

**บทความวิจัย (Research Article)****การสังเคราะห์วัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำโนสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์**สกูลรัตน์ เรือนมูล<sup>1</sup>, Thearum Rin<sup>1</sup>, วรัญญา ทองอินทร์<sup>1</sup>, บุญยกกร สอนขยัน<sup>1</sup> และ วิศณุสรณ์ ชาติอารยะวดี<sup>1\*</sup>**Fabrication of graphene-gold nanoparticles hybrid materials as active catalysts for the degradation of formaldehyde**Sakoolrud Raunmoon<sup>1</sup>, Thearum Rin<sup>1</sup>, Waranya Tongin<sup>1</sup>, Boonyakorn Sonkhayan<sup>1</sup> and Widsanusan Chartarrayawadee<sup>1\*</sup><sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Phayao, Phayao, 56000

\* Corresponding author : widsanusan.ch@up.ac.th

**Health Science, Science and Technology Reviews.** 2023;16(2):80-94.

Received: 7 October 2022; Revised: 29 March 2023; Accepted: 27 July 2023

**บทคัดย่อ**

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำโนด้วยกระบวนการอย่างง่ายโดยใช้แกรฟีนออกไซด์มาคอมโพสิตร่วมกับอนุภาคทองคำโนที่ความเข้มข้น 1, 4, 8, 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คอมโพสิตที่ได้ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่พีเอชต่างๆ จะถูกนำไปทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ด้วยเทคนิค ยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี จากผลการทดลองพบว่าวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำโนที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำโน 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอช 10 ให้ค่าการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ได้สูงถึงร้อยละ 36 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคทองคำโนเป็น 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ก็เกิดเพิ่มมากขึ้นกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ วัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำโนที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้จึงมีศักยภาพต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในสารละลายหรือของเหลวต่างๆ ได้

**คำสำคัญ :** วัสดุผสม, แกรฟีน, อนุภาคทองคำโน, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ฟอร์มัลดีไฮด์<sup>1</sup> สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพะเยา จังหวัดพะเยา 56000

## Abstract

This research studies the fabrication of graphene / gold nanoparticles (AuNPs) hybrid materials by a facile method. To incorporate AuNPs on to graphene, graphene colloidal solution and gold chloride tetrahydrate with various concentration of 1, 4, 8, 40 and 80 weight percent were mixed and stirred overnight at ambient temperature for 24 hours and further reduced with Sodium borohydride. To study the catalytic activity of graphene / AuNPs hybrid materials, the obtained products were subjected to test for the formaldehyde degradation using UV- visible spectroscopy. The study illustrates that graphene / AuNPs hybrid material (8 wt% AuNPs) at pH 10 shows catalytic activities for formaldehyde degradation around 36 percent while the catalytic activities of graphene / AuNPs hybrid materials with 40 and 80 wt% of AuNPs reach more than 80 percent. The obtained products of graphene / AuNPs hybrid materials could be applied as catalyst for the degradation of Formaldehyde in solutions / fluids.

**Keyword:** Hybrid materials, Graphene, Gold nanoparticle, Catalyst, Formaldehyde

## ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ฟอร์มาลดีไฮด์ (Formaldehyde) หรือฟอร์มาลิน (Formalin) เป็นสารเคมีที่มีพิษ มีลักษณะใส มีกลิ่นฉุน ก่อให้เกิดการระคายเคือง ไอ เจ็บคอ แสบจมูก แน่นหน้าอก หากได้รับเป็นจำนวนมากและต่อเนื่องกันเป็นเวลานานอาจทำให้เสียชีวิตได้ ฟอร์มาลดีไฮด์มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในทางการแพทย์เพื่อรักษาสุขภาพศพ ฆ่าเชื้อโรค ในทางอุตสาหกรรม ฟอร์มาลดีไฮด์ถูกนำไปใช้ในการผลิต โฟม เรซิน และพลาสติก อย่างไรก็ตามการใช้ฟอร์มาลดีไฮด์ก่อให้เกิดมลพิษเจือปนอยู่ในสิ่งแวดล้อมทั้งในอากาศและแหล่งน้ำธรรมชาติซึ่งส่งผลกระทบต่อมนุษย์จึงต้องมีการกำจัดของเสียที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อมก่อนปล่อยออกสู่ธรรมชาติ ฟอร์มาลดีไฮด์มีการสลายตัวตามธรรมชาติที่ช้ามากจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งการสลายตัว จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการใช้อนุภาคทองคำนาโนเพื่อช่วยในการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์เนื่องจากอนุภาคทองคำนาโนมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี [1, 2] ในงานวิจัยนี้จึงทำการเลือกอนุภาคทองคำนาโนมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเพิ่มอัตราเร็วในการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ นอกจากนั้นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคทองคำนาโนในงานวิจัยนี้ยังสามารถเตรียมได้เองในห้องปฏิบัติการจึงมีต้นทุนการเตรียมอนุภาคทองคำนาโนที่ต่ำกว่า โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์แกรฟีนและทำการปลูกอนุภาคทองคำนาโนบนตัวรองรับแกรฟีน เพื่อให้ได้วัสดุผสมอย่างง่ายของแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน [3-5] ที่มีต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ มีศักยภาพต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ปนเปื้อนในสารละลายต่างๆ และอาจนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอื่นๆ เช่น ทางทางการแพทย์ต่อไปได้

## วัตถุประสงค์ในการศึกษา

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมอย่างง่ายของแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่มีต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ มีศักยภาพต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์

## กรอบแนวคิดและสมมุติฐาน

อนุภาคทองนาโนมีศักยภาพต่อการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ และแกรฟีนมีศักยภาพต่อการนำมาใช้เป็นตัวรองรับอนุภาคทองนาโนสำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสมที่มีประสิทธิภาพในการเร่งการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์

## วิธีการวิจัย

### การเตรียมแกรฟีนออกไซด์

การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์สามารถทำได้โดยวิธี modified Hummers method [6-8] โดยนำแกรไฟต์ 20 กรัมมาออกซิไดส์ด้วยกรดกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 460 มิลลิลิตรร่วมกับการเติมโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 60 กรัม ทำการควบคุมอุณหภูมิให้เย็นจัด ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงและทำการเติมน้ำปราศจากไอออน ในขั้นตอนนี้จะพบว่าสีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม จากนั้นจึงทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 50 มิลลิลิตรและนำสารละลายของผสมมากรองผ่านชุดกรองสุญญากาศ ทำการล้างตะกอนผ่านกระดาษกรองด้วย 1:10 สารละลายกรดไฮโดรคลอริก และล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งพีเอชเท่ากับ 7

### การสร้างกราฟมาตรฐานสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ในช่วงความเข้มข้น 1-10 พีพีเอ็ม

ทำการเตรียมสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์เข้มข้น 100 พีพีเอ็มและเจือจางจนมีความเข้มข้นเท่ากับ 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 พีพีเอ็ม ตามลำดับ เตรียมสารละลายฟลูออรัลพีโดยชั่งแอมโมเนียมอะซิเตท 75 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 มิลลิลิตร เติมกรดอะซิติกปริมาตร 1.5 มิลลิลิตรและอะซิโตนปริมาตร 1 มิลลิลิตร แล้วทำการปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นบีบอัดสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จำนวน 5 มิลลิลิตรในแต่ละความเข้มข้นและนำมาผสมกับสารละลายฟลูออรัลพี 5 มิลลิลิตร แล้วนำไปต้มในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี/วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี ทำการทดลองซ้ำเพื่อทดสอบการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ในช่วงระยะเวลา 14 วัน

### การเตรียมวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนที่ความเข้มข้นและพีเอชต่าง ๆ

เตรียมแกรฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จำนวน 20 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองนาโนแตกต่างกัน (1, 4, 8 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จากนั้นปรับพีเอชของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 2, 4, 6, 7, 8 และ 10 ด้วยกรดไฮโดรคลอริกหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วจึงทำการกวนสารละลายด้วยแท่งกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการรีดิวซ์ด้วยสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์เข้มข้น 1 โมลาร์ จนกระทั่งเกิดตะกอนสีดำของแกรฟีน จากนั้นล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งพีเอชเท่ากับ 7 และนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อได้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่พีเอชที่เหมาะสม

### การทดสอบการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนสำหรับการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์

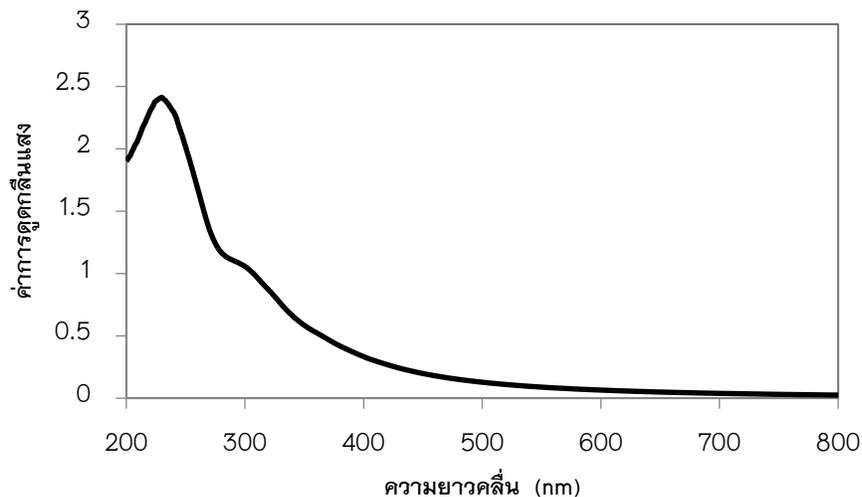
นำวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองนาโนและที่ค่าพีเอชแตกต่างกันในแต่ละเงื่อนไขการสังเคราะห์ จำนวน 0.005 กรัมใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออนจำนวน 4.5 มิลลิลิตรและทำการอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติมสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์เข้มข้น 100 พีพีเอ็ม 0.5 มิลลิลิตรลงในสารผสมแล้วปิดปากบีกเกอร์ด้วยพาราฟิล์ม ทำการกวนสารผสมทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงที่ 4,800 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นบีบอัดสารละลายส่วนใสมา 5 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายฟลูออรัลพี

5 มิลลิกรัมพร้อมทั้งเขย่าให้สารผสมเข้ากัน นำสารละลายผสมไปต้มในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ตั้งสารผสมทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

## ผลการศึกษา

### การวิเคราะห์ด้วยด้วยเทคนิคยูวี/วิสิเบิล สเปกโทรสโกปีของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

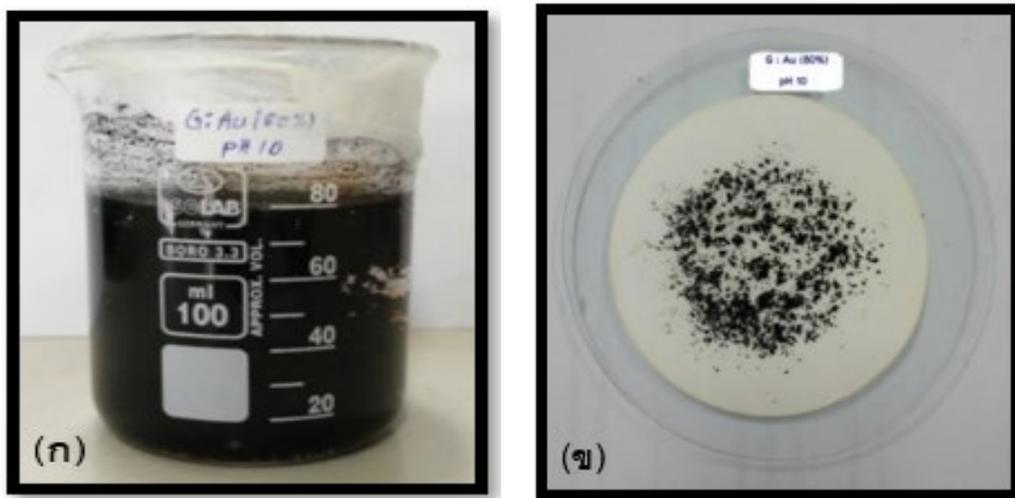
แกรฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide; GO) ในงานวิจัยนี้ได้จากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยกรดแก่ และผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกส์ (Ultrasonics) การออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยกรดแก่จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ และส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น อันเป็นผลมาจากอนุพันธ์ของหมู่คาร์บอกซิลิก อีพอกไซด์ คาร์บอนิลและไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวแกรไฟต์ออกไซด์ โดยหมู่อนุพันธ์เหล่านี้ที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ จะส่งผลให้แรงอย่างอ่อน (แรงแวนเดอร์วาลส์) ที่อยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ลดลง [8-10] เมื่อนำแกรไฟต์ออกไซด์ไปทำการอัลตราโซนิกส์ แกรไฟต์ออกไซด์ในแต่ละชั้นจะหลุดลอกออกมาเป็นแผ่นซึ่งมีชื่อเรียกว่า แกรฟีนออกไซด์ แกรฟีนออกไซด์ที่ได้มีความเสถียรและสามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้เป็นอย่างดีโดยเกิดเป็นสารละลายคอลลอยด์ของแกรฟีนออกไซด์ เมื่อนำสารละลายคอลลอยด์ของแกรฟีนออกไซด์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี /วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี พบว่าแกรฟีนออกไซด์เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 230 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพ 1 ซึ่งแสดงถึงสภาวะการเกิดทรานซิชันจาก  $\pi \rightarrow \pi^*$  ของพันธะ C=C ในวงอะโรมาติก และเกิดไหล่พีค (Shoulder peak) ที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงการเกิดสภาวะทรานซิชันจาก  $n \rightarrow \pi^*$  ของพันธะ C=O [11]



ภาพ 1 แสดงยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

### ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน

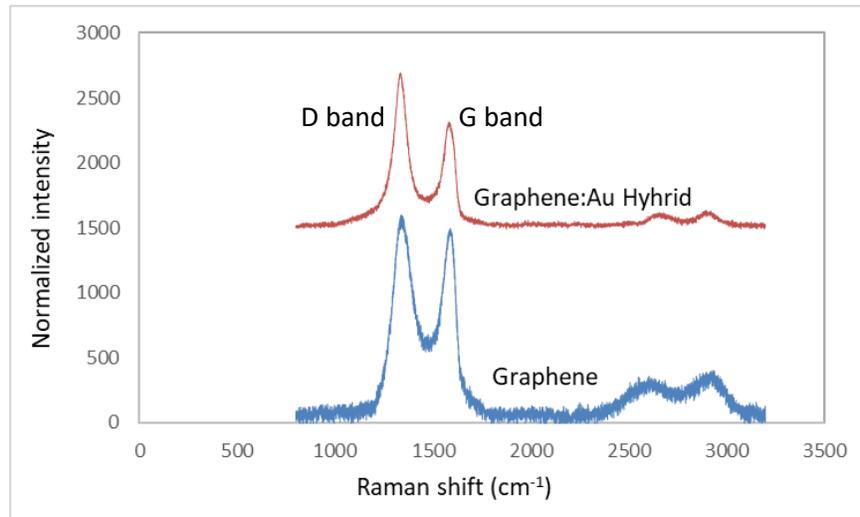
การเตรียมวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ 1, 4 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคทองคำนาโนที่ค่าพีเอชต่างๆ พบว่าสีของคอมโพสิตที่ได้มีสีน้ำตาลดำในทุกเงื่อนไขการสังเคราะห์ (ภาพ 2(ก)) อย่างไรก็ตามสีของคอมโพสิตจะมีความเข้มข้นเล็กน้อยที่พีเอชสูงซึ่งเป็นผลมาจากการรีดิวซ์ของแกรฟีนออกไซด์ที่เกิดขึ้นได้ดีในสภาวะเบส คอมโพสิตภายหลังจากการอบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในทุกเงื่อนไขการสังเคราะห์ให้สีด้ามลักษณะเป็นตะกอนหยาดดังแสดงในภาพ 2(ข)



ภาพ 2 วัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่เกิดขึ้นภายหลังการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์  
 (ก) สารละลายคอลลอยด์ของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน  
 (ข) คอมโพสิตภายหลังจากการอบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

### การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางรามานของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน

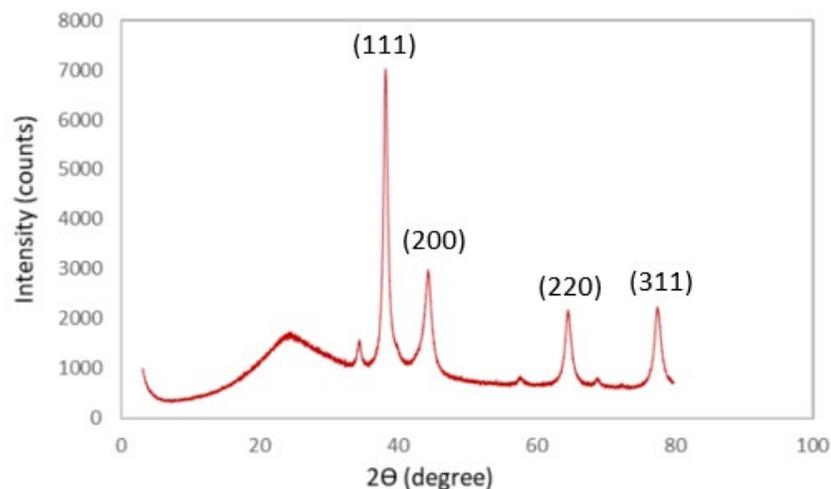
รามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) ของแกรฟีนและวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน (ภาพ 3) แสดงให้เห็นถึงพีคของ D band ที่สูงกว่า G band ซึ่งแสดงถึงความบกพร่อง (defects) ในโครงสร้างของแกรฟีนและวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน และยังชี้ให้เห็นถึงความความบกพร่องของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่เกิดขึ้นภายหลังกระบวนการการรีดิวซ์ นอกจากนี้ในส่วนของ G band ในวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนยังมีลักษณะเอียงซ้ายเล็กน้อยที่ปลายยอดเสมือนถูกแบ่งออกเป็นสองพีค ซึ่งปรากฏการณ์นี้เป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของสารสองชนิดที่เกิดอยู่ร่วมกันระหว่างแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน นอกจากนี้การ shift ของ D band และ G band ไปยังความยาวคลื่นที่ต่ำลงยังสามารถใช้เป็นหลักฐานยืนยันถึงกระบวนการรีดิวซ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนได้อีกด้วย



ภาพ 3 Raman spectra ของแกรฟีนและวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่สภาวะเงื่อนไขการสังเคราะห์ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคทองคำนาโน และพีเอชเท่ากับ 10

#### การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน

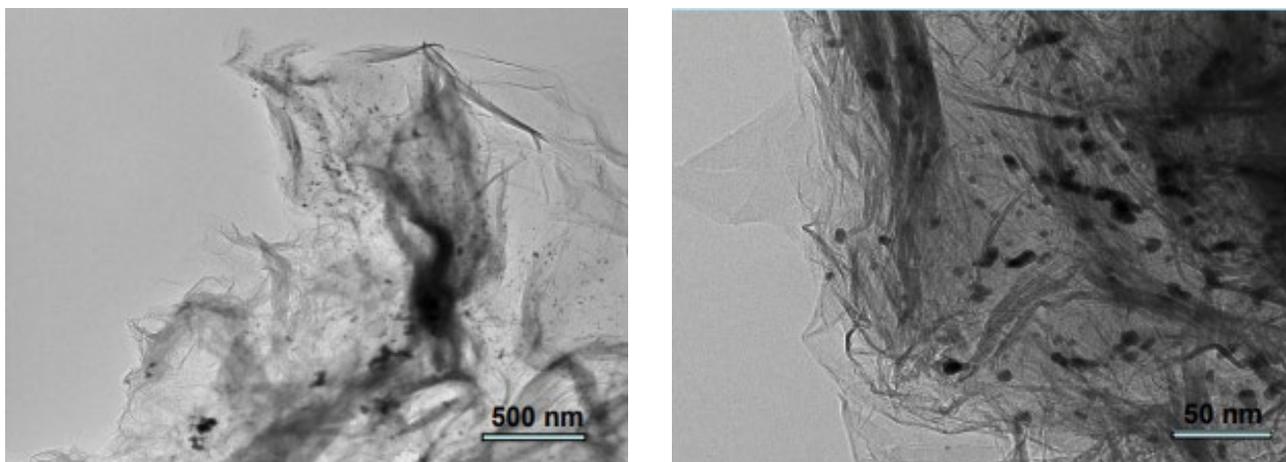
วัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) มีลักษณะพีคที่เด่นชัด มีความเป็นผลึกสูง โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกของอนุภาคทองคำนาโนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ Face-Centered Cubic (FCC) โดยพีคที่มุม 38.2, 44.4, 64.7 และ 77.6 องศา ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจาก Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS file: 04-0784)



ภาพ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์กับความเข้มรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่สภาวะเงื่อนไขการสังเคราะห์ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคทองคำนาโนและพีเอชเท่ากับ 10

### Transmission Electron Microscope (TEM) ของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานและขนาดของอนุภาคทองคำนาโนบนแกรฟีนด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) พบว่ารูปร่างของอนุภาคทองคำนาโนที่ติดอยู่บนผิวแกรฟีน (ส่วนที่มีลักษณะเป็นรอยย่นในภาพ 5(ก) และ (ข)) มีลักษณะเป็นทรงกลมหรือกึ่งทรงกลม (Semi spherical shape) กระจายตัวอยู่บนผิวแกรฟีนอย่างสม่ำเสมอ (ภาพ 5) เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทองคำนาโนมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 5-20 นาโนเมตร



(ก)

(ข)

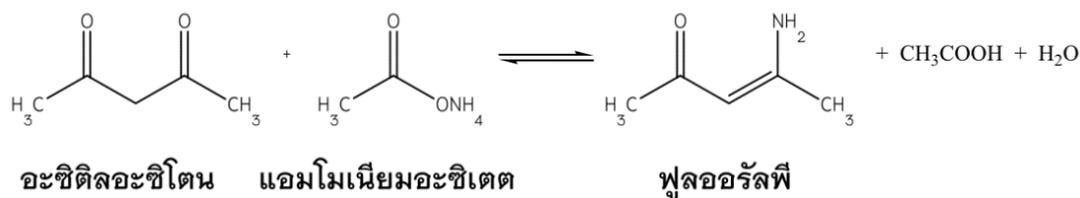
ภาพ 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน ที่สภาวะเงื่อนไขการสังเคราะห์ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคทองคำนาโนและพีเอชเท่ากับ 10 (ก) 10000X mag, (ข) 50000X mag

### 2.6 การทดสอบการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ตามธรรมชาติ

ในการทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนเพื่อใช้สำหรับการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์นั้นจำเป็นที่จะต้องทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของฟอร์มาลดีไฮด์ก่อนแต่เนื่องจากฟอร์มาลดีไฮด์เป็นสารที่ไม่มีสีและมีกลิ่นฉุนจึงเป็นเรื่องยากสำหรับการตรวจวิเคราะห์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ฟูลอรัลพีจึงถูกเตรียมขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจหาปริมาณฟอร์มาลดีไฮด์โดยเมื่อนำสารละลายฟูลอรัลพีมาผสมกับฟอร์มาลดีไฮด์จะได้สารที่มีสีเหลืองเกิดขึ้น ซึ่งทำให้ง่ายต่อการนำไปตรวจวิเคราะห์ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการผสมกันระหว่างสารละลายฟูลอรัลพีและฟอร์มาลดีไฮด์นี้มีชื่อว่า 3,5-diacetyl-dihydrolutidine โดยในการเกิด 3,5-diacetyl-dihydrolutidine ต้องใช้อะซิโตนจำนวน 2 โมล แอมโมเนียอะซิเตตจำนวน 1 โมลและฟอร์มาลดีไฮด์จำนวน 1 โมล เป็นองค์ประกอบ [12-14] กลไกในการเกิดปฏิกิริยาแสดงได้ดังนี้

**ขั้นที่ 1**

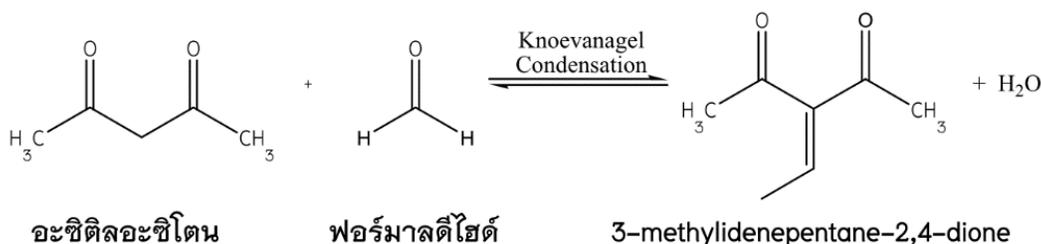
อะซิติลอะซิโตนจำนวน 1 โมลจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียอะซิเตดจำนวน 1 โมลเกิดเป็นสารประกอบที่มีชื่อว่า Ketoneamine หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าฟูลอรัลพี ดังภาพ 6



ภาพ 6 ปฏิกิริยาระหว่างอะซิติลอะซิโตนและแอมโมเนียอะซิเตดเกิดเป็นสารประกอบ Ketoneamineหรือฟูลอรัลพี

**ขั้นที่ 2**

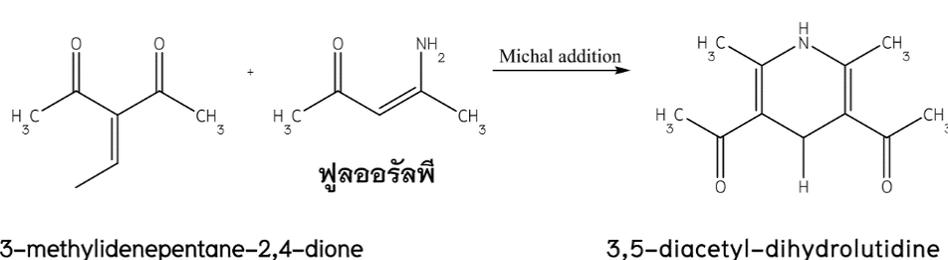
อะซิติลอะซิโตนที่เหลืออีก 1 โมลเข้าทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์จำนวน 1 โมลโดยเกิดผ่านกระบวนการ Knoevanagel Condensation เกิดสารผลิตภัณฑ์ 3-methylidenepentane-2,4-dione ดังภาพ 7



ภาพ 7 ปฏิกิริยาระหว่างอะซิติลอะซิโตนและฟอร์มัลดีไฮด์เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ชื่อ 3-methylidenepentane-2,4-dione

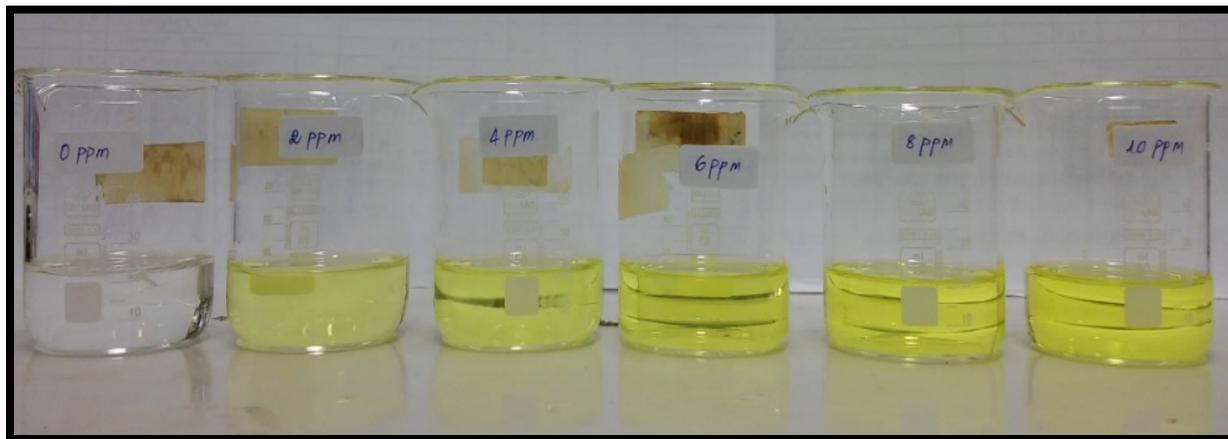
**ขั้นที่ 3**

สารผลิตภัณฑ์ 3-methylidenepentane-2,4-dione ที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2 เข้าทำปฏิกิริยากับฟูลอรัลพี ที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 ผ่านกระบวนการ Michael addition ได้สารประกอบชื่อ 3,5-diacetyl-dihydrolutidine ซึ่งเป็นสารที่มีสีดังภาพ 8



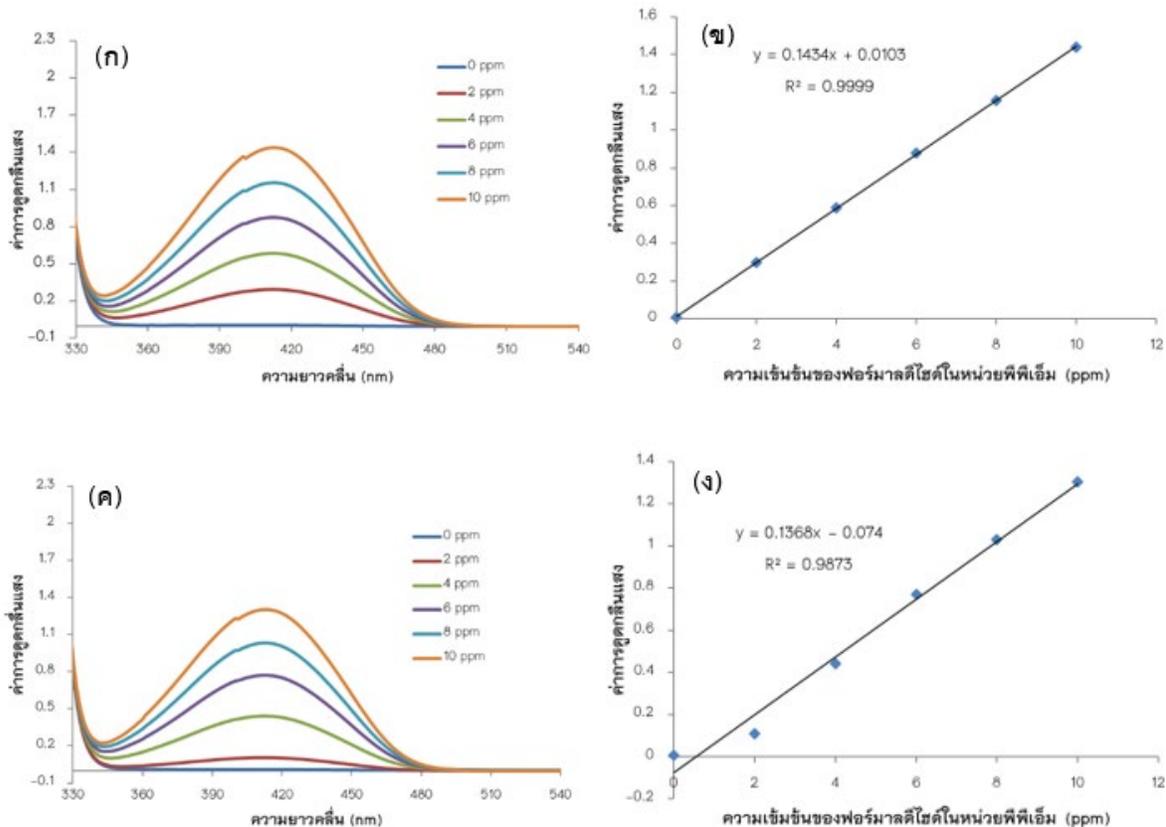
ภาพ 8 ปฏิกิริยาระหว่าง 3-methylidenepentane-2,4-dione และฟูลอรัลพีได้สารประกอบ 3,5-diacetyl-dihydrolutidine ซึ่งเป็นสารที่มีสีเหลือง

สำหรับการศึกษาการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ตามธรรมชาตินั้น จำเป็นที่จะต้องสร้างกราฟมาตรฐานของฟอร์มาลดีไฮด์ [15] และทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของฟอร์มาลดีไฮด์ก่อน โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานของฟอร์มาลดีไฮด์ (Standard solution) ที่ความเข้มข้น 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 พีพีเอ็ม แล้วนำไปผสมกับสารละลายฟลูออรัลพีและทำปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์เกิดเป็นสารประกอบ 3,5-diacetyl-dihydrolutidine ซึ่งให้สีเหลืองและมีความเข้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพ 9



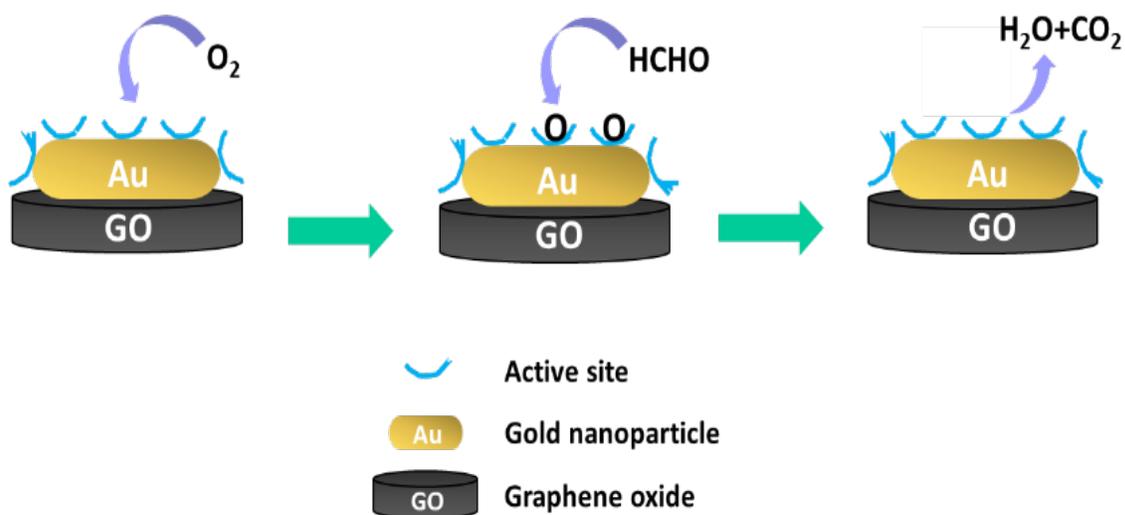
ภาพ 9 จากซ้ายไปขวา แสดงสารละลาย 3,5-diacetyl-dihydrolutidine (DDL) ซึ่งจะเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เติมเข้าไปคือ 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ 10.0 พีพีเอ็ม

การสร้างกราฟมาตรฐานของฟอร์มาลดีไฮด์ทำได้โดยนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์การเกิดสารประกอบ 3,5-diacetyl-dihydrolutidine โดยใช้เทคนิคยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีในการพิจารณาค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ซึ่งสารละลายจะมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 413 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้มาพลอตเพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน ซึ่งเราทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเวลา 14 วันต่อเนื่องตั้งแต่วันที่ 1 ถึง วันที่ 14 ผลยูวี/วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่า พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ( $R^2$ ) วันที่ 1 มีค่าเท่ากับ 0.9999 และเมื่อเวลาผ่านไป 14 วัน ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ ( $R^2$ ) มีค่าเท่ากับ 0.9873 จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจมีการลดลงเพียงเล็กน้อยแสดงให้เห็นว่าผลการทดลองที่ได้ยังคงมีความเชื่อถือได้ตลอดระยะเวลา 14 วัน ของการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์และฟอร์มาลดีไฮด์สามารถสลายตัวได้เองตามธรรมชาติที่อุณหภูมิห้องได้น้อยมาก โดยพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 14 วัน การสลายตัวตามธรรมชาติของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็มจะลดลงเหลือเพียง 9.05 พีพีเอ็ม คิดเป็นร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ถูกสลายตัวไปเท่ากับ 9.54 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าฟอร์มาลดีไฮด์สลายตัวตามธรรมชาติได้น้อยมาก



ภาพ 10 แสดงวิธีวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีของสารละลาย 3,5-diacetyl-dihydrolutidine ที่มีการเติมสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ลงไป และกราฟมาตรฐานความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ (ก) และ (ข) วันที่ 1 (ค) และ (ง) วันที่ 14

เมื่อนำวัสดุถูกผสมแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนจำนวน 1, 4 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดนน้ำหนักที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอช 2.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0 และ 10.0 มาผสมกับสารละลายมาตรฐานฟอร์มาลดีไฮด์ความเข้มข้น 10.0 พีพีเอ็ม พร้อมทำการกวนสารทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์จะมียาลดลงสำหรับทุกคอมโพสิตของแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนที่ถูกเตรียมได้ที่ค่าพีเอชต่างๆ เมื่อคิดเป็นร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่ถูกสลายตัวไปจะเห็นได้ว่าคอมโพสิตของแกรฟีนและอนุภาคทองนาโนที่ปริมาณทอง 1, 4 และ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่าร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เกิดการสลายตัวไปอยู่ในช่วง 21.1-25.3, 25.8-30.7 และ 22.7-36.2 ตามลำดับ โดยให้ค่าร้อยละการสลายตัวมากที่สุดเท่ากับ 36.2 ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองนาโน 8 เปอร์เซ็นต์และพีเอชเท่ากับ 10 (ตาราง 1 ถึง 3) ซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมวัสดุถูกผสมในสภาวะเบสที่มีไฮเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยส่งเสริมสภาวะการรีดิวซ์ของแกรฟีนออกไซด์และไอออนทอง จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ในวัสดุถูกผสมเกิดได้ดีขึ้น ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าผลจากสภาวะเบสที่มีต่อการรีดิวซ์นี้จะให้ผลชัดเจนในสภาวะที่มีความเข้มข้นของไอออนทองสูงๆ มากกว่าที่ความเข้มข้นของไอออนทองต่ำ กลไกการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์โดยวัสดุถูกผสมแกรฟีนและอนุภาคทองนาโน [16] แสดงในภาพ 11



ภาพ 11 แสดงกลไกการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ที่เป็นไปได้โดยวัสดุลูกผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโน [16]

ตาราง 1 แสดงความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็มและค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มัลดีไฮด์ภายใต้การเติมคอมโพสิตของวัสดุลูกผสมแกรฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอชต่างๆ (การทดลองทำซ้ำ 5 ครั้ง)

ตัวอย่าง	ค่าความเข้มข้นเฉลี่ย ของฟอร์มัลดีไฮด์ ในหน่วยพีพีเอ็ม	ร้อยละของ ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่เหลือในสารละลาย	ร้อยละของ ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่เกิดการสลายตัวไป
Graphene:AuNPs 1% (pH 2.0)	7.890 ± 0.020	78.90 ± 0.20	21.10
Graphene:AuNPs 1% (pH 4.0)	7.724 ± 0.027	77.24 ± 0.27	22.76
Graphene:AuNPs 1% (pH 6.0)	7.492 ± 0.011	74.92 ± 0.11	25.08
Graphene:AuNPs 1% (pH 7.0)	7.469 ± 0.004	74.69 ± 0.04	25.31
Graphene:AuNPs 1% (pH 8.0)	7.556 ± 0.006	75.56 ± 0.06	24.44
Graphene:AuNPs 1% (pH 10.0)	7.546 ± 0.014	75.46 ± 0.14	24.54

**ตาราง 2** แสดงความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็มและค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ภายหลังการเติมคอมโพสิตของวัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอชต่างๆ (การทดลองทำซ้ำ 5 ครั้ง)

ตัวอย่าง	ค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็ม	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลือในสารละลาย	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เกิดการสลายตัวไป
Graphene:AuNPs 4% (pH 2.0)	6.935 ± 0.010	69.35 ± 0.10	30.65
Graphene:AuNPs 4% (pH 4.0)	7.104 ± 0.021	71.04 ± 0.21	28.96
Graphene:AuNPs 4% (pH 6.0)	7.205 ± 0.007	72.05 ± 0.07	27.95
Graphene:AuNPs 4% (pH 7.0)	7.416 ± 0.006	74.16 ± 0.06	25.84
Graphene:AuNPs 4% (pH 8.0)	7.264 ± 0.015	72.64 ± 0.15	27.36
Graphene:AuNPs 4% (pH 10.0)	7.230 ± 0.011	72.30 ± 0.15	27.70

**ตาราง 3** แสดงความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็มและค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ภายหลังการเติมคอมโพสิตของวัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่พีเอชต่างๆ (การทดลองทำซ้ำ 5 ครั้ง)

ตัวอย่าง	ค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็ม	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลือในสารละลาย	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เกิดการสลายตัวไป
Graphene:AuNPs 40% (pH 10.0)	1.862 ± 0.017	18.62 ± 0.17	81.38
Graphene:AuNPs 80% (pH 10.0)	1.236 ± 0.026	12.36 ± 0.26	87.64

**ตาราง 4** แสดงความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็มและค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ภายหลังการเติมคอมโพสิตของวัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักที่พีเอชต่างๆ (การทดลองทำซ้ำ 5 ครั้ง)

ตัวอย่าง	ค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของฟอร์มาลดีไฮด์ในหน่วยพีพีเอ็ม	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เหลือในสารละลาย	ร้อยละของฟอร์มาลดีไฮด์ที่เกิดการสลายตัวไป
Graphene:AuNPs 8% (pH 2.0)	7.164 ± 0.049	71.64 ± 0.49	28.36
Graphene:AuNPs 8% (pH 4.0)	6.911 ± 0.011	69.11 ± 0.11	30.89
Graphene:AuNPs 8% (pH 6.0)	7.728 ± 0.018	77.28 ± 0.18	22.72
Graphene:AuNPs 8% (pH 7.0)	6.587 ± 0.013	65.87 ± 0.13	34.13
Graphene:AuNPs 8% (pH 8.0)	7.459 ± 0.007	74.59 ± 0.07	25.41
Graphene:AuNPs 8% (pH 10.0)	6.380 ± 0.008	63.80 ± 0.08	36.20

อย่างไรก็ดีจากสภาวะเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสมในการเตรียมคอมโพสิตในสภาวะเบสที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยส่งเสริมสภาวะการรีดิวซ์ของแกรไฟีนออกไซด์และไอออนทอง ทางผู้วิจัยจึงได้ทำการเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโนเป็น 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาอัตราการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ที่อาจเกิดเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์ สามารถลดความเข้มข้นของฟอร์มาลดีไฮด์มาตรฐานจาก 10.0 พีพีเอ็ม เหลือ  $1.862 \pm 0.017$  และ  $1.236 \pm 0.026$  พีพีเอ็ม ซึ่งคิดเป็นค่าร้อยละการสลายตัวเท่ากับ 81.4 และ 87.6 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโนในวัสดุผสม แต่อย่างไรก็ดีต้นทุนในการสังเคราะห์ก็สูงขึ้นมากตามไปด้วยเช่นกัน

### สรุปผลและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่มีกระบวนการการสังเคราะห์ที่ง่ายและมีราคาถูกโดยนำสารละลายคอลลอยด์ของแกรไฟีนออกไซด์มาคอมโพสิตร่วมกับอนุภาคทองคำนาโนที่พีเอชต่างๆ และทำการปรับเปลี่ยนปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโนเป็น 1, 4, 8, 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าคอมโพสิตของวัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนที่เข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโน 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและพีเอชเท่ากับ 10 ให้ค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์สูงถึง 36.20 ซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมวัสดุผสมในสภาวะเบสจะช่วยส่งเสริมสภาวะการรีดิวซ์ของแกรไฟีนออกไซด์และอนุภาคทองคำนาโน จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ในวัสดุผสมเกิดได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคทองคำนาโนเป็น 40 และ 80 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ค่าร้อยละการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์จะมีค่ามากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมแกรไฟีนและอนุภาคทองคำนาโนในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของฟอร์มาลดีไฮด์ได้เป็นอย่างดี แต่ต้นทุนในการสังเคราะห์ก็อาจจะสูงขึ้นมากตามไปด้วย

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยพะเยา เลขที่สัญญา FF64-UoE012 จากกองทุนส่งเสริม ววน. และได้รับการสนับสนุนจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพะเยา เลขที่สัญญา PBTSC63013

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Abraham S, König M, Srivastava SK, Kumar V, Walkenfort B, Srivastava A. A Carbon nanostructure (0-3 dimensional) supported isolated gold nanoparticles as an effective SERS substrate. *Sens. Actuators* 2018;273:455-465.
- [2] Ayati A, Ahmadpour A, Bamoharram FF, Tanhaei B, Mänttärilä M, Sillanpää M. A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere* 2014;107:163–174.
- [3] Chen FC, Chuang MK, Hsu CS. Gold nanoparticles-graphene oxide nanocomposites that enhance the device performance of polymer solar cells. *Journal of Nanomaterials* 2014. Article ID 736879. Available from <https://doi.org/10.1155/2014/736879>.
- [4] Choi HC, Park Y, Koo JY, Kim S, Choi HC. Spontaneous formation of gold nanoparticles on graphene by galvanic reaction through graphene. *ASC Omega* 2019;4:18423-18427.
- [5] Choucair M, Thordarson P, Stride JA. Gram-scale production of graphene based on Solvothermal synthesis and sonication. *Nat Nano* 2009; 4(1):30-33.
- [6] Hummer WS, Offeman RE. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 1998;80:1339.
- [7] Lerf A, He H Y, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem* 1998;102:4477-4482.
- [8] Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* 2008;3:101-105.
- [9] Lu J, Yang JX, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticle and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS Nano* 2009;3(8):2367-2375.
- [10] Nepal D, Ren Y, Rao R, Bhusal S, Varshney V, Kedziora G, Wheeler R, Kang Y, Roy A. Hierarchical assembly of gold nanoparticles on graphene nanoplatelets by spontaneous reduction: Implications for smart composites and biosensing. *ASC Appl. Nano Mater* 2020; 3:8753-8762.
- [11] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306(5696):666-669.
- [12] Pandey PC, Shukla S, Pandey Y. 3-Aminopropyltrimethoxysilane and graphene oxide/reduced graphene oxide-induced generation of gold nanoparticles and their nanocomposites: electrocatalytic and kinetic activity. *RSC Adv* 2016;6(84).

- [13] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano* 2009;4(4):217-224.
- [14] Sirajuddin, Mechler A, Torriero AAJ, Nafady A, Lee CY, Bond AM, Mullance APO, Bhargava SK. The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of  $\text{HAuCl}_4$ . *Colloids and Surfaces* 2010;370:35-41.
- [15] Movahed SK, Fakharian M, Dabiri M, Bazgir A. Gold nanoparticle decorated reduced graphene oxide sheets with high catalytic activity for Ullmann homocoupling. *RSC Adv* 2014;4(10):5243-5247.
- [16] Zhu X, Cheng B, Yu J, Ho W. Halogen poisoning effect of Pt-TiO<sub>2</sub> for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature. *Applied Surface Science* 2016;364:808-814.