสารอนินทรีย์ สารเคมี โมเลกุล และแอนไอออนในระบบมีความสามารถในการดูดซับ (Adsorption) หน้าผลึกที่เหมือนกัน ซึ่งส่งผลต่อสัณฐานของอนุภาคโดยตรง เช่น การเพิ่มปริมาณ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ทำให้มี Cl^- มากขึ้น อนุภาค Cu_2O จะเปลี่ยนรูปร่างจากทรงลูกบาศก์ (Cubic) เป็น rhombic dodecahedral



รูปที่ 2.3 ภาพ SEM และภาพรูปร่างของอนุภาคนาโนผลึก Cu_2O ที่มีสัณฐานผลึกจาก Cubes ไปเป็น Rhombic dodecahedra เมื่อเพิ่มปริมาณ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ [19]

- 3) ลิแกนด์ ลิแกนด์แต่ละชนิดจะเหมาะสมกับชนิดของสารเคมีที่แตกต่างกัน ลิแกนด์สามารถส่งผลต่ออัตราการรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออนได้ รวมถึงหมู่ฟังก์ชันของสารเคมียังส่งผลต่อการเกิดอนุภาค เช่น หมู่อะมิโนมักจะจับกับอนุภาคและทำให้เกิดอนุภาครูปร่างทรงกลม [16]



รูปที่ 2.4 ภาพ SEM ของอนุภาค Cu_2O ที่ปริมาณ PVP ต่างกัน (a,b) ไม่ใส่ PVP, (c,d) PVP 0.1 กรัม (e,f) PVP 0.5 กรัม และ (g,h) PVP 2.0 กรัม ที่อุณหภูมิ (a,c,e,g) 40°C และ (b,d,f,h) 100°C

[20]

2.2.3 วิธีทางชีวภาพ

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธีชีวภาพเป็นการนำสารสกัดจากธรรมชาติเข้ามาทำปฏิกิริยารีดักชันให้เกิดเป็นอนุภาคคอปเปอร์ ซึ่งสารสกัดเหล่านั้นจะประกอบไปด้วยชีวโมเลกุล เช่น แแทนนิน ฟีนอล ฟลาโวนอยด์ และอื่น ๆ มักได้มาจากสารสกัดจากพืช แต่วิธีนี้มีข้อจำกัด คือไม่สามารถควบคุมคุณภาพของสารสกัดได้ จึงทำให้ไม่สามารถควบคุมขนาด รูปร่าง โครงสร้างผลึกของอนุภาคได้ตามต้องการ

2.3 ตัวอย่างสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์

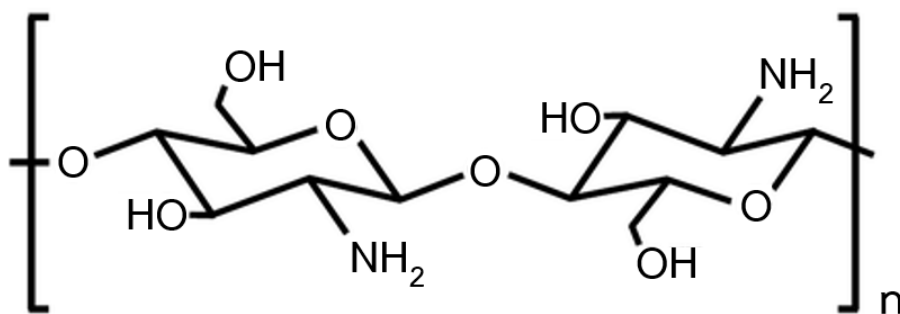
ตารางที่ 2.2 รายละเอียดสารเคมีและสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธี Chemical reduction [2]

No.	Precursor	Solvent	Reducing agent	Stabilizer	Condition	Product
1.	CuCl ₂	n-Heptane, alcohol	NaBH ₄	Bis(ethylhexyl) hydrogen phosphate	25 °C, 12 h	60 nm
2.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water	N ₂ H ₄	Sodium metaphosphate	80 °C, 2 h	2.5 ± 0.3 μm
3.	CuSO ₄	Water	N ₂ H ₄	PVP/CTAB	100 °C, 1 h	10 nm
4.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water	Ascorbic	-	70 °C, 2 h	3.9 ± 1.5 μm
5.	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Water + ethanol	+ Glucose	Oleic acid + Oelylamine	70 °C, hot plate, 12 h, 116 °C, 2-12 h in electric pressure cook	45 ± 3 nm diameter, 60-90 μm Cu nanowire
6.	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	Water	N ₂ H ₄	-	With hydrophobic solvent as capping layer	535 nm
7.	Cu(CH ₃ COO) ₂	Water	Glucose	-	180 °C, 1-42 h	2 - 6 μm
8.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water	NaBH ₄	PVP	-	8.95 nm
	Cu(NO ₃) ₂	Water	N ₂ H ₄	Ethylendiamine	70 °C, 30 min	200 μm in length and 35 nm in diameter (Cu nanowire)
9.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water + ethylene glycol	+ Glucose	SLS	70 °C	< 50 nm
10.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water	Ascorbic	-	80 °C, 14 h	< 2 nm
11.	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Water	SDS, NH ₂ OH·HCl	-	35°C, 1 h	300 – 500 nm
12.	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Water	SDS, NH ₂ OH·HCl	-	40-100°C, 1 h	0.13-1.29 μm
13.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Water	NaBH ₄ , Ascorbic	PEG	stir at room temp, left whole nigh	7.5±1.8 nm

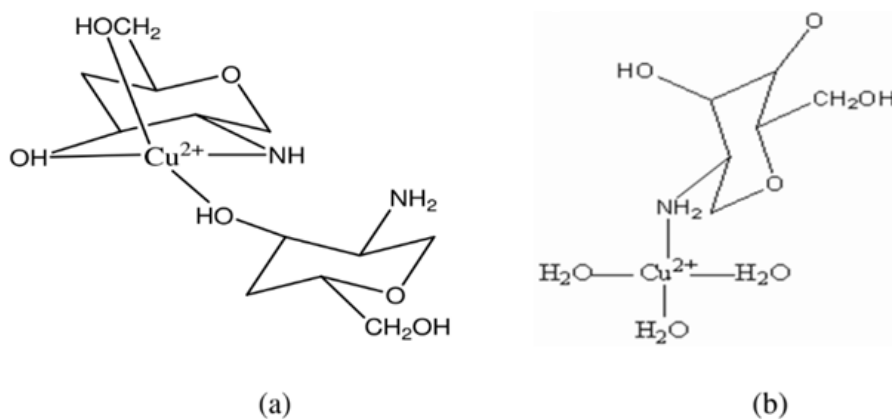
จากตารางที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธี Chemical reduction จะเห็นได้ว่าสารเคมีที่ใช้ค่อนข้างอันตรายและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงใช้เวลาการทำปฏิกิริยานาน และใช้สภาวะรุนแรง ทางผู้วิจัยจึงเล็งเห็นการนำพอลิเมอร์ธรรมชาติอย่าง ไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกเข้ามาสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์

2.4 ไคโตซาน

ไคโตซาน เป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติ เป็นอนุพันธ์ของไคตินที่ได้จากสัตว์เปลือกแข็งจำพวก กุ้ง กั้ง และปู เป็นต้น ไคโตซานได้มาจากการทำปฏิกิริยา Deacetylation ไคตินเพื่อกำจัดหมู่อะซิทิล ไคโตซานจัดเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่ประกอบไปด้วยหน่วยกลูโคซามีน (Glucosamine) และอะซิทิลกลูโคซามีน (N-acetylglucosamine) เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatible) และราคาถูก จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้ทางการแพทย์ป้องกันการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย บรรจุภัณฑ์อาหาร การบำบัดน้ำเสีย และการสังเคราะห์อนุภาค [21] ไคโตซานอุดมไปด้วยหมู่ฟังก์ชันอย่างเอมีน ($-NH_2$) และไฮดรอกซิล ($-OH$) ดังโครงสร้างในรูป 2.5 ซึ่งมักจับกับโลหะทรานซิชัน (Chelation) และเกิดเป็นสารประกอบ ไคโตซานกับโลหะ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.6 แสดงการจับกันของคอปเปอร์ไอออนกับหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน

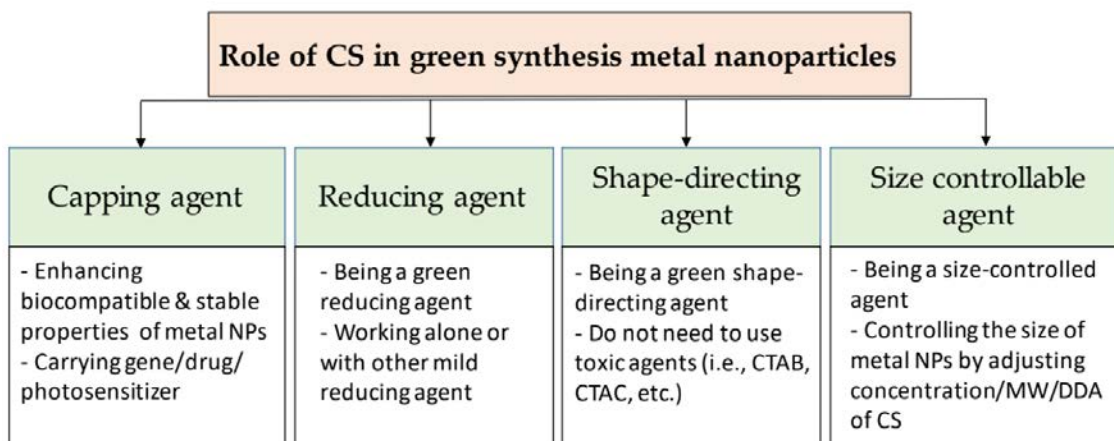


รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [21]

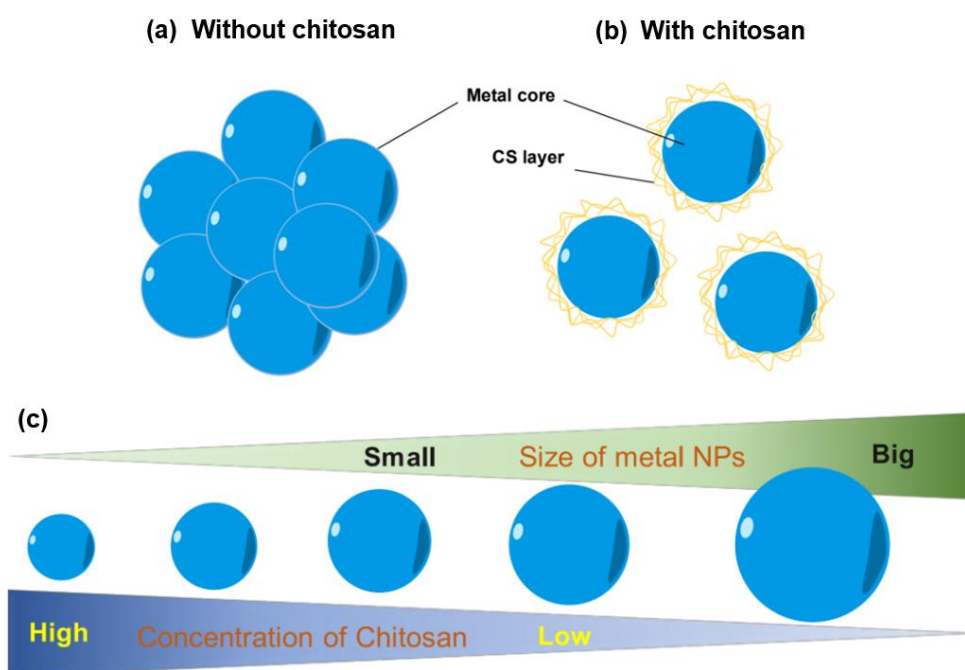


รูปที่ 2.6 โครงสร้างสารประกอบโคโคซานจับกับโลหะคอปเปอร์ไอออน (a) Bridge fashion (b) pendant fashion [22]

ความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะทำให้โคโคซานมีบทบาทสำคัญต่อการสังเคราะห์อนุภาคอย่างมาก ดังแผนภาพรูปที่ 2.7 แสดงบทบาทของโคโคซานในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะ เนื่องจากโคโคซานมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกาะกับโลหะทรานซิชันได้ และยังมี Electrostatic interaction ระหว่างประจุบวกของโคโคซานกับประจุลบของอนุภาค โคโคซานมีความสามารถเป็นรีดิวซิงค์เอเจนต์ในการรีดิวซ์อนุภาคโลหะ โดยทั่วไปแล้วอนุภาคโลหะมักเกิดการรวมตัว (Aggregation) เพราะแวนเดอร์วาลส์ที่ผิวอนุภาคโลหะ แต่ประจุในหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในโคโคซานที่เข้าไปจับกับผิวอนุภาค จะช่วยให้อนุภาคมีความเสถียรและไม่รวมตัวกัน ดังที่แสดงในรูปที่ 2.8 (a) และ (b) แสดงความสามารถของโคโคซานในการเป็น Capping/Stabilizing agent นอกจากนี้โคโคซานยังมีความสามารถในการควบคุมขนาดอนุภาคได้ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน ลิแกนด์ หรือประจุของโคโคซานจะเข้าไปจับกับนิวเคลียสของโลหะในขั้นตอน Nucleation และ Stabilized อนุภาคเอาไว้ ยังมีปริมาณโคโคซานมากจะยับยั้งการโตและการรวมกันของอนุภาค ทำให้อนุภาคมีขนาดเล็ก แต่ถ้ามีปริมาณโคโคซานน้อยจะทำให้นิวเคลียสของอนุภาครวมตัวกันและมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังที่แสดงในรูปที่ 2.8 (c) นอกจากนี้โคโคซานยังสามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคได้ เพราะลิแกนด์ของโคโคซานสามารถเลือกเกาะกับหน้าผลึกด้านใดด้านหนึ่งได้ และทำให้หน้าผลึกแต่ละด้านโตไม่เท่ากันส่งผลให้มีรูปร่างต่างกัน



รูปที่ 2.7 ภาพรวมหน้าที่ของไคโตซานในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะ [21]



รูปที่ 2.8 ผลของไคโตซานในการทำหน้าที่เป็น Capping agent (a) อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเมื่อปราศจากไคโตซาน (b) อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีเมื่อมีไคโตซาน (c) ความสัมพันธ์ของปริมาณไคโตซานกับขนาดอนุภาค [21]

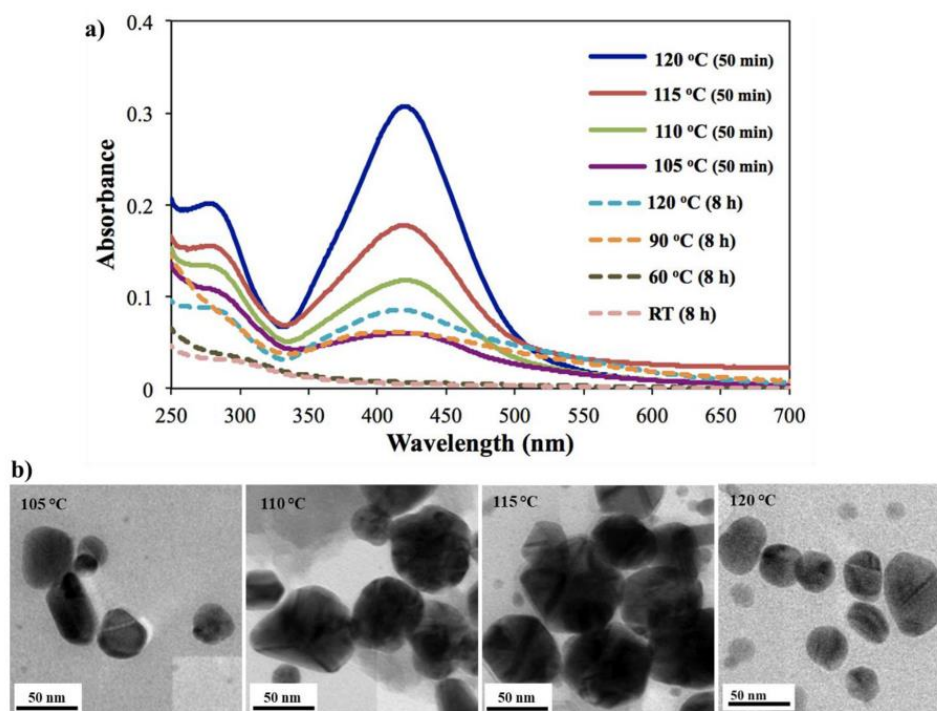
2.5 กรดแอสคอร์บิก

กรดแอสคอร์บิกหรือวิตามินซีเป็นสารเคมีที่ละลายในน้ำ และเป็นสารต้านอนุมูลอิสระประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) และคาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) เป็นสารเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและไม่อันตรายต่อธรรมชาติ กรดแอสคอร์บิกยังถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะ

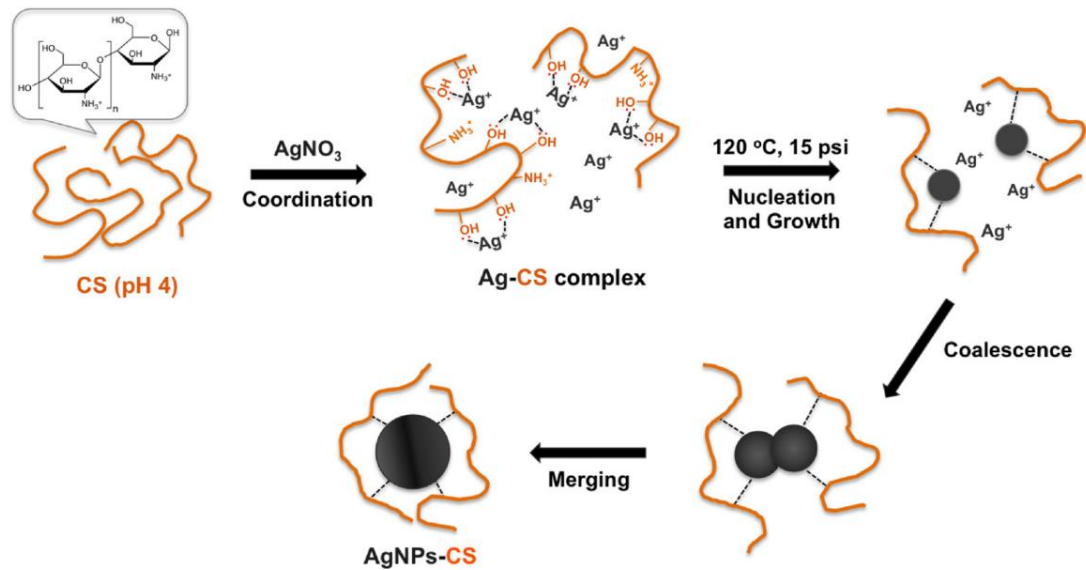
หลากหลายชนิด เช่น อนุภาคซิลเวอร์ (AgNPs) และ อนุภาคคอปเปอร์ (CuNPs) เป็นต้น เพราะกรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการรีดิวซ์อนุภาคโลหะ และ Capping อนุภาคโลหะ ป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค [14]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wongpreecha และคณะ สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลเวอร์โดยใช้โคโตซานด้วยวิธี One-pot ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) และศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่าอุณหภูมิและแรงดันในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำส่งผลต่อการเกิดอนุภาค ดังรูปที่ 2.9 และยังอธิบายถึงกลไกและหน้าที่ของโคโตซานต่อการเกิดอนุภาคนาโนซิลเวอร์ โดยพบว่าโคโตซานสามารถเป็นรีดิวซิงค์เอเจนต์ในการรีดิวซ์ Ag^+ เป็น Ag^0 และเมื่อปรับอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่เล็กลง โดยที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยา 50 นาที แรงดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ได้อนุภาคนาโนซิลเวอร์ขนาด 20-30 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้อธิบายกลไกของโคโตซานในการเป็น Stabilizer อนุภาคนาโนซิลเวอร์ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.10

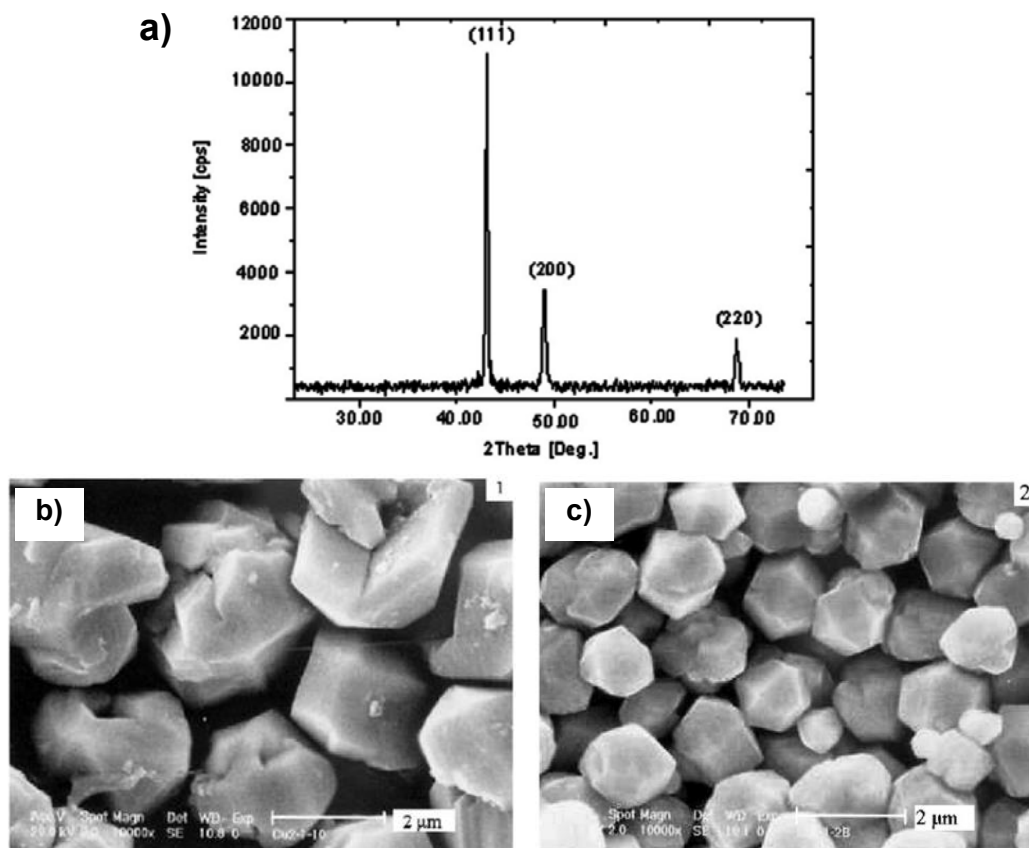


รูปที่ 2.9 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV-vis ของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (AgNPs-CS) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 110 115 และ 120 °C แรงดัน 15 psi เป็นเวลา 50 นาที และที่อุณหภูมิตั้ง 60 90 และ 120°C สภาวะบรรยากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (b) ภาพ TEM ของอนุภาค AgNPs-CS สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 110 115 และ 120 °C แรงดัน 15 psi เป็นเวลา 50 นาที [12]



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (AgNPs-CS) ด้วยไคโตซานในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ ด้วยวิธี One-pot [12]

Wu และคณะสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยกรดแอสคอร์บิก และใช้แอมโมเนียในการปรับค่า pH ในระบบ และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 – 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้อนุภาคโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ (Cu) ในขนาดไมครอน และพบว่าการเพิ่มปริมาณแอมโมเนีย ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง อยู่ที่ 2.7 ไมครอน ที่ $\text{pH} = 2.2$ และ 1.5 ไมครอน ที่ $\text{pH} = 2.2$ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูป SEM ของอนุภาคคอปเปอร์ที่ค่า pH ต่างกัน (b) pH 2.2 (c) pH 6 [23]

Tokarek และคณะ สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และใช้ไคโตซานเป็น Stabilizer โดยการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นคอปเปอร์ กรดแอสคอร์บิก Sodium phosphinate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และไคโตซาน ทำปฏิกิริยารีดอกซ์ในอ่างน้ำมัน 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้อนุภาคคอปเปอร์ขนาด 25 นาโนเมตร และพบว่าไคโตซานมีความสามารถเป็น Stabilizing agent ให้กับอนุภาค และสามารถคงความเสถียรของโครงสร้างผลึกของอนุภาคไว้ได้ แม้เก็บไว้นานกว่า 1 เดือน เนื่องจากไคโตซานมีความสามารถ Chelating กับไอออนโลหะได้ [24]

Xu และคณะสังเคราะห์อนุภาค $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ โดยใช้กลูโคสในการรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออน ทำปฏิกิริยากับเบนซิลแอลกอฮอล์ และปรับค่า pH ในระบบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ทำปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้อนุภาค $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ที่มีขนาดประมาณ 500 นาโนเมตร และนำไปทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดักชัน ด้วยการสลายไนโตรพีนอลเมทิลออเรนจ์ และคองโกเรดด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ พบว่าอนุภาคมีความสามารถในการสลายสารตัวอย่างอย่างรวดเร็ว ภายใน 5 นาที [25]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาการพัฒนาวิธีสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้ไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกที่ได้จากธรรมชาติ ศึกษาผลของสารเคมีดังกล่าวต่อโครงสร้างพื้นฐานและโครงสร้างผลึก และศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) แบบรีดักชัน (Reduction) ของสารละลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange) ในสภาวะที่มีโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4)

3.1 สารเคมี

- 1) คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Copper(II) Nitrate Trihydrate; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- 2) ไคโตซาน (Chitosan, 25000 Da)
- 3) กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid)
- 4) กรดอะซิติก (Glacial acetic acid)
- 5) เอทานอล (Ethanol)
- 6) เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange)
- 7) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium Borohydride; NaBH_4)
- 8) น้ำกลั่น (Deionized water)

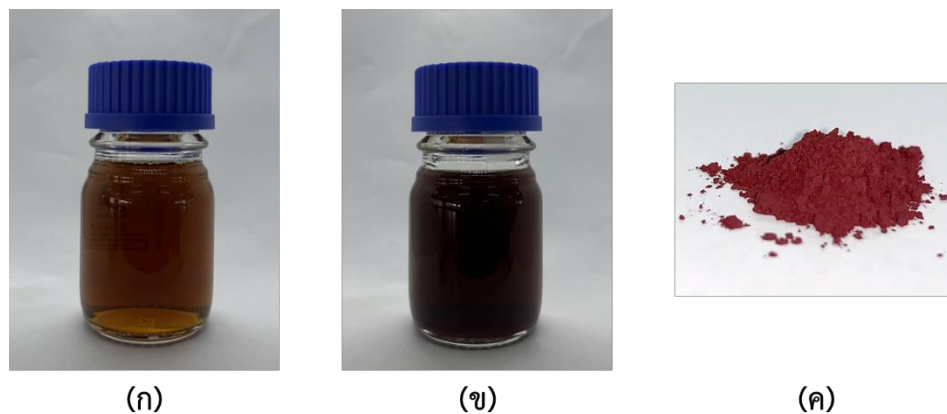
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) ไมโครปิเปต (Micropipette)
- 2) ช้อนตักสาร (Spatula)
- 3) บีกเกอร์ (Beaker)
- 4) แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
- 5) ขวดใส่ขวดตัวอย่าง (Reagent bottle)
- 6) กระจกตวง (Graduated Cylinder)
- 7) ขวดปริมาตร (Volumetric Flask)
- 8) เครื่องชั่งน้ำหนัก (Analytical balance)
- 9) เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer)
- 10) เครื่องนึ่งความดันไอน้ำ (Autoclave)
- 11) ขาตั้งเหล็กและแคลมป์ (Stand and clamp)
- 12) เครื่องสั่นความถี่สูง (Sonicator)

- 13) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
- 14) หลอดเซนติฟิวก์ (Centrifuge tube)
- 15) ตู้อบความร้อน (Oven)
- 16) พาราฟิล์ม

3.3 การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์

- 1) ละลายโคโตซาน (CS) 5 กรัม ในสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น (1 %v/v) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ ทำการปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารทิ้งไว้ข้ามคืน เพื่อให้โคโตซานละลายจนหมด
- 2) เตรียมสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.6 %w/v ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 3) เตรียมกรดแอสคอร์บิกเข้มข้น 7.5 %w/v ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
- 4) นำสารละลายโคโตซานปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใส่ลงใน Reagent bottle แล้วปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 5 นาที
- 5) เติมสารละลาย $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ลงในสารละลายโคโตซานในข้อ 4 แล้วปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที จนผสมเป็นเนื้อเดียว
- 6) จากนั้นเติมกรดแอสคอร์บิก ปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงไปในสารผสมข้างต้น (ข้อ 5) ปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที
- 7) ปิดฝาขวด Reagent bottle แบบหลวมๆ แล้วนำสารผสมเข้าเครื่องนึ่งความดันไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 50 นาที จากนั้นปล่อยให้ความดันและอุณหภูมิลดลงตามธรรมชาติ ก่อนนำตัวอย่างออกจากเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ
- 8) นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปปั่นเหวี่ยง 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสารเคมีส่วนเกินออก
- 9) ล้างอนุภาคที่แยกได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลตามลำดับ และนำไปอบในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
- 10) ทำการทดลองซ้ำจากขั้นตอนที่ 1) ถึงขั้นตอนที่ 9) โดยปรับความเข้มข้นของโคโตซานและกรดแอสคอร์บิกเพื่อทำการศึกษาผลของโคโตซานและกรดแอสคอร์บิกต่อสมบัติของอนุภาค ดังตาราง ข.1 ในภาคผนวก ข



รูปที่ 3.1 ภาพสารละลายตัวอย่าง (ก) ก่อน (ข) หลัง ทำปฏิกิริยาภายใต้เครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ และ (ค) อนุภาคคอปเปอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์หลังทำการอบแห้ง

3.4 การศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดักชัน (Reduction Catalytic activity)

- 1) เตรียมสารละลายเมทิลออเรนจ์ (MO) เข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตรในปิ๊กเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
- 2) เติมอนุภาคคอปเปอร์ 5 มิลลิกรัม ลงในสารละลายเมทิลออเรนจ์ที่เตรียมในข้อ 1
- 3) เติมน้ำ NaBH₄ เข้มข้น 0.25 M ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายข้างต้น เขย่าให้สารละลายเข้ากัน
- 4) เก็บตัวอย่างสารละลายผสมทุกๆ 2 นาที เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของ MO ในสารละลายด้วยเครื่องวัดสเปกตรัมในความยาวคลื่นที่มองเห็นได้และอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectrophotometer) ในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร
- 5) คำนวณความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณจากค่า Absorbance ดังสมการ

$$\%D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

3.5 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของอนุภาค

- 1) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer; XRD)

ศึกษาผลของปริมาณโคโคซานและกรดแอสคอร์บิกต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาคคอปเปอร์ที่เตรียมได้ เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์มีโครงสร้างผลึกที่หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นอนุภาคคอปเปอร์

(Copper; Cu⁰) คิวปรัสออกไซด์ (Cuprous oxide; Cu₂O และคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper oxide; CuO) โดยการสแกนที่ 2θ ตั้งแต่ 20° - 80° ที่ scan rate ที่ 1° ต่อนาที

2) การวิเคราะห์ขนาดและโครงสร้างสัณฐาน

การวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างสัณฐาน และขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ และวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersion spectrometer; EDS) ทำการวัดขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม ImageJ

3) การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ผิวของอนุภาคด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ที่ช่วงความยาวคลื่น 4000 – 400 cm⁻¹ ที่

4) การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงที่มองเห็นได้

เทคนิค (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy; UV-Vis DRS) เป็นเทคนิควิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนช่วงแสงของตัวอย่างที่ลักษณะเป็นของแข็งหรือผงได้ จึงนำมาวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของอนุภาคคอปเปอร์ที่เตรียมได้ และนำไปคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ซึ่งเป็นหนึ่งในคุณสมบัติที่สำคัญของอนุภาคคอปเปอร์ ดังสมการ

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

โดย α = Absorption coefficient

h = Planck's constant

ν = Proton's frequency

A = ค่าดูดกลืนแสง

E_g = Energy band gap

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

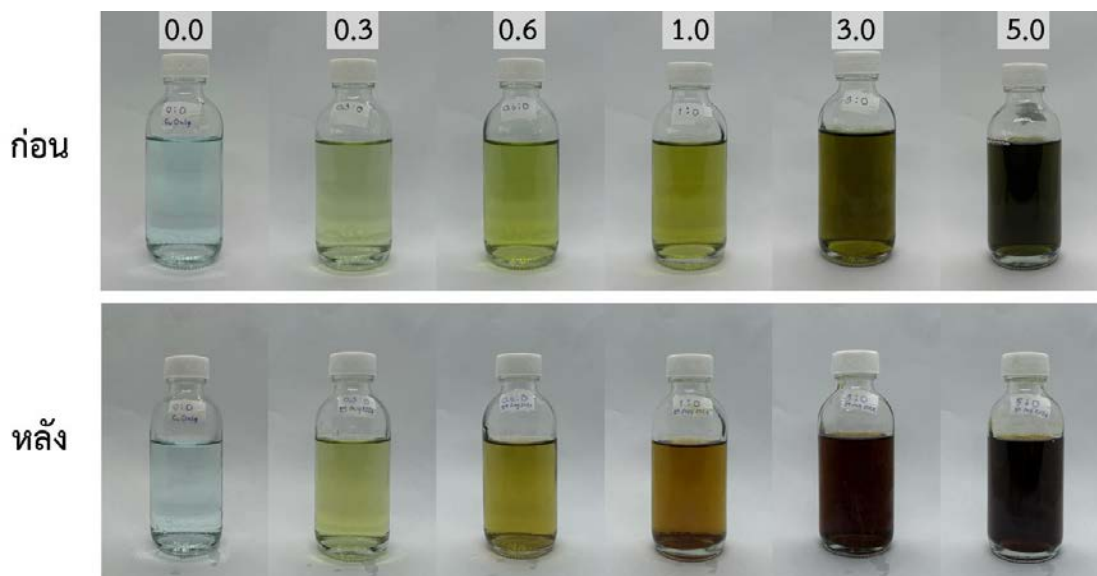
งานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยใช้สารเคมีที่ไม่เป็นพิษและมาจากธรรมชาติอย่างไคโตซานและกรดแอสคอร์บิก ด้วยวิธีการสังเคราะห์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ

4.1 ผลของความเข้มข้นไคโตซานต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์

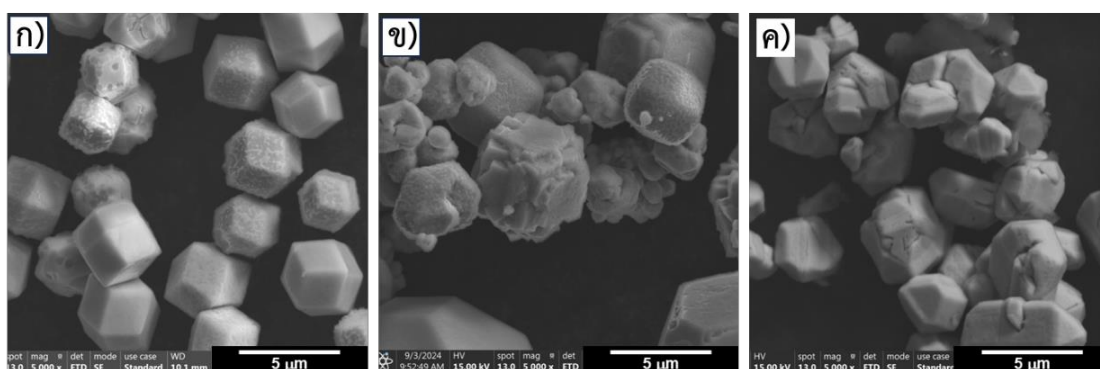
ศึกษาบทบาทของไคโตซานต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์โดยปรับความเข้มข้นไคโตซาน (0.0, 0.3, 0.6, 1.0, 3.0, และ 5.0 %w/v) โดยไม่เติมกรดแอสคอร์บิก หลังการทำปฏิกิริยาในหม้อนึ่งแรงดันไอน้ำ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเป็นเวลา 50 นาที พบว่าสารละลายตัวอย่างที่ได้หลังทำปฏิกิริยามีสีเข้มขึ้น ดังรูป 4.1 เมื่อทำการ Centrifuge เพื่อแยกอนุภาคที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที พบว่าตัวที่ไคโตซานเข้มข้น 0.0, 0.3, และ 0.6 %w/v ไม่มีการเกิดอนุภาคหรือมีน้อยมาก เนื่องจากไม่สามารถแยกอนุภาคได้ มีเพียงตัวอย่างที่ใช้ไคโตซานเข้มข้น 1.0, 3.0, และ 5.0 %w/v ที่เกิดอนุภาค เพราะไคโตซานเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ที่อ่อน [21] คอปเปอร์มีค่า Reduction potential (E^0) โดยประมาณ +0.34 V ดังสมการ (1)



การรีดิวซ์ Cu^{2+} ไปเป็น Cu^0 นั้นทำได้ยากเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย [9], [24] จึงต้องการตัวรีดิวซ์ที่มีความสามารถในการรีดักชันสูง หรือใช้ไคโตซานในปริมาณที่มากพอจึงช่วยให้เกิดอนุภาค รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะสัณฐานของอนุภาค พบว่าตัวอย่างที่ใช้ไคโตซาน 1.0 %w/v อนุภาคมีลักษณะรูปร่างทรงสิบหน้า (decahedron) เป็นเหลี่ยมชัด เมื่อเพิ่มความเข้มข้นไคโตซานเป็น 3.0 และ 5.0 %w/v อนุภาคที่ได้รูปร่างไม่ชัดเจนคล้ายหลายอนุภาครวมกัน ขนาดของอนุภาคตัวอย่างที่ใช้ไคโตซาน 1.0 3.0 และ 5.0 %w/v ที่วัดด้วยโปรแกรม ImageJ มีขนาดโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 6.375 ± 4.928 8.510 ± 3.241 และ 3.573 ± 1.601 ไมครอน ตามลำดับ ทั้งนี้ในการทดลอง ผู้วิจัยพบว่าเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่ได้ (%Yield) จากการสังเคราะห์ดังกล่าวมีค่าต่ำมาก อาจเป็นผลจากค่า E^0 ของคอปเปอร์ที่สูง และ E^0 ที่ต่ำของไคโตซานอย่างที่กล่าวไปข้างต้น โดยเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่ได้ (%Yield) อยู่ที่ประมาณ 3.32 – 26.12% ซึ่งถือว่าน้อยมากในทางปฏิบัติ และอนุภาคที่ได้มีจำนวนน้อยไม่สามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออื่น ๆ ได้ ทั้งนี้อาจเพิ่ม %Yield ของอนุภาคได้ เมื่อนำไคโตซานเข้มข้น 1.0 3.0 และ 5.0 %w/v ทำปฏิกิริยากับสารเคมีอื่นเพื่อเพิ่มความสามารถในการรีดักชัน



รูปที่ 4.1 รูปแสดงสีของสารละลายก่อน (บน) และหลัง (ล่าง) การทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของโคโตซานที่แตกต่างกัน (0.0 0.3 0.6 1.0 3.0 และ 5.0 %w/v)

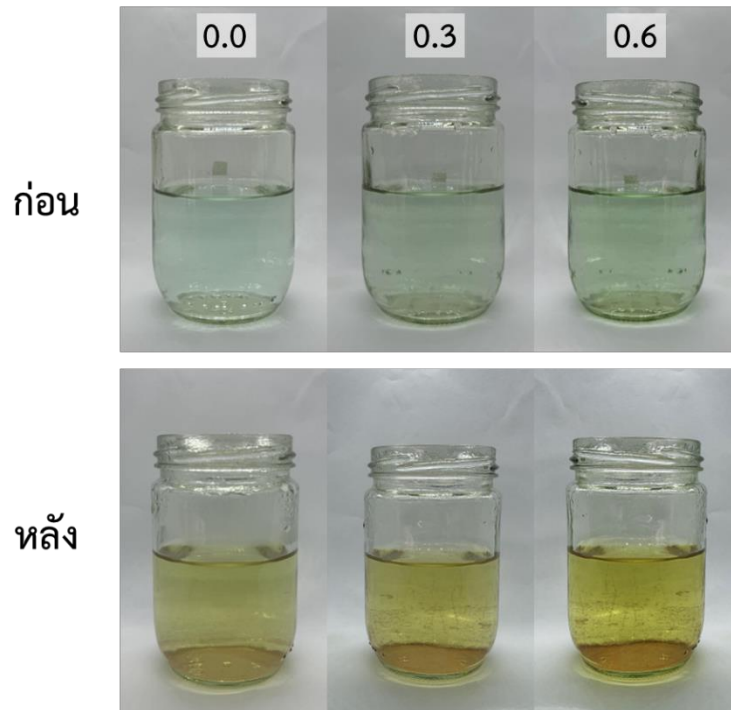


รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของอนุภาคคอปเปอร์ที่เตรียมโดยใช้โคโตซานเข้มข้น (ก) 1.0 (ข) 3.0 และ (ค) 5.0 %w/v ตามลำดับ ที่สังเคราะห์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที

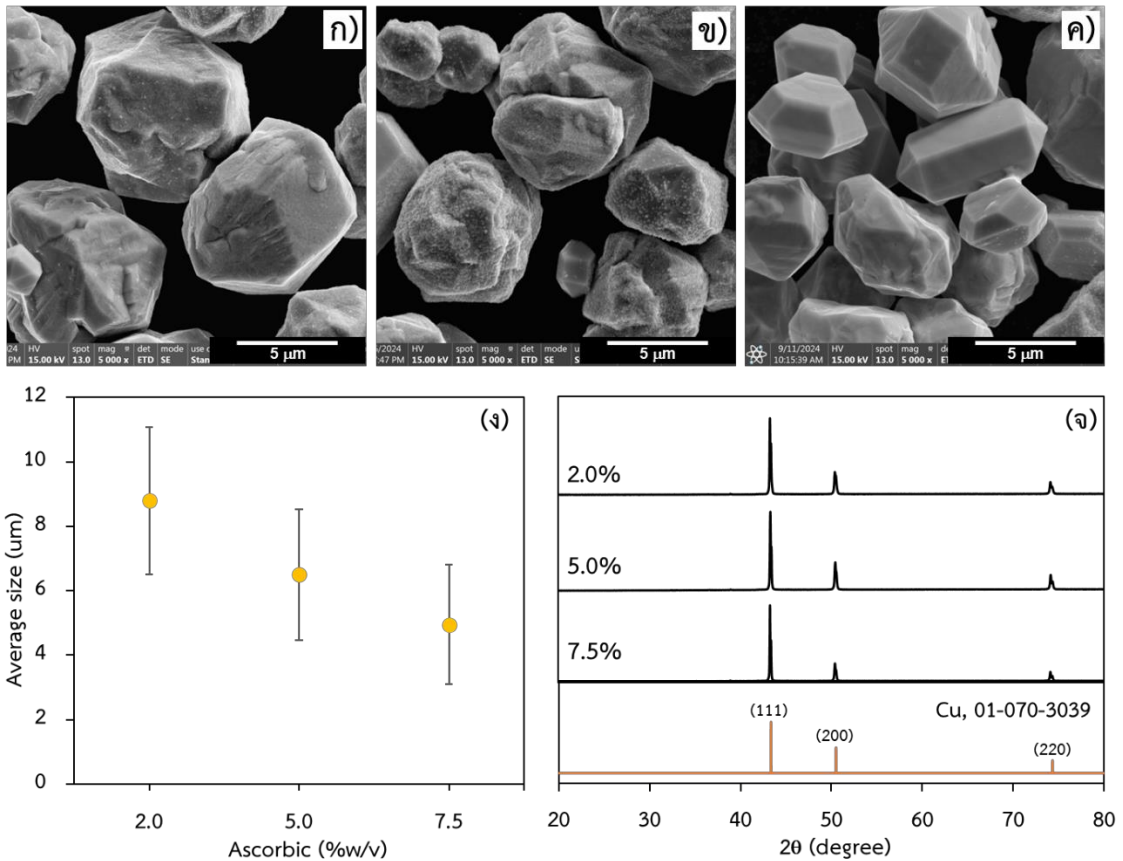
4.2 ผลของความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์

จากผลการทดลองข้างต้น ผู้วิจัยสังเกตเห็นว่านอกจากไบโอโพลิเมอร์อย่างโคโซซานที่ถูกใช้เป็นตัวรีดิวซ์ และ Stabilizer ในการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์แล้ว [22], [26] มีงานวิจัยที่ใช้วิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิกยังในการสังเคราะห์อนุภาคโลหะ รวมทั้งคอปเปอร์อีกด้วย [15] เนื่องจากกรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการเป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidants) ช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอนุภาคคอปเปอร์แล้วเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ [14], [24] ผู้วิจัยจึงมี

ความสนใจในการนำกรดแอสคอร์บิกมาสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ โดยศึกษาความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกที่ 2.0 5.0 และ 7.5 %w/v และไม่เติมโคโคซาน รูปที่ 4.3 แสดงสีของสารละลายตัวอย่างก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ พบว่าสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีฟ้าอ่อนไปเป็นสีเหลืองอ่อนหลังการทำปฏิกิริยา รูปที่ 4.4 (ก-ค) แสดงภาพ SEM ของอนุภาคคอปเปอร์พบว่าลักษณะอนุภาคของสามตัวอย่างมีพื้นผิวและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ แต่อนุภาคมีพื้นผิวที่เรียบมากขึ้นตามความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกที่เพิ่มมากขึ้น และที่ 7.5 %w/v ฝัวนอนุภาคมีความเรียบและเห็นหน้าระนาบของผลึกชัดเจน เพราะแอสคอร์บิกมีความสามารถในการรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออนได้มากขึ้นและเกิดการจัดเรียงนิวเคลียสของอนุภาคที่เป็นระเบียบ นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิกยังส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง เพราะสามารถรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออนให้เป็นนิวเคลียสของอนุภาคได้มาก [27], [28] โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 8.793 ± 2.274 6.504 ± 2.033 และ 4.954 ± 1.853 ไมครอน ที่ความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิก 2.0, 5.0, และ 7.5 %w/v ตามลำดับ แต่การกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างกว้าง รูปที่ 4.4 จ. แสดงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าทั้งสามตัวอย่างมีพีคการเลี้ยวเบนที่ชัด โดยตัวอย่างที่ใช้ AC 2.0% แสดงพีคการเลี้ยวเบนที่ $2\theta = 43.29^\circ$, 50.42° , และ 74.28° ตัวอย่างที่ใช้ AC 5.0% แสดงพีคการเลี้ยวเบนที่ $2\theta = 43.34^\circ$, 50.47° , และ 74.34° และตัวอย่างที่ใช้ AC 7.5% แสดงพีคการเลี้ยวเบนที่ $2\theta = 43.30^\circ$, 50.43° , และ 74.31° โดยพีคการเลี้ยวเบนของอนุภาคทั้งสามสอดคล้องกับพีคการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึก (Cu^0) ที่ปราศจากผลึกของเฟสอื่น ๆ เจือปน (เช่น Cu_2O และ CuO) นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์อนุภาคที่ได้ (%Yield) จากการสังเคราะห์ จะอยู่ที่ 30-50% และเปอร์เซ็นต์อนุภาคที่ได้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก เพราะกรดแอสคอร์บิกไปเพิ่มความสามารถในการรีดักชันให้เกิดนิวเคลียสของอนุภาคได้มาก ผู้วิจัยจึงสนใจนำกรดแอสคอร์บิกไปทำปฏิกิริยาร่วมกับโคโคซานเพื่อศึกษาพฤติกรรมและบทบาทของสารเคมีทั้งสองต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์



รูปที่ 4.3 รูปสารละลายตัวอย่าง ก่อน (บน) และหลัง (หลัง) การทำปฏิกิริยาในสักระยะด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที ที่ความเข้มข้นของกรดแอสคอร์บิก 2.0 5.0 และ 7.5 %w/v



รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที ใช้กรดแอสคอร์บิกเข้มข้น (ก) 2.0 (ข) 5.0 และ (ค) 7.5%w/v (ง) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกรดแอสคอร์บิกกับขนาดอนุภาค (ง) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ทั้งสามตัวอย่าง

4.3 ผลของไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกต่ออนุภาคคอปเปอร์

จากผลการศึกษาข้างต้น พบว่าทั้งไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์ แต่ไคโตซานจัดว่าเป็นตัวรีดิวซ์เอเจนต์ที่มีฤทธิ์อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับกรดแอสคอร์บิก จึงทำให้ได้ yield อนุภาคที่ต่ำ รวมถึงมีขนาดและรูปร่างอนุภาคที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามการใช้กรดแอสคอร์บิกเพียงอย่างเดียวยังไม่สามารถสังเคราะห์อนุภาคให้มีเปอร์เซ็นต์อนุภาคจากการสังเคราะห์ที่สูงพอได้ และหากต้องการใช้ตัวรีดิวซ์ที่มีฤทธิ์รุนแรงจำเป็นต้องใช้สารเคมีที่มีความอันตราย เช่น ไฮดราซีน (N_2H_4) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) [2] ซึ่งเป็นสารเคมีอันตรายและไม่ตรงกับจุดประสงค์งานวิจัยนี้ ทางผู้วิจัยจึงสนใจนำไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค เพราะไคโตซานสามารถเป็นตัวรีดิวซ์อ่อน ๆ รวมถึงสามารถเกิด Chelation กับโลหะไอออนและเป็น Stabilizer ได้ ส่วนกรดแอสคอร์บิกมีความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์และป้องกันการ

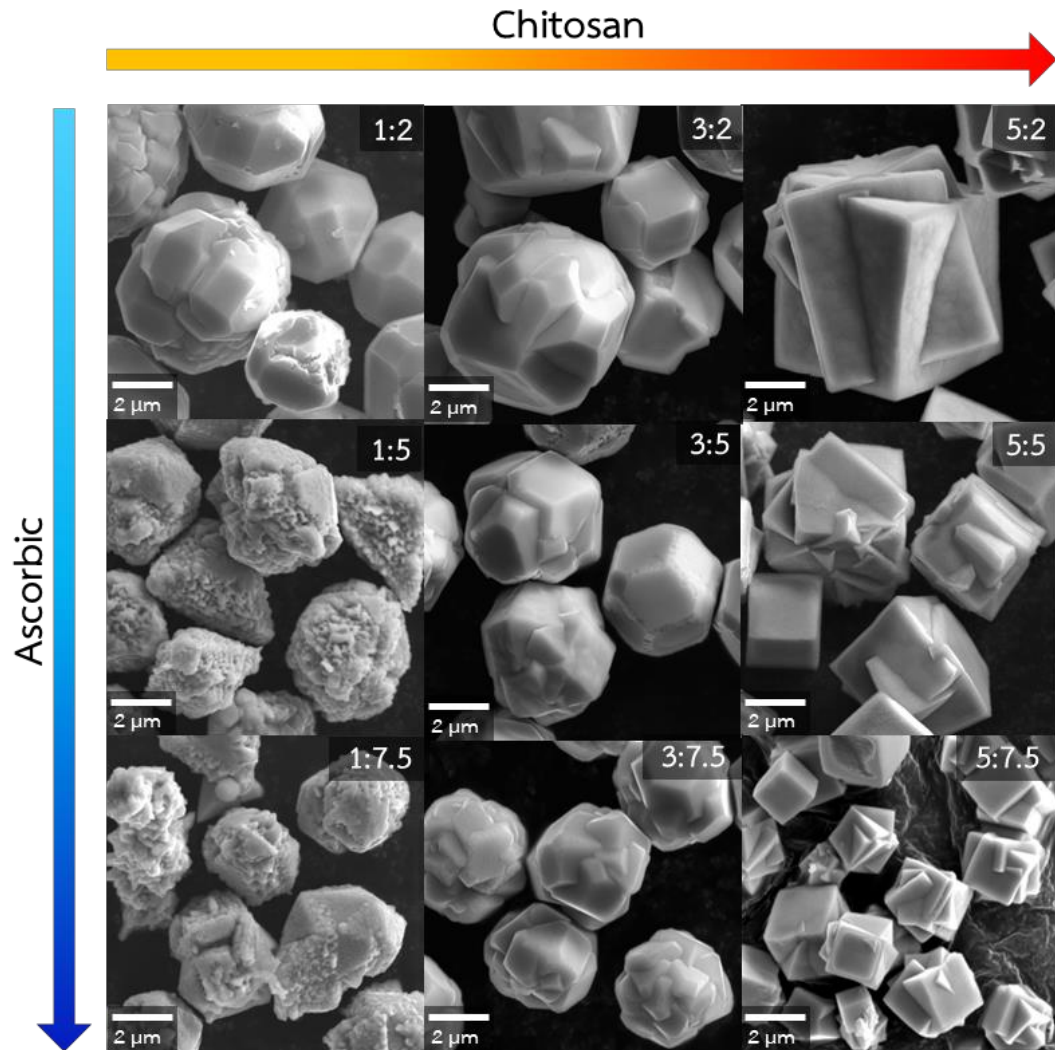
เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวอนุภาคได้ [14], [26] จึงมีแนวโน้มว่าสารเคมีทั้งสองจะช่วยเพิ่มความสามารถในการรีดักชันคอปเปอร์ไอออนขณะทำปฏิกิริยาได้ โดยศึกษาผลของอัตราส่วนความเข้มข้นของโคโตซานต่อกรดแอสคอร์บิก (CS:AC) ต่อลักษณะ โครงสร้างสัณฐาน และโครงสร้างผลึก รวมทั้งความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพที่ 4.5 แสดงภาพ SEM ของอนุภาคคอปเปอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ CS:AC พบว่าปริมาณโคโตซานส่งผลต่อรูปร่างของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ มีความแตกต่างกันทั้งในแง่ของรูปร่าง ขนาด และระนาบผลึก เพราะในระบบที่มีตัวรีดิวซ์อย่าง AC และ CS จะทำหน้าที่เป็น Capping agent [24] เพราะหมู่ฟังก์ชันของโคโตซานที่เข้าไปจับกับคอปเปอร์ไอออน เช่น ที่ CS:AC เท่ากับ 1:2 อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม (Polyhedral) แต่เมื่อความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกเพิ่มขึ้น เป็น 1:5 และ 1:7.5 ตามลำดับ พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงและลักษณะรูปร่างคล้ายกัน คือมีรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอและผิวอนุภาคมีความขรุขระ เป็นลักษณะที่เกิดนิวคลีโอของอนุภาคอย่างรวดเร็วและจำนวนมาก บ่งชี้ว่าทั้ง AC และ CS ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ [24], [26] เมื่อนิวคลีโอมีขนาดใหญ่ขึ้น ถ้าปริมาณ Stabilizer ไม่เพียงพอที่จะ Stabilize อนุภาคจำนวนมาก อนุภาคก็จะรวมตัวกันมีขนาดใหญ่และมีผิวที่ขรุขระ [18] ที่โคโตซาน 3 %w/v ได้แก่ อัตราส่วน CS:AC เท่ากับ 3:2 3:5 และ 3:7.5 อนุภาคที่ได้คล้ายกันทั้ง 3 อัตราส่วนคือ อนุภาคมีรูปทรงหลายเหลี่ยม (Polyhedral) และมีลักษณะที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคหลาย ๆ อนุภาค หรือ Agglomeration เกิดขึ้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากปริมาณ Capping หรือ Stabilizing agent ในระบบมีไม่มากพอ และสารเคมีเลือกด้านระนาบผลึกในการ Stabilized ทำให้อนุภาคต้องลดพลังงานพื้นผิวด้วยการรวมตัวกัน เพื่อให้อนุภาคมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น [20], [29] ที่โคโตซาน 5 %w/v ได้แก่ อัตราส่วน 5:2 5:5 และ 5:7.5 อนุภาคมีคล้ายลูกบาศก์ (Cubic-like) และเหลี่ยมโตออกมาจากทรงลูกบาศก์ ทั้งนี้เมื่อสังเกตที่อนุภาคจะพบว่าโคโตซานไม่ได้มีบทบาทต่อขนาดอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญเท่าที่นั่น แต่ยังคงส่งผลต่อโครงสร้างสัณฐานของอนุภาคอย่างชัดเจน ขณะที่กรดแอสคอร์บิกจะส่งผลต่อขนาดอนุภาค โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างโคโตซาน 1 %w/v ที่อัตราส่วน CS:AC เท่ากับ 1:2 1:5 และ 1:7.5 คือ 5.038 ± 1.072 4.015 ± 0.816 และ 3.208 ± 0.632 ไมครอน ตามลำดับ ตัวอย่างโคโตซาน 3 %w/v ที่อัตราส่วน CS:AC เท่ากับ 3:2 3:5 และ 3:7.5 มีขนาดเฉลี่ย 5.870 ± 1.195 , 4.509 ± 0.770 , และ 3.420 ± 0.479 ไมครอน ตามลำดับ และตัวอย่างโคโตซาน 5 %w/v ที่อัตราส่วน CS:AC เท่ากับ 5:2 5:5 และ 5:7.5 มีขนาดอยู่ที่ 8.138 ± 1.187 5.192 ± 1.051 และ 2.219 ± 0.678 ไมครอน ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.6 สาเหตุที่ขนาดอนุภาคในการทดลองนี้มีขนาดไมครอนทั้งหมด เป็นผลจากการสังเคราะห์ในเครื่องนิ่งแรงดันไอน้ำที่อุณหภูมิสูงถึง 120 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่มีแรงดันของไอน้ำซึ่งแรงดันและอุณหภูมิดังกล่าวสามารถกระตุ้นการเกิดอนุภาคที่มีขนาดเป็นไมครอนได้ [18] อาจเป็นผลจากอัตราการโตของอนุภาคที่รวดเร็วทำให้เกิดการชนกัน (Coalescence) ของนิวคลีโอหรืออนุภาคขนาดเล็กเพื่อลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) จนรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีความเสถียร

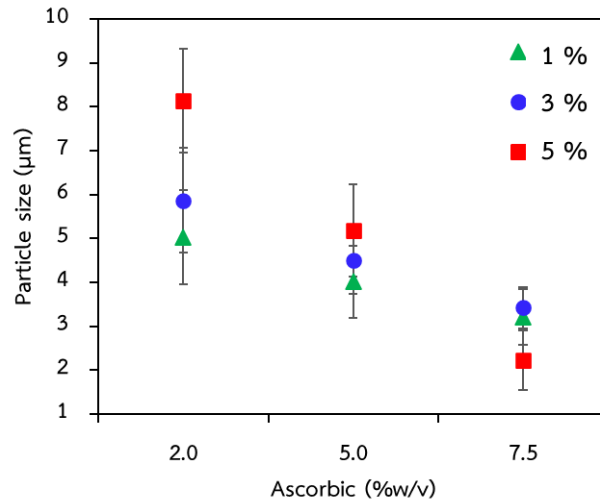
ในขนาดไมครอน ซึ่งสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายประเภท ไม่ว่าจะเป็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็น Semiconductor ส่วนประกอบในหมึกพิมพ์วงจร [20], [29], [30]

จากผลการทดลองข้างต้นทางผู้วิจัยเลือกชุดการทดลองความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิก 7.5 %w/v และปริมาณโคโตซานที่แตกต่างกัน (1 3 และ 5 %) เพื่อทำความเข้าใจบทบาทหน้าที่ของโคโตซานต่อการเกิดอนุภาคคอปเปอร์ ทั้งนี้ผู้วิจัยขอเปลี่ยนชื่อตัวอย่างจาก 1:7.5, 3:7.5, และ 5:7.5 เป็น CS-1, CS-3, และ CS-5 ตามลำดับ เพื่อให้ง่ายต่อความเข้าใจในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

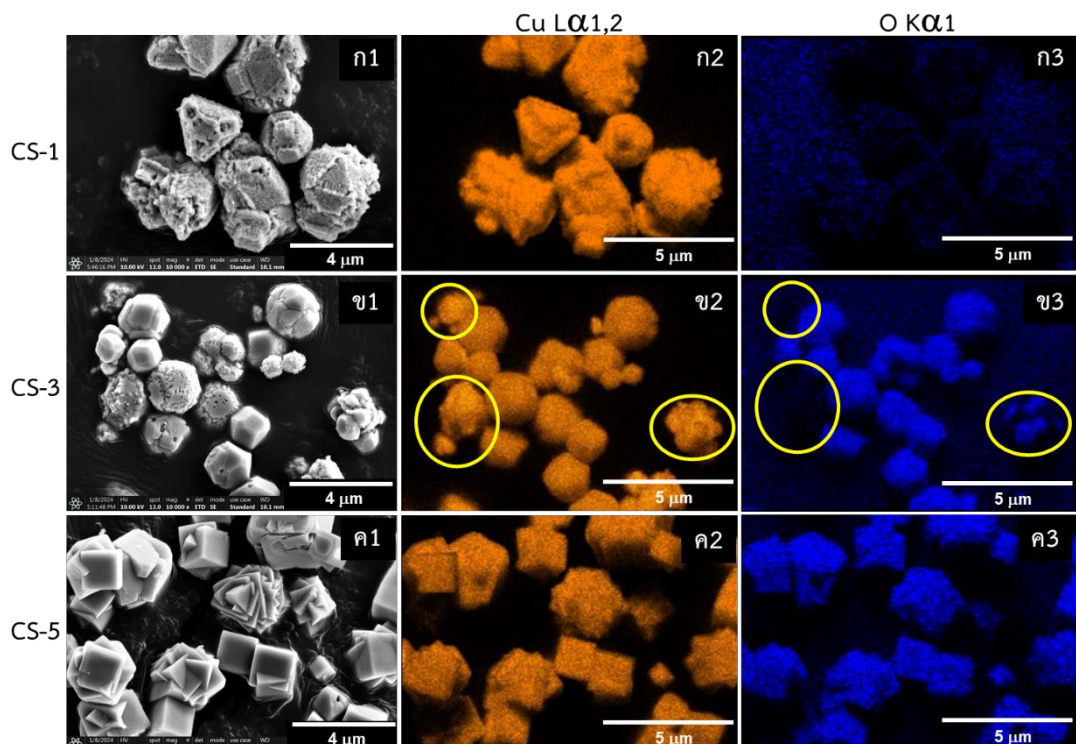
ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุเชิงพลังงาน (EDS mapping) ในรูปที่ 4.7 โดยการสังเกตการกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์ (Cu) และออกซิเจน (O) พบว่า ตัวอย่าง CS-1 พบการกระจายของธาตุคอปเปอร์แต่เพียงอย่างเดียว ตัวอย่าง CS-3 พบการกระจายตัวทั้งธาตุคอปเปอร์และออกซิเจน แต่บางอนุภาคพบการกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์เพียงอย่างเดียว (วงกลมสีเหลือง) ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าตัวอย่างดังกล่าวมีการผสมกันของอนุภาคคอปเปอร์ที่มีโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ส่วนตัวอย่าง CS-5 พบการกระจายตัวทั้งธาตุคอปเปอร์และออกซิเจนอย่างสม่ำเสมอ จากผลวิเคราะห์ EDS mapping ทำให้ผู้วิจัยทราบว่านอกจากโคโตซานจะส่งผลต่อสัญญาณของอนุภาคแล้ว ยังส่งผลโครงสร้างเชิงผลึกของอนุภาคอีกด้วย โดยตัวอย่าง CS-1 มีความเป็นไปได้ที่จะเป็นอนุภาคคอปเปอร์ (Cu^0) ส่วนตัวอย่าง CS-3 และ CS-5 อาจจะมีโครงสร้างเชิงผลึกของคิวปริ์ออกไซด์ (Cu_2O) หรือ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ EDS mapping ยังไม่สามารถระบุได้ว่าตัวอย่างที่พบการกระจายตัวของธาตุออกซิเจนมีโครงสร้างผลึกแบบใด (Cu_2O หรือ CuO) จึงต้องทำการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นอย่างถูกต้อง



รูปที่ 4.5 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคคอปเปอร์เตรียมที่อัตราส่วนความเข้มข้นไคโตซานต่อกรดแอสคอร์บิกที่แตกต่างกัน (CS:AC) สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที

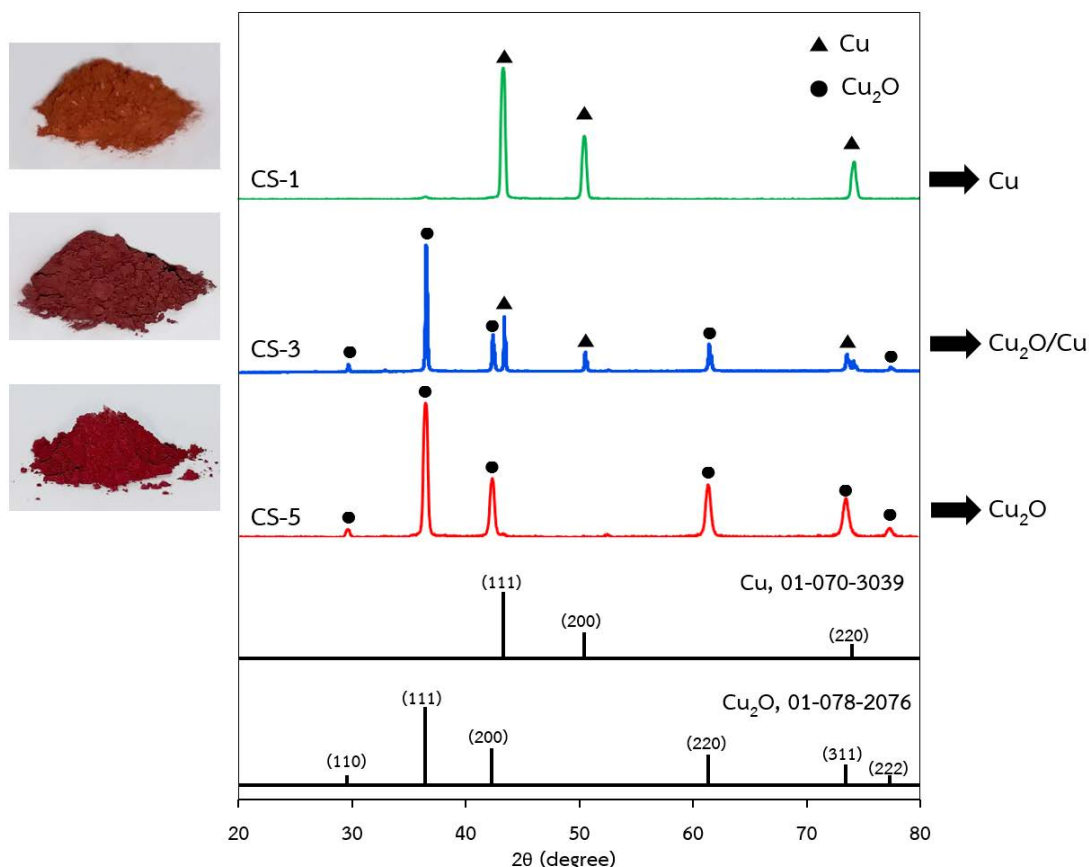


รูปที่ 4.6 ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของอนุภาคคอปเปอร์ที่ปริมาณไคโตซาน 1 3 และ 5 % และกรดแอสคอร์บิกแตกต่างกัน สังเคราะห์ในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาทีโดยการวัดขนาดอนุภาคจากโปรแกรม ImageJ เป็นจำนวน 100 อนุภาค



รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุคอปเปอร์และออกซิเจนเชิงพลังงาน (EDS mapping) ของอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1, (ข) CS-3, และ (ค) CS-5 วงกลมสีเหลืองแสดงอนุภาคคอปเปอร์ที่ไม่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ

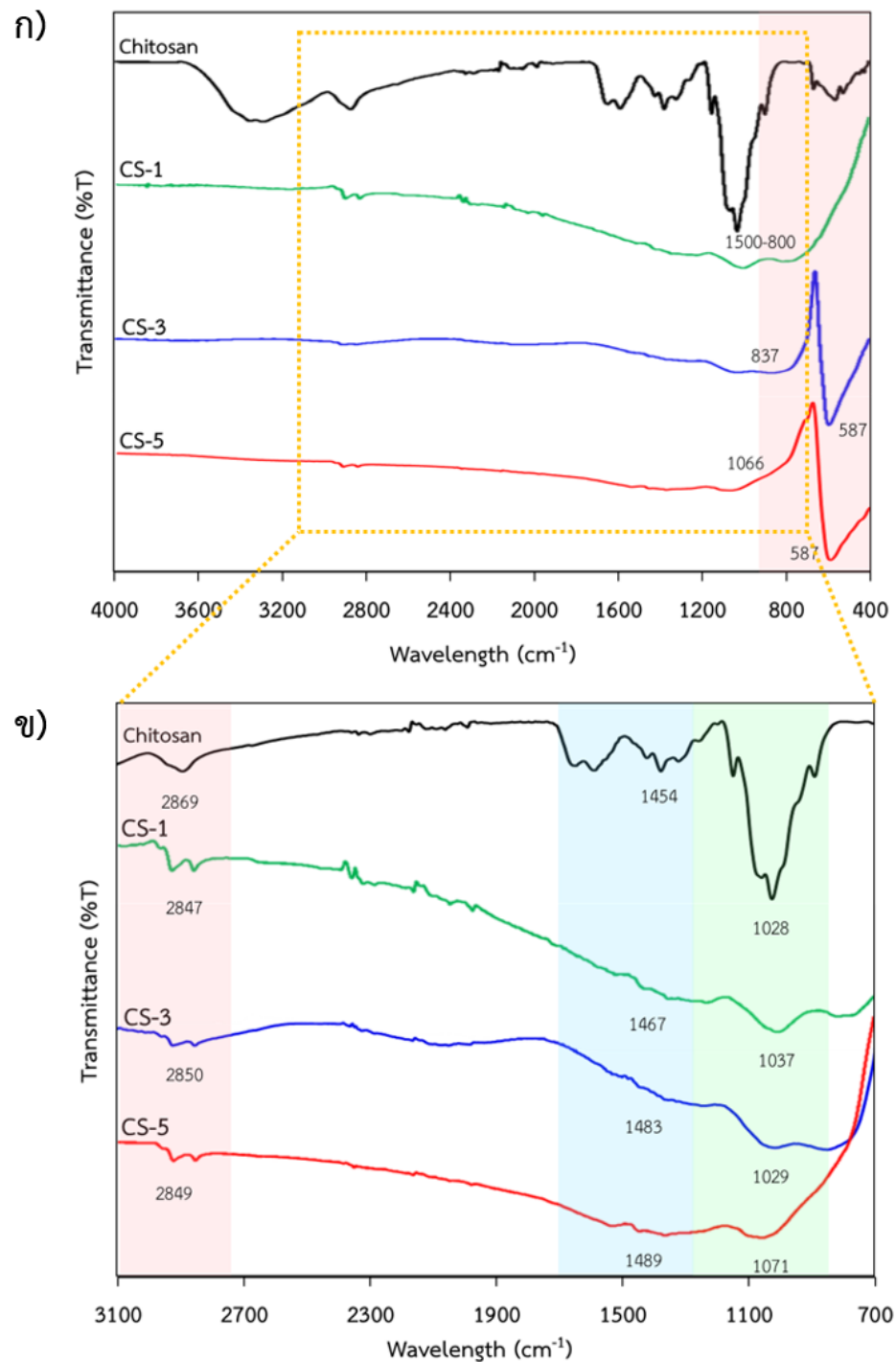
เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างผลึกที่ถูกต้องของอนุภาค จึงได้นำตัวอย่างอนุภาคมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เงื่อนไขการทดสอบที่ 2θ ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 80 องศา อัตราการตรวจสอบ (Step size) ที่ 0.1 องศา ดังแสดงในรูปที่ 4.8 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของทั้งสามตัวอย่างพบว่า พีคที่ได้มีความเข้มสูงและชัดเจน แสดงถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมที่บริสุทธิ์และมีโครงสร้างผลึกสูง ตัวอย่าง CS-1 มีพีคการเลี้ยวเบนเด่นชัดที่ $2\theta = 43.4^\circ$, 50.5° และ 74.3° สอดคล้องกับ Crystal plane ที่ [111], [200], และ [220] ของอนุภาคคอปเปอร์ (Cu^0) ตรงกับฐานข้อมูล ICDD (Cu, 01-070-3039) ตัวอย่าง CS-3 ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งโครงสร้าง Cu_2O และ Cu^0 ที่ $2\theta = 36.4^\circ$, 42.3° , 61.4° และ 73.5° สอดคล้องกับ Crystal plane ที่ [111] [200] [220] และ [222] สำหรับโครงสร้าง Cu_2O ซึ่งเป็นพีคหลักของตัวอย่างนี้ และพบพีครอง ที่ $2\theta = 43.4^\circ$, 50.5° และ 74.2° สอดคล้องกับ Crystal plane ที่ [111] [200] และ [220] สำหรับโครงสร้างผลึก Cu^0 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง CS-3 มีการโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์สองเฟสอยู่ในตัวอย่างเดียวกัน ตัวอย่าง CS-5 มีพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ $2\theta = 29.6^\circ$, 36.5° , 42.4° , 61.4° , 73.6° และ 77.6° สอดคล้องกับ Crystal plane ที่ [110] [111] [200] [220] [311] และ [222] ตามลำดับ สื่อถึงโครงสร้างผลึกควิซซอกไซด์ (Cu_2O) ซึ่งตรงกับฐานข้อมูล ICDD (Cu_2O , 01-078-2076) จากผลการทดสอบทำให้เห็นว่านอกจากโคโตซานจะส่งผลต่อสัณฐานอนุภาคแล้ว ยังส่งผลต่อโครงสร้างเชิงผลึกของอนุภาคอีกด้วย เนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน ($-\text{OH}$) ในโคโตซานที่สามารถเข้าไปจับกับคอปเปอร์ไอออน (Cu^+) เกิดเป็นอนุภาค Cu_2O และลิแกนด์ที่เหลือในโคโตซานยังเข้าไปกระตุ้นการโตของหน้าผลึก [100] จึงทำให้อนุภาคมีรูปร่างคล้ายลูกบาศก์ [16]



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของอนุภาคคอปเปอร์ตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 สังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เป็นเวลา 50 นาที

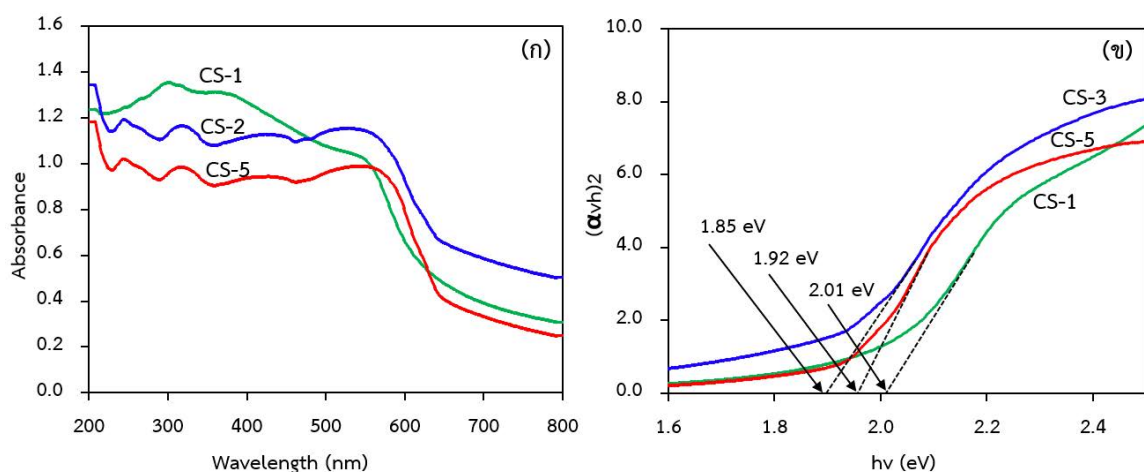
โดยปกติแล้วไบโอพอลิเมอร์อย่างไคโตซานนอกจากจะเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนแอแล้วยังมีความสามารถในการ Capping หรือ Stabilizing agent เพื่อคงความเสถียรและป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค โดยประจุของไคโตซานจะเข้าไปจับกับประจุของอนุภาคคอปเปอร์ [12], [24] รูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัม FTIR ของผงไคโตซานที่ใช้ในการสังเคราะห์และอนุภาคตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง CS-3 มีพีคการสั่นของพันธะที่ความยาวคลื่น 837.09 และ 587.04 cm^{-1} และตัวอย่าง CS-5 ที่ความยาวคลื่น 1066.77 และ 587.06 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของพันธะ Cu—O [31], [32] และ ตัวอย่าง CS-1 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นอนุภาคคอปเปอร์ (Cu^0) ไม่ปรากฏพีคดังกล่าว ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนหน้านี้ ยิ่งไปกว่านั้น ยังพบการสั่นของพันธะที่ช่วงความยาวคลื่น 2487 ถึง 2846 cm^{-1} และ 1454 ถึง 1489 cm^{-1} ที่เป็นช่วงการสั่นของพันธะ C—H และมีพีคปรากฏที่ช่วงความยาวคลื่น 1028 ถึง 1071 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะ —C—O [26], [33] พีคการสั่นของพันธะในช่วงคลื่นข้างต้นแสดงให้เห็นว่าไคโตซานมีปฏิสัมพันธ์กับอนุภาคคอปเปอร์ โดยการเกิด Chelation ระหว่างหมู่ฟังก์ชันของไคโตซานกับคอป-

เปอร์ไอออน เป็นการยืนยันว่าไคโตซานมีส่วนช่วยในการเป็น Capping หรือ Stabilizing agent ให้กับอนุภาคคอปเปอร์ทำให้เกิดอนุภาคอย่างเสถียร



รูปที่ 4. 9 ก) สเปกตรภาพูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด ของอนุภาคคอปเปอร์ ตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 และ ข) ภาพขยายของ FTIR spectra ในช่วง Wavelength 3100 – 700 cm^{-1}

สมบัติเชิงแสงเป็นอีกสมบัติที่มีความสำคัญต่ออนุภาคคอปเปอร์ เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์นิยมใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) หรือการใช้งานที่กระตุ้นด้วยแสง จากผลสเปกตรัม UV-Vis DRS ที่แสดงในรูปที่ 4.10 (ก) ค่าดูดกลืนแสงที่มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 300 527 และ 540 นาโนเมตร สำหรับตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 [34] ขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ช่วง 600, 636, และ 639 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นช่วง Transition ของสมบัติสารกึ่งตัวนำ เมื่ออนุภาคอยู่ในช่วงแสงตั้งแต่ Transition state เป็นต้นไป จะมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนและให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงาน Band gap energy (E_g) ได้ คือ E_g ของตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5 มีค่าอยู่ที่ 2.01 1.85 และ 2.01 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ข) ถึงแม้ว่าตัวอย่าง CS-3 และ CS-5 จะมีโครงสร้างผลึก Cu_2O เหมือนกัน แต่ ตัวอย่าง CS-3 มีค่า E_g ต่ำกว่าตัวอย่าง CS-5 เพราะรูปร่างของอนุภาคสามารถส่งผลต่อค่า E_g ได้ เพราะมีหน้าระนาบผลึกที่ต่างกักันทำให้ช่วงแสงของ Transition state มีค่าต่างกัน [20] โดยอนุภาคที่มีลักษณะเป็นลูกบาศก์ (Cubic-like) อย่าง CS-5 จะมีค่า E_g ที่มากกว่าอนุภาคที่เป็นรูปร่างทรงหลายหน้า (Polyhedral) อย่าง CS-3 สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [32]

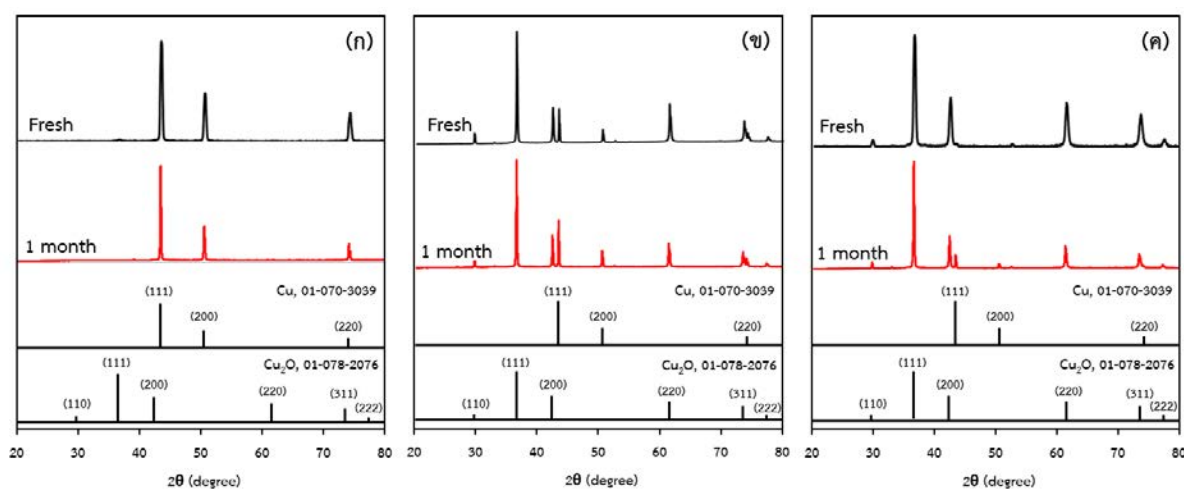


รูปที่ 4.10 (ก) สเปกตรัม UV-Vis DRS ของอนุภาคคอปเปอร์ (ข) Tauc plot หาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ของตัวอย่าง CS-1 CS-3 และ CS-5

4.4 การทดสอบความเสถียรของอนุภาค

โดยทั่วไปแล้วอนุภาคคอปเปอร์จะเกิดการออกซิเดชันที่ผิวได้ง่าย เนื่องจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ และการออกซิเดชันดังกล่าวจะส่งผลต่อเสถียรภาพและโครงสร้างผลึก เนื่องจากการออกซิเดชันสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนจากเฟส Cu ไปเป็น CuO หรือ Cu_2O ส่งผลให้สมบัติของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไปตามโครงสร้างผลึก ทางผู้วิจัยเล็งเห็นความสำคัญในข้อนี้ จึงทำการ

ทดสอบความเสถียรต่อการออกซิเดชันโดยการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD pattern) รูปที่ 4.11 โดยเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกของอนุภาคหลังจากการสังเคราะห์ (Fresh) และหลังเก็บไว้เป็นเวลาหนึ่งเดือน (1 month) พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั้งสามตัวอย่างไม่เปลี่ยนแปลง คือ CS-1 มีโครงสร้างของผลึก Cu^0 ตัวอย่าง CS-3 เป็นผลึกผสมของ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^0$ และ CS-5 เป็นผลึก Cu_2O ถึงแม้ว่าตัวอย่าง CS-3 และ CS-5 มีพีคเลี้ยวเบนของผลึกของ Cu^0 ที่ 2θ ประมาณ 43° ซึ่งอาจเกิดจากความผิดพลาดในเตรียมตัวอย่าง ทั้งนี้พบว่าไคโตซานและแอสคอร์บิกที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค ช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวอนุภาคและทำให้อนุภาคมีความเสถียรในแง่โครงสร้างเชิงผลึก [14], [22], [24] ซึ่งจะส่งผลดีในแง่การใช้งาน



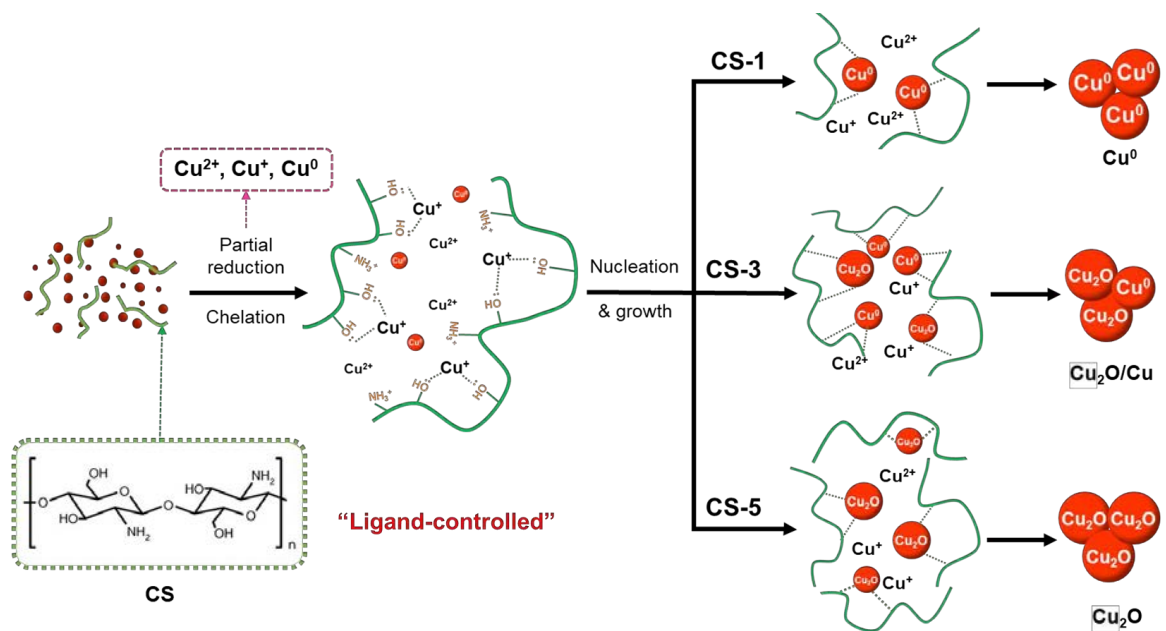
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1, (ข) CS-3, และ (ค) CS-5 ที่ได้หลังการสังเคราะห์ (Fresh) และหลังเก็บไว้เป็นเวลาหนึ่งเดือน (1 month)

4.5 กลไกการเกิดอนุภาค

การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยวิธีทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ โดยใช้ไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกเป็นสารคงความเสถียรและตัวรีดิวซ์ จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่ากรดแอสคอร์บิกมีผลต่อขนาดของอนุภาค เมื่อเพิ่มความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกพบว่าขนาดอนุภาคลดลง ส่วนไคโตซาน จะส่งผลต่อโครงสร้างสัณฐานของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ รูปร่างอนุภาคเปลี่ยนจากรูปทรงที่ไม่สม่ำเสมอเป็นทรงหลายด้าน (Polyhedral) เป็นรูปร่างคล้ายลูกบาศก์ (Cubic) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นไคโตซานจาก 1 3 และ 5%w/v นอกจากนี้ไคโตซานยังส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์อย่างชัดเจน จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD pattern) พบว่าโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจาก Cu^0 เป็น Cu_2O เมื่อความเข้มข้นไคโตซานในระบบเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ทางผู้วิจัยจึง

เห็นความสำคัญบทบาทโคโตซานที่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ โดยปกติแล้วการเกิดอนุภาคคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) จะต้องใช้รีดิวซิงค์เอเจนต์ที่ความฤทธิ์รุนแรงและมักทำปฏิกิริยาในสภาวะที่เป็นเบส เพื่อให้มีสภาวะการทำปฏิกิริยาที่เอื้อต่อการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและเกิดเป็นอนุภาค Cu_2O มีงานวิจัยที่สังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และควบคุมโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ด้วยการปรับปริมาณความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) [35], [36] พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NH_4OH โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจาก Cu^0 เป็น Cu_2O เป็นผลอันเนื่องมาจาก NH_4OH แยกตัวให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่สภาวะความเข้มข้น OH^- ต่ำ โปรตรอน (H^+) ในระบบจะมีบทบาทเอื้อให้เกิดการรีดักชันและการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึก Cu^0 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NH_4OH จะช่วยเพิ่มความเข้มข้นของ (OH^-) ในระบบมากยิ่งขึ้น และช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึก Cu_2O เพราะมีออกซิเจนจาก OH^- ในการจัดเรียงตัวเป็น Cu_2O มีงานวิจัยพบว่าเมื่อเพิ่ม NaOH จะช่วยให้เกิดโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) แต่เนื่องจากในระบบการสังเคราะห์ของผู้วิจัยมีกรดแอสคอร์บิกและโคโตซานที่ละลายในกรดอะซิติกอยู่ในปฏิกิริยา ซึ่งไม่เอื้อให้เกิดโครงสร้างผลึกคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) [18], [36] หรือจะกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าสภาวะความเป็นกรด-เบสส่งผลต่อโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ แต่ในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อความเข้มข้นโคโตซานเพิ่มขึ้น ค่า pH ของระบบอยู่ที่ 4 - 5 สำหรับก่อนการทำปฏิกิริยาและมีค่า pH ที่ 3 - 4 หลังทำปฏิกิริยา ซึ่งมีความเป็นกรดเบสไม่ได้แตกต่างกันมาก และยังเกิดผลึก Cu_2O ในสภาวะกรดอ่อน ซึ่งมีความแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้า เหตุผลของที่โคโตซานส่งผลต่อโครงสร้างผลึกคอปเปอร์ อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากโคโตซานมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์หน่วยซ้ำกัน และเต็มไปด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) และเอมีน ($-\text{NH}_2$) ซึ่งชอบที่จะจับตัวกับไอออนของโลหะ [22] ผู้วิจัยจึงเสนอกกลไกการเกิดอนุภาคในระบบการสังเคราะห์นี้ตั้งแผนผังรูปที่ 4.12 เริ่มจากสารตั้งต้น คือ คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งประกอบไปด้วยคอปเปอร์ไอออน (Cu^{2+}) ถูกรีดักชันด้วยกรดแอสคอร์บิกและโคโตซานไปเป็นคอปเปอร์ไอออนอื่นๆ ซึ่งสภาวะในการทำปฏิกิริยามีค่า pH ต่ำกว่าค่า pKa ของโคโตซาน ซึ่งจะให้โปรตอนในรูปแบบ ($-\text{NH}_3^+$) ทำให้คอปเปอร์ไอออนจะเข้าไปสร้าง complex จับกับออกซิเจนจาก ($-\text{OH}$) มีบทบาทมากกว่า หมู่ ($-\text{NH}_2$) เมื่อความเข้มข้นของโคโตซานเพิ่มมากขึ้น ทำให้ในระบบเกิด complex ระหว่างคอปเปอร์ไอออนและโคโตซานได้มาก ซึ่ง complex เหล่านี้จะเข้าไปขัดขวางการสัมผัสระหว่างคอปเปอร์ไอออนกับกรดแอสคอร์บิก จึงไปลดความสามารถในการรีดักชัน และอัตราการรีดักชันของคอปเปอร์ไอออนต่ำลง การทำปฏิกิริยาในเครื่องหนึ่งแรงดันไอน้ำ ที่มีอุณหภูมิสูง และมีแรงดัน ในสภาวะนี้ส่งผลให้อิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยวของออกซิเจนจาก ($-\text{OH}$) เข้าไปจับกับคอปเปอร์ไอออน Cu^+ และเกิดการจัดเรียงตัวผลึกเป็น Cu_2O และในสภาวะที่โคโตซานความเข้มข้นต่ำ ลิแกนด์ของโคโตซานไม่ได้เข้าไปสร้าง complex ที่มากพอ กรดแอสคอร์บิกสามารถเข้าไปรีดิวซ์คอปเปอร์ไอออนได้จนหมด จนเกิดเป็นผลึก Cu^0 นอกจากนี้โคโตซานยังไปช่วยให้อนุภาคคอปเปอร์มีความเสถียรซึ่งเห็นได้จากผล FTIR ที่พบพันธะของโคโตซานที่ผิว

อนุภาคคอปเปอร์ กล่าวคือ การสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์เพื่อให้ได้โครงสร้างผลึก Cu_2O จะต้องทำปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไคโตซาน หรือ $(-\text{OH})$ มากเพียงพอ เพื่อให้ไคโตซานจับกับคอปเปอร์ไอออนและทำหน้าที่ให้ความเสถียรแก่อนุภาค ป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวให้คงความเป็นโครงสร้างผลึกเดิมได้ จะเห็นได้ว่าไคโตซานมีบทบาทหน้าที่ที่สำคัญหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็นการควบคุมรูปร่างอนุภาค โครงสร้างเชิงผลึก และการเป็น Stabilizing agent เพิ่มความเสถียรให้กับอนุภาค ทำให้วิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำเป็นอีกหนึ่งวิธีการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ที่น่าสนใจ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สารเคมีที่ใช้มาจากธรรมชาติ และสามารถสังเคราะห์อนุภาคได้ในจำนวนมากได้ (Large-Scale)

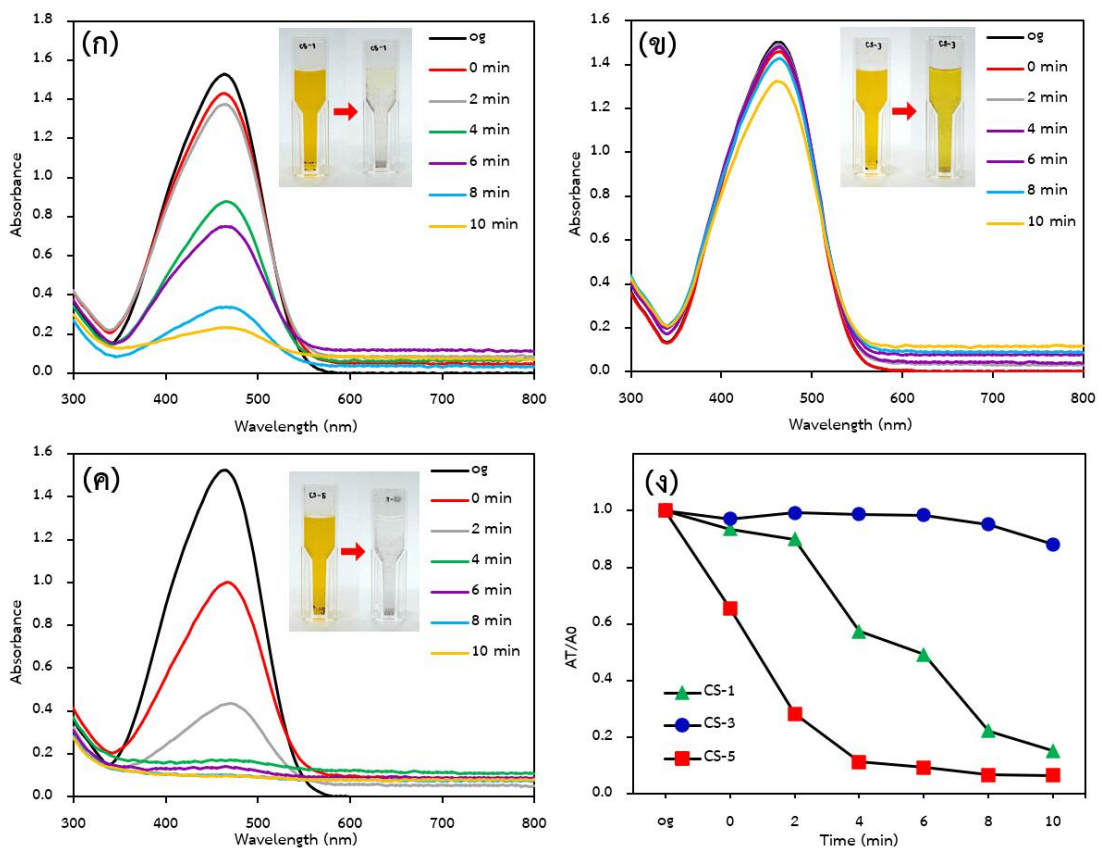


รูปที่ 4.12 กลไกการเกิดอนุภาคคอปเปอร์ (Cu^0) และคิวปริสออกไซด์ (Cu_2O) ด้วยไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกโดยวิธีการสังเคราะห์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave)

4.6 ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบรีดักชัน (Reduction catalytic activity)

อนุภาคคอปเปอร์และคิวปริสออกไซด์นิยมนำมาใช้ในการทดสอบความสามารถการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [20] ในการทดลองนี้ทำการศึกษา Reduction catalytic activity ของอนุภาคโดยใช้ MO เป็นตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ต้องการสลาย โดยทำการผสมอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายตัวอย่างที่มี NaBH_4 เป็นตัวรีดักชัน แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสงของ MO ที่ 465 นาโนเมตร ที่เวลาต่างๆ พบว่าในตัวอย่าง CS-1 ค่าการดูดกลืนของสารละลาย MO มีค่าต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไปแสดงถึงการสลายของ MO และพบว่าเมื่อผ่านไป 10 นาที มี MO เหลือ 15.24% ขณะที่ตัวอย่าง CS-3 ที่มี

โครงสร้างผลึกผสมของ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเม็ดสีได้เพียงเล็กน้อย โดย MO คงเหลือในสารละลายถึง 84.76% ส่วนตัวอย่าง CS-5 พบว่าค่าดูดกลืนแสงของสารละลายเม็ดสีลดลงทันทีที่เติม NaBH_4 แสดงให้เห็นความสามารถในการย่อยสลายอย่างรวดเร็ว เมื่อผ่านไป 10 นาที คงเหลือปริมาณสารละลาย MO เพียง 6.51% ซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพสูง จากผลข้างต้นถึงแม้ว่าตัวอย่างอนุภาค CS-3 และ CS-5 จะมีโครงสร้างผลึกที่เป็นคิวปริ์ออกไซด์ (Cu_2O) เหมือนกัน แต่ความสามารถในการย่อยสลายเม็ดสีนั้นแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เป็นผลอันเนื่องมาจากโครงสร้างสัณฐานหรือรูปร่างของอนุภาคที่แตกต่าง ตัวอย่างอนุภาค CS-5 มีรูปร่างแบบลูกบาศก์ มีประสิทธิภาพการย่อยสลายเม็ดสี MO ได้ดีกว่า อนุภาค CS-3 (Polyhedral) เป็นเพราะอนุภาค CS-5 มีรูปทรงลูกบาศก์ที่มีหน้าผลึกด้าน [111] และ [100] ที่ส่งผลต่อความสามารถในการย่อยสลายเม็ดสีที่มากกว่ารูปร่าง Polyhedral ทำให้อนุภาค CS-5 ประสิทธิภาพการย่อยสลายเม็ดสีที่ดีกว่า [17], [37] เช่นเดียวกันกับอนุภาค CS-1 ที่ถึงแม้จะมีโครงสร้างผลึกแตกต่างจาก CS-5 แต่ยังสามารถย่อยสลายเม็ดสีได้ เป็นเพราะอนุภาคมีหน้าผลึก [111] และ [100] ที่สามารถย่อยสลายเม็ดสีได้ แต่สาเหตุที่อนุภาค CS-5 มีประสิทธิภาพที่มากกว่านั้น อาจเป็นเพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า CS-3 ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากกว่าจึงย่อยสลายได้ดีกว่า สรุปได้ว่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายเม็ดสี MO ของอนุภาค CS-5 > CS-1 > CS-3 ประสิทธิภาพการสลายอยู่ที่ 93.48% 84.76% และ 11.91% ตามลำดับ



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงการย่อยสลายของ MO ด้วย NaBH_4 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอนุภาคคอปเปอร์ (ก) CS-1 (ข) CS-3 (ค) CS-5 และ (ง) กราฟแสดงปริมาณคงเหลือของ MO ที่ช่วงเวลาต่างๆ

บทที่ 5

กาสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยสามารถสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์และคอมพอสิตโดยใช้สารเคมีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอย่างไคโตซานและกรดแอสคอร์บิก ด้วยการทำปฏิกิริยาในเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method) ผลการศึกษาพบว่ากรดแอสคอร์บิกมีผลต่อขนาดอนุภาค เมื่อเพิ่มปริมาณกรดแอสคอร์บิกจะทำให้อนุภาคมีขนาดลดลง ขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้อยู่ในช่วง 2.2 – 8.1 ไมครอน ผลการศึกษายังช่วยยืนยันบทบาทของไคโตซานซึ่งส่งผลต่อรูปร่าง จากรูปร่างไม่สม่ำเสมอ เป็นทรงหลายด้าน (Polyhedral) และทรงคล้ายลูกบาศก์ (Cubic-like) รวมถึงส่งผลต่อโครงสร้างเชิงผลึกของอนุภาค เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไคโตซานในระบบโครงสร้างเชิงผลึก จะถูกพัฒนาจากโลหะคอปเปอร์ (Cu^0) เป็นคิวปริสออกไซด์ (Cu_2O) นอกจากนี้ไคโตซานยังทำหน้าที่เสมือน Capping agent ที่ผิวอนุภาคให้อนุภาคมีความเสถียร เมื่อศึกษาเสถียรภาพของอนุภาคเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน พบว่าไคโตซานและกรดแอสคอร์บิกช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวอนุภาค ทำให้อนุภาคมีความเสถียรในแง่โครงสร้างเชิงผลึก ถึงแม้จะเก็บไว้นานกว่า 1 เดือน ผลการศึกษาความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic activity) พบว่าอนุภาคมีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสลายเม็ดสี MO โดยความสามารถการสลายเม็ดสีของอนุภาค CS-5 > CS-1 > CS-3 และประสิทธิภาพการสลายอยู่ที่ 93.48% 84.76% และ 11.91% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาปัจจัยการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method) อย่างอุณหภูมิ แรงดัน และเวลา
2. ศึกษาวิธีการลดขนาดอนุภาคให้มีขนาดเล็กลง เนื่องจากขนาดไมครอนอาจจำกัดการนำไปประยุกต์เชิงการแพทย์
3. ในการศึกษาความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควรพัฒนาอนุภาคให้อยู่ในรูปแบบที่สามารถใช้งานง่ายและสะดวกมากยิ่งขึ้น เช่น ผสมลงในฟิล์ม

บรรณานุกรม

- [1] Phagare, M., “Copper Powder Market Report 2024 (Global Edition)” [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก <https://www.cognitivemarketresearch.com/copper-powder-market-report>. 2024
- [2] Gawande, M.B., Goswami, A., Felpin, F., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., and Varma, R.S., 2016 “Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis.” **Chemical reviews**. *116(6)* : 3722-811.
- [3] Din, M. I., and Rehan, R., 2016. “Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles.” **Analytical Letters**. *50(1)* : 50–62.
- [4] Bhagat, M., Anand, R., Sharma, P., Rajput, P., Sharma, N., and Singh, K., 2021. “Review—Multifunctional Copper Nanoparticles: Synthesis and Applications.” **ECS Journal of Solid State Science and Technology**. *10*.
- [5] Su, Q., Zuo, C., Liu, M., and Tai, X., 2023 “A Review on Cu₂O-Based Composites in Photocatalysis: Synthesis, Modification, and Applications.” **Molecules**. *28* : 5576
- [6] Koiki, B.A., and Arotiba, O.A., 2020. “Cu₂O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review.” **RSC Advances**. *10* : 36514 - 36525.
- [7] Zhang, Y., Liu, M., Chen, J., Fang, S., and Zhou, P.P., 2021. “Recent advances in Cu₂O-based composites for photocatalysis: a review.” **Dalton transactions**.
- [8] Sun, S., Zhang, X., Yang, Q., Liang, S., Zhang, X., and Yang, Z., 2018. “Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications.” **Progress in Materials Science**.
- [9] Ke, X., Xie, B., Zhang, J., Wang, J., Li, W., Ban, L., Hu, Q., He, H., Wang, L., and Wang, Z., 2024. “Study on the preparation of ascorbic acid reduced ultrafine copper powders in the presence of different protectants and the properties of copper powders based on methionine protection.” **Nanoscale Advances**. *6*:1135 - 1144.
- [10] Tang, L., Zhu, L., Tang, F., Yao, C., Wang, J., and Li, L., 2018. “Mild Synthesis of Copper Nanoparticles with Enhanced Oxidative Stability and Their

- Application in Antibacterial Films.” **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids.** 34(48) : 14570-14576.
- [11] Díaz-Visurraga, J., Daza, C., Pozo, C.A., Becerra, A., Von Plessing, C., and García, A., 2012. “Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy.” **International Journal of Nanomedicine.** 7 : 3597 - 3612.
- [12] Wongpreecha, J., Polpanich, D., Suteewong, T., Kaewsaneha, C., and Tangboriboonrat, P., 2018. “One-pot, large-scale green synthesis of silver nanoparticles-chitosan with enhanced antibacterial activity and low cytotoxicity.” **Carbohydrate polymers.** 199 : 641-648.
- [13] Usman, M.S., Ibrahim, N.A., Shamel, K., Zainuddin, N., and Yunus, W.M.Z.W., 2012. “Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods.” **Molecules.** 17 : 14928-14936.
- [14] Xiong, J., Wang, Y., Xue, Q., and Wu, X., 2011. “Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid.” **Green Chem.** 13 : 900-904.
- [15] Zain, N. M., Stapley, A. G., and Shama, G., 2014. “Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications.” **Carbohydrate polymers.** 112 : 195–202.
- [16] Chen, K. and Xue, D. 2014. “Reaction Route to the Crystallization of Copper Oxides.” **Applied Science and Convergence Technology.** 23 : 14-26.
- [17] Su, Y., Li, H., Ma, H., Robertson, J., and Nathan, A., 2017. “Controlling Surface Termination and Facet Orientation in Cu₂O Nanoparticles for High Photocatalytic Activity: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study.” **ACS applied materials & interfaces.** 9(9) : 8100-8106 .
- [18] Vivas, L., Chi Durán, I., Enriquez, J., Barraza, N., Singh, D., 2019. “Ascorbic acid based controlled growth of various Cu and Cu₂O nanostructures.” **Materials Research Express.** 6.
- [19] Huang, W., Lyu, L. Yang, Y., and Huang, M.H., 2012. “Synthesis of Cu₂O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity.” **Journal of the American Chemical Society.** 134(2) : 1261-7.

- [20] Abhaya, K. M., and Debabrata, P., 2016. "Morphology Controlled Solution-Based Synthesis of Cu₂O Crystals for the Facets-Dependent Catalytic Reduction of Highly Toxic Aqueous Cr(VI)." **Crystal Growth & Design**. 16(7) : 3688-3698.
- [21] Phan, T. T. V., Phan, D. T., Cao, X. T., Huynh, T. C., and Oh, J., 2021. "Roles of Chitosan in Green Synthesis of Metal Nanoparticles for Biomedical Applications." **Nanomaterials**. 11(2) : 273.
- [22] Mekahliaa, S., and Bouzidb, B. 2009. "Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent : synthesis, characterization and coordinating bond-activity correlation study."
- [23] Wu, S. 2007. "Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC." **Materials Letters**. 61 : 1125-1129.
- [24] Tokarek, K., Hueso, J.L., Kustrowski, P., Stochel, G., and Kyzioł, A., 2013. "Green Synthesis of Chitosan-Stabilized Copper Nanoparticles." **European Journal of Inorganic Chemistry**. 4940-4947.
- [25] Xu, X., Jia, K., Chen, S., Lang, D., Yang, C., Wang, L., Wu, R., Wang, W., and Wang, J. 2021. "Ultra-fast degradation of phenolics and dyes by Cu₂O/Cu catalysts: Synthesis and degradation kinetics." **Journal of environmental chemical engineering**. 105505.
- [26] Usman, M.S., Ibrahim, N.A., Shamel, K., Zainuddin, N., and Yunus, W.M.Z.W. 2012. "Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods." **Molecules**. 17 : 14928-14936.
- [27] Yokoyama, S., Motomiya, K., Takahashia, h., and Tohji, K., 2016 "Green synthesis of Cu micro/nanoparticles for low-resistivity Cu thin films using ascorbic acid in aqueous solution" *J. Mater. Chem. C*, 4 : 7494-7500
- [28] Jain, S., Jain, A.B., and Devra, V. 2017. "Copper nanoparticles catalyzed oxidation of threonine by peroxomonosulfate." **Journal of Saudi Chemical Society**. 21 : 803-810.
- [29] Mott, D., Galkowski, J. Wang, L., Luo, J., and Zhong, C., 2007. "Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles." **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**. 23 : 5740.

- [30] Teo, J.J., Chang, Y., and Zeng, H.C., 2006. "Fabrications of hollow nanocubes of Cu_2O and Cu via reductive self-assembly of CuO nanocrystals." **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**. 22(17) : 7369-77.
- [31] Xia, Y., He, Z., Su, J., 2019. "Construction of novel $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PbBiO}_2\text{Br}$ composites with enhanced photocatalytic activity." **J Mater Sci: Mater Electron**. 30 : 9843–9854.
- [32] Ho, W.C.J. Tay, Q. Qi, H. Huang, Z. Li, J. and Chen, Z. 2017. "Photocatalytic and Adsorption Performances of Faceted Cuprous Oxide (Cu_2O) Particles for the Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Media." **Molecules**. 22 : 677.
- [33] Sathiyabama, M., Boomija, R.V., and Muthukumar, S. 2027. "Green synthesis of chitosan nanoparticles using tea extract and its antimicrobial activity against economically important phytopathogens of rice." **Sci Rep**. 14 : 7381.
- [34] Li, R., Yan, X., Yu, L., Zhang, Z., Tang, Q., and Pan, Y., 2013. "The morphology dependence of cuprous oxide and its photocatalytic properties." **CrystEngComm**. 15 : 10049.
- [35] Chaurasiya, S., Udaya Bhanu, J. and Thangadurai, P. 2018. "Precursor Dependent Structural Phase Evolution in Hydrothermally Prepared Cu_2O Octahedrons and Cu Micro-Flakes and Their Structural and Optical Properties." **Trans Indian Inst Met**. 71 : 1185–1191.
- [36] Prado-Chay, D.A., Cortés-Jácome, M.A., and Angeles-Chávez, C. 2020. "Synthesis and Photocatalytic Activity of Cu_2O Microspheres upon Methyl Orange Degradation." **Top Catal** 63 : 586–600
- [37] Yang, J., Wan, X., Tie, S., Lan, S., and Gao, X. 2020. "Crystal-facet-controllable synthesis of Cu_2O micron crystals by one-step, surfactant- and capping agent-free method and the formation mechanism." **Solid State Sciences**. 104 : 106203

ภาคผนวก ก
สารเคมี และเครื่องมือ

ก.1 สารเคมี

ตารางที่ ก.1 รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

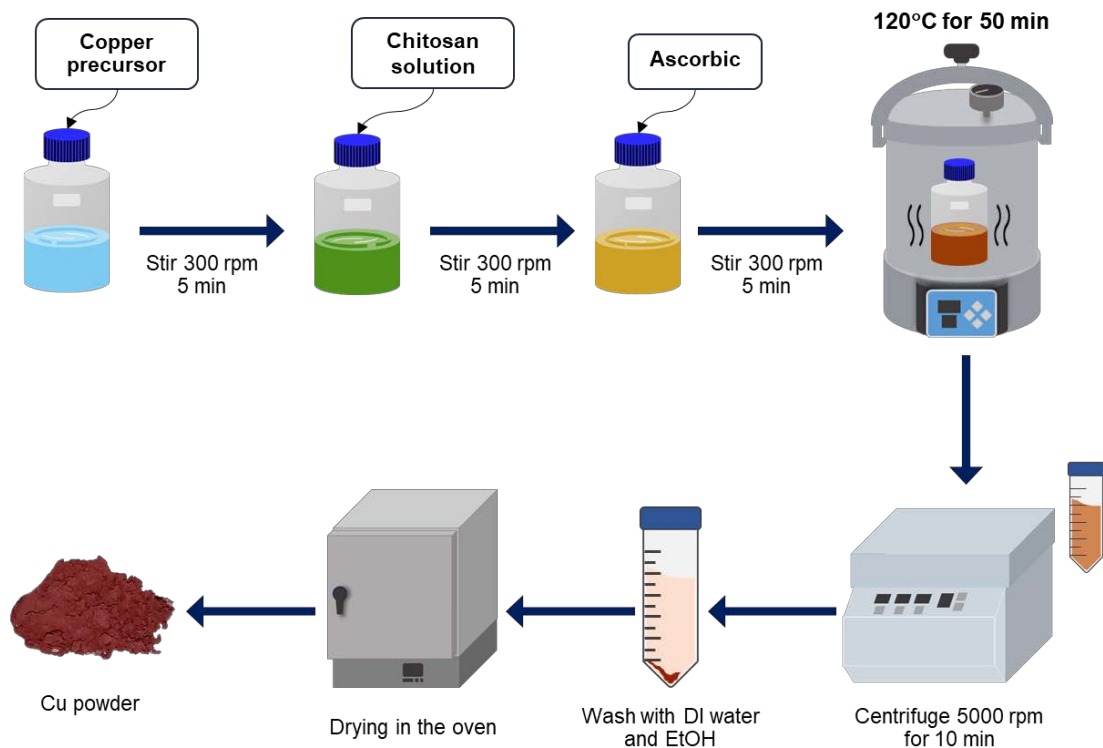
สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Copper(II) Nitrate Trihydrate; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	99.5%, AR	QReC
ไคโตซาน (Chitosan, 25000 Da)	100%, 25000 Da, commercial grade	Marine BioResources
กรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid)	99%, AR	Sigma-Aldrich
กรดอะซิติก (Glacial acetic acid)	AR	RCI Labscan TM
เอทานอล (Ethanol)	99%, AR	RCI Labscan TM
เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange)	95%	Loba Chemie
โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium Borohydride; NaBH_4)	98%, AR	Sigma-Aldrich

ตารางที่ ก.2 รายละเอียดเครื่องมือวิเคราะห์

เครื่องมือวิเคราะห์	รุ่น	ยี่ห้อ
Scanning electron microscope (SEM)	Apreo S	Thermoscientific TM
X-Ray diffractometer (XRD)	SmartLab	Rigaku
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	Spectrum Two FT-IR Spectrometer	PerkinElmer Scientific
UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)	ISR-2600Plus for UV-2600	Shimadzu
UV-Vis spectroscopy	Evolution 201	Thermoscientific TM

ภาคผนวก ข
ข้อมูลการทดลอง

ข.1 แผนภาพวิธีการทดลอง



รูปที่ ข.1 แผนผังการสังเคราะห์เคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ด้วยเครื่องนึ่งแรงดันไอน้ำ (Autoclave-assisted method)

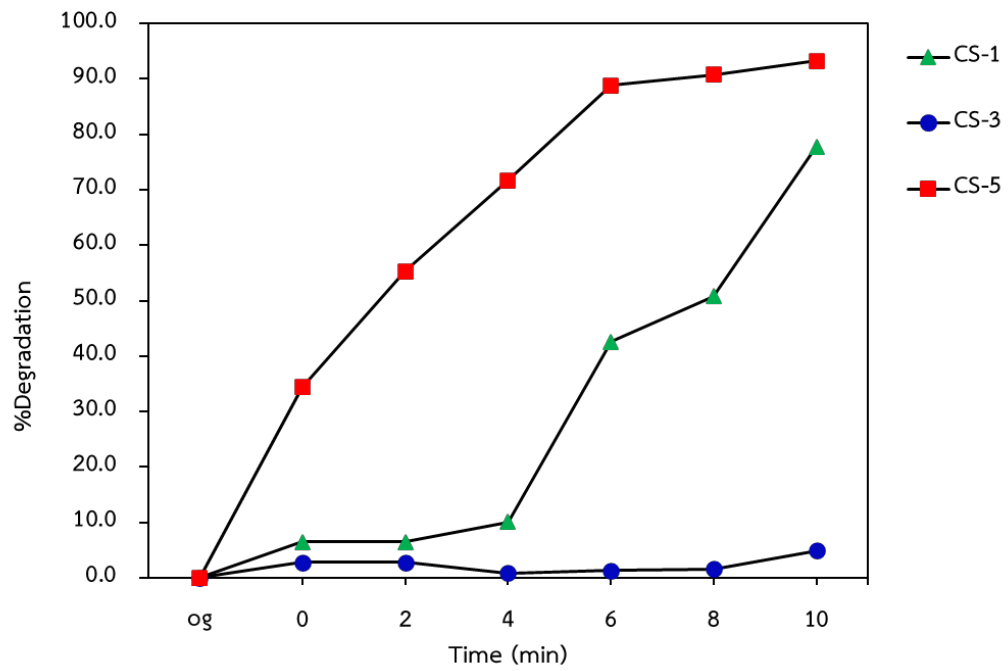
ข.2 ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 รายละเอียดปริมาณสารเคมีที่ใช้สังเคราะห์

Sample (CS:AC)	Cu precursor (mL)	CS-1% (mL)	CS-3% (mL)	CS-5% (mL)	AC-2% (mL)	AC-5% (mL)	AC-7.5% (mL)	DI water (mL)
0:2	100	-	-	-	10	-	-	100
0:5	100	-	-	-	-	10	-	100
0:7.5	100	-	-	-	-	-	10	100
1:0	100	100	-	-	-	-	-	10
1:2	100	100	-	-	10	-	-	-
1:5	100	100	-	-	-	10	-	-
1:7.5	100	100	-	-	-	-	10	-
3:0	100	-	100	-	-	-	-	10
3:2	100	-	100	-	10	-	-	-
3:5	100	-	100	-	-	10	-	-
3:7.5	100	-	100	-	-	-	10	-
5:0	100	-	-	100	-	-	-	10
5:2	100	-	-	100	10	-	-	-
5:5	100	-	-	100	-	10	-	-
5:7.5	100	-	-	100	-	-	10	-

ตารางที่ ข.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่สังเคราะห์

Sample (CS:AC)	Average particle size (μm)
0:0	8.793 ± 2.274
0:5	6.504 ± 2.033
0:7.5	4.954 ± 1.853
1:0	6.375 ± 4.928
1:2	5.038 ± 1.072
1:5	4.015 ± 0.816
1:7.5	3.208 ± 0.632
3:0	8.510 ± 3.241
3:2	5.870 ± 1.195
3:5	4.509 ± 0.770
3:7.5	3.420 ± 0.479
5:0	3.570 ± 1.601
5:2	8.138 ± 1.187
5:5	5.138 ± 1.051
5:7.5	2.219 ± 0.678



รูปที่ ข.2 เปร็เซ็เนการสลายสีย้อม MO ที่เวลาต่าง ๆ หลังทำปฏิกิริยารีดักชันด้วย NaBH_4 มีอนุภาคคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็ตัวเร่งปฏิกิริยา

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาว สิตราทิพย์ บุญเรือง
วัน เดือน ปีเกิด 16 มิถุนายน 2543 ที่จังหวัดพิษณุโลก
ที่อยู่ บ้านเลขที่ 19 หมู่ 3 ตำบลหนองแม่นา อำเภอเขาค้อ จังหวัดเพชรบูรณ์
รหัสไปรษณีย์ 67270

ประวัติการศึกษา:

2554 โรงเรียนเซนต์โยเซฟศรีเพชรบูรณ์
2561 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย:

2564 ฝึกงานที่บริษัทไทยไอโซวอลล์ ในส่วนของ Production เรียนรู้กระบวนการ และหน่วยปฏิบัติงานในกระบวนการทั้งหมด

2565 เป็นผู้จับทุนอุดหนุนการศึกษาจากสำนักงานบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบัง (KRIS) วิจัยในหัวข้อเรื่อง “การพัฒนาอนุภาคคอปเปอร์และคคอมพอสิตด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม” สัญญาทุนเลขที่ KREF016603

2565 เป็นผู้ช่วยนักวิจัยภายใต้โครงการวัสดุคอมพอสิตที่ออกแบบอย่างมีหลักการเพื่อใช้ประโยชน์จากอนุภาคนาโนของยางธรรมชาติฯ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

2567 เข้าร่วมการนำเสนอและตีพิมพ์ผลงานวิจัยภายใต้หัวข้อเรื่อง “Facile Synthesis of Copper-based Particles and Characterization” ในงานประชุมวิชาการ ครั้งที่ 19 Siam Physics Congress (SPC 2024)