



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลการเสริมกันของสารร่วมเจือต่อสมบัติทางเคมีกายภาพ
และการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
ของบิสมัทวานาเดต

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นัตตา เวชชากุล

กรกฎาคม 2562

สัญญาเลขที่ RSA5980035

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการผลการเสริมกันของสารร่วมเจือต่อสมบัติทางเคมีกายภาพ
และการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำวยแสง
ของบิสมัธวานาเดต

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นัตตา เวชชากุล

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RSA5980035

ชื่อโครงการ : ผลการเสริมกันของสารร่วมเจือต่อสมบัติทางเคมีกายภาพและการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงของบิสมัธวานาเดต

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นัตดา เวชชากุล ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address: natda_we@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 3 ปี

ในโครงการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออน Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในปริมาณการเจือต่างๆ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จ ลักษณะเฉพาะทางเคมีกายภาพวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ บรูว์นอร์ เอ็มเมทและเทลเลอร์ โฟโตลูมิเนสเซนส์ เทคนิคสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ยูวีวิสตีฟฟิรีเฟรกแทนด์สเปกโทรสโคปี และสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ สารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มสี่ย้อม เช่น เมทิลลิ้นบลู โรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ ได้นำมาทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงภายใต้แสงวิสิเบิล โดยใช้บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในการย่อยสลายเมทิลลิ้นบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล จากผลการทดสอบพบว่าบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+} มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงสูงกว่าบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} และ Ce^{3+}/Mo^{6+} ในการย่อยสลายโรดามีนบี ส่วนบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} และ Ce^{3+}/Mo^{6+} มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลลิ้นบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ได้สูงกว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงนั้นมาจากไอออนของโลหะที่เจือในโครงสร้างบิสมัธวานาเดตทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนซึ่งทำให้ระยะเวลาในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและ

คำหลัก : การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง การเจือรวม การบำบัดน้ำเสีย บิสมัธวานาเดตไฮโดรเทอร์มอล

Abstract

Project Code : RSA5980035

Project Title : Synergistic effects of co-dopants on the physicochemical properties and the photocatalytic enhancement of BiVO_4

Investigator : Assist. Prof. Dr. Natda Wetchakun, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address : natda_we@yahoo.com

Project Period : 3 years

This research was successfully synthesized the pure BiVO_4 and BiVO_4 co-doped with varies concentrations of $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$, and $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ions by a hydrothermal method. The physicochemical of the as-prepared samples were characterized using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area, Barret-Joyner-Halenda (BJH) pore size, Photoluminescence (PL), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (XAS), and UV-vis Spectroscopy. The methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), and methyl orange (MO) were employed for organic pollutants to evaluate the photocatalytic performance of all samples under visible light irradiation. The photocatalytic performance was observed that the $(\text{Y}^{3+}, \text{W}^{6+})$ -codoped BiVO_4 had higher photocatalytic efficiency than $(\text{Y}^{3+}, \text{Mo}^{6+})$ and $(\text{Ce}^{3+}, \text{Mo}^{6+})$ -codoped BiVO_4 for RhB degradation. These photocatalytic improvements are expected from a consequence of metal ions acting as a good electron trap for facilitating in the separation of charge carriers. The main active species during the photocatalytic degradation of dyes using the catalysts were investigated. The results indicate that h^+ and e^- were major active

species on the dyes photodegradation process using (Y^{3+}, Mo^{6+}) and (Y^{3+}, W^{6+})-codoped $BiVO_4$, respectively. Furthermore, the (Y^{3+}, Mo^{6+})-codoped $BiVO_4$ was selected to test the photocatalytic activity of textile dye from industry, Chiang Mai, Thailand. The textile dye photodegradation over (Y,Mo)-codoping show higher photoactivity than pure $BiVO_4$. The improved photocatalytic activity is attributed to the optimum concentration of metal ions, the reduced size of particles, higher specific surface area, and efficient separation of photogenerated charge carriers in the codoped photocatalysts. The possible photocatalytic mechanism for dyes degradation over the catalysts was proposed.

Keywords : $BiVO_4$; codoping; hydrothermal; photocatalytic activity; wastewater treatment.

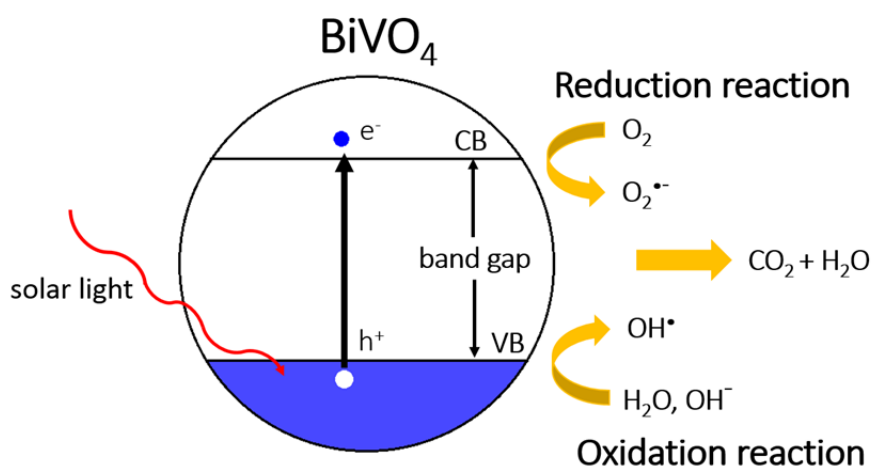
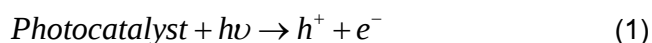
Executive Summary

อุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มเป็นอุตสาหกรรมหลักที่สำคัญต่อเศรษฐกิจไทย โดยมีโรงงานฟอกย้อม พิมพ์ผ้าและตกแต่งสิ่งทอ ซึ่งอุตสาหกรรมฟอกย้อมนี้มีการใช้น้ำในปริมาณมาก โรงงานฟอกย้อมมีการใช้น้ำมากกว่า 200 ลิตรต่อกิโลกรัมผลิตภัณฑ์ ทำให้เกิดสัดส่วนของน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตในปริมาณที่มากซึ่งอาจสร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและชุมชนหากไม่มีการบำบัดน้ำทิ้งที่ดีก่อนปล่อยออกไปสู่แม่น้ำ ลำคลอง โดยเฉพาะน้ำทิ้งที่เกิดขึ้นตอนย้อมสีนั้นมีความเข้มข้นของสีในระดับสูงมาก โดยที่น้ำเสียที่เกิดจากการย้อมสีสำหรับสีย้อมแต่ละชนิดนั้นจะมีความเข้มข้นของสีย้อมแตกต่างกันไป โดยทั่วไปในการบำบัดน้ำเสียของโรงงานนั้นจะนำน้ำเสียในแต่ละกระบวนการมารวมกันเพื่อนำไปบำบัดทีเดียว โดยเทคโนโลยีที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมฟอกย้อมสีสิ่งทอนั้น ได้แก่ ระบบบำบัดทางชีวภาพอย่างเดียวมีสัดส่วนร้อยละ 63.3 ระบบบำบัดแบบเคมีอย่างเดียวย่อร้อยละ 1 และใช้ทั้งเคมีและชีวภาพร้อยละ 35.7 ทั้งนี้พบว่าการใช้ระบบบำบัดทางชีวภาพก่อน จากนั้นจึงทำการตกตะกอนทางเคมีเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุด โดยก่อนการบำบัดนั้นน้ำเสียจะอยู่รวบรวมไว้ในบ่อปรับสภาพก่อนกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมข้างต้นใช้เวลานาน อีกทั้งยังมีหลายขั้นตอนสำหรับการบำบัดน้ำเสีย ในโครงการนี้ได้ใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process) ในการย่อยสลายสารย้อมสีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ซึ่งความหมายของกระบวนการนี้หมายถึง การใช้แสงกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ไฮดรอกซิลเรดิคัลไอออนและออกซิเจน นั่นคือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ซึ่งจากปฏิกิริยาทั้งสองนี้จะเกิดอนุมูลอิสระ (radicals) เกิดขึ้น ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่แตกพันธะของสารประกอบอินทรีย์จนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (รายละเอียดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะกล่าวโดยละเอียดต่อไป) โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของผงหรือฟิล์มโดยสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous photocatalysis) นอกจากนั้นยังสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย การย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์กลุ่มสีย้อมแบบโดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์เป็นเทคนิคที่สามารถนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้โดยอาศัยกระบวนการทางกายภาพร่วมกับกระบวนการทางเคมี โดยจะทำให้โมเลกุล

ของสารย้อมสีแตกตัวออก ทำให้ค่าสีของน้ำเสียจึงมีค่าลดลง ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ ได้แก่ มีประสิทธิภาพสูง ใช้แสงอาทิตย์ในการกระตุ้นให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นแหล่งพลังงานได้ไปล่าจากธรรมชาติ ราคาไม่สูงเทียบกับกระบวนการอื่น การใช้งานไม่ซับซ้อน และพัฒนาใช้กับการบำบัดน้ำเสียในปริมาณมากได้

กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ สามารถอธิบายได้ดังนี้

โดยทั่วไปแล้วหลักการและกลไกการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์หรือสารที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เกิดขึ้น ได้แก่ แสงที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ คือ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band: VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (conduction band: CB) ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำดังสมการที่ 1 และ รูป 1



รูป 1 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดต

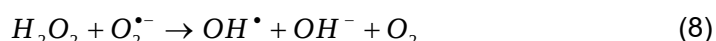
ปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยโฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical,

$OH^{\bullet}$) ดังสมการที่ 2 และ 3 ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้ ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำนั้น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิเคิล ($O_2^{\bullet-}$) ดังสมการที่ 4 และเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิเคิลทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนจะเป็นไฮดรอกซิลเรดิเคิล ($HO_2^{\bullet-}$) ดังสมการที่ 5 ถ้า $HO_2^{\bullet-}$ รวมกัน ผลที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน (O_2) ดังสมการที่ 6 ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำหรือจากซูเปอร์ออกไซด์เรดิเคิล และกลายไปเป็นไฮดรอกซิลเรดิเคิลได้ ดังสมการที่ 7 และ 8 ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิเคิลสามารถเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกันและผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำคือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน



บิสมัทนาเตต ($BiVO_4$) ได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารย้อมสี เช่น เมธิลีนบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ เนื่องจากบิสมัทนาเตตมีแถบช่องว่างพลังงานแคบ (narrow band gap) มีเสถียรภาพสูง (good stability) มีความสามารถแอนต้ออกซิเดชันที่ดีเยี่ยม (excellent anti-oxidation ability) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี บิสมัทนาเตตสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) วิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal method) วิธีโซลิดสเตต (solid-state reaction) และวิธีซอล-เจล (sol-gel method) เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแตกต่างกันไป โดยขึ้นกับลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตอย่างเดียวยังไม่เพียงพอ เนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานแคบ จึงทำให้เกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pair) เกิดขึ้นได้ง่าย ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ เพื่อทราบลักษณะทางกายภาพและสมบัติต่างๆ โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลมีข้อดี คือ ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ สามารถสังเคราะห์โลหะออกไซด์ได้เสร็จภายในขั้นตอนเดียว สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร นอกจากนี้ยังทดสอบและศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น เมธิลลีนบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ และสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสงวิสิเบิล

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อสังเคราะห์บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$
3. เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ ในการย่อยสลายเมธิลลีนบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ และสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสงวิสิเบิล
4. เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสงวิสิเบิล
5. เพื่อวิเคราะห์หาการหาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
6. เพื่ออธิบายกลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนโลหะ

ผลการวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออน $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ ในปริมาณการเจือต่างๆ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จ ลักษณะเฉพาะทางเคมีกายภาพวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ บรูนัวร์ เอ็มเม็ทและเทลเลอร์ โฟโตลูมิเนสเซนส์ เทคนิคสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ ยูวีวิสตีฟฟิรีเฟรกแทนต์สเปกโทรสโคปี และสเปกโทรสโคปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ สารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มสี่ย้อม เช่น เมธิลีนบลู โรดามีนบีและเมธิลออเรนจ์ ได้นำมาทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงวิสิเบิล โดยใช้บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในการย่อยสลายเมธิลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล จากผลการทดสอบพบว่าบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+} มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} และ Ce^{3+}/Mo^{6+} ในการย่อยสลายโรดามีนบี ส่วนบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} และ Ce^{3+}/Mo^{6+} มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมธิลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ได้สูงกว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นมาจากไอออนของโลหะที่เจือในโครงสร้างบิสมัทวานาเดตทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนซึ่งทำให้ระยะเวลาในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลสั้นลง การหาตัวเร่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} พบว่าเป็นโฮลและอิเล็กตรอน ตามลำดับ การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมผ้าจากอุตสาหกรรมในจังหวัดเชียงใหม่โดยใช้บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัม พบว่าบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เพิ่มขึ้นนั้นเนื่องจากปริมาณการเจือที่เหมาะสมของไอออนโลหะ พื้นที่ผิวจำเพาะสูง ขนาดอนุภาคเล็ก และระยะเวลาในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลสั้น จากผลการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทำให้สามารถอธิบายกลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนของโลหะชนิดต่างๆ ได้

สารบัญเรื่อง (Table of Contents)

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	3
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	5
Executive Summary	7
สารบัญตาราง	13
สารบัญภาพ	14
บทที่ 1 บทนำ	19
บทที่ 2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	35
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	79
เอกสารอ้างอิง	82
Output ที่ได้จากโครงการ	84

สารบัญตาราง (List of Tables)

ตาราง	หน้า
4.1 องค์ประกอบเฟสของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง	35
4.2 ขนาดผลึกของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	36
4.3 ขนาดผลึกของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} ที่ปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมล ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	37
4.4 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละโดยโมลต่างๆ	38
4.5 ขนาดผลึกของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ที่ปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมลที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	49
4.6 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในอัตราส่วนโดยโมลที่ต่างกัน	53
4.7 ขนาดผลึกของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทั้งสแกนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	66
4.8 ค่าที่ได้จากกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first-order) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทั้งสแกนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	73

สารบัญรูป (List of Figures)

รูป		หน้า
2.1	โครงสร้างแถบพลังงานของบิสมัทวานาเดตแบบเตตระกอนอลแบบ zircon และบิสมัทวานาเดตมอนอคลินแบบซีไลซ์ [10]	23
2.2	กลไกของการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงของบิสมัทวานาเดต	25
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	36
4.2	(a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมล (b) การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ช่วง 23-26 องศา	37
4.3	ภาพถ่าย SEM ของ (a) บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ (b) บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล (c) บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมร้อยละ 1.0 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 1.0 โดยโมล	40
4.4	(a) ภาพถ่าย SEM ของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce และ Mo และการกระจายตัวของโลหะ (b) บิสมัท (c) วานาเดียม (d) ออกซิเจน (e) ซีเรียม (f) โมลิบดีนัม และ (g) สเปกตรัมการกระจายตัวพลังงานของรังสีเอกซ์ในบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล	41
4.5	การวิเคราะห์บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมล โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (a) บิสมัท (b) วานาเดียม (c) ออกซิเจน (d) ซีเรียม และ (e) โมลิบดีนัม	43
4.6	การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล	45

สารบัญรูป (List of Figures)

รูป		หน้า
4.7	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (ก) เมธิลลีนบลู (ข) เมธิลออเรนจ์ และ (ค) โรดามีนบี โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล	46
4.8	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (a) เมธิลลีนบลู (b) เมธิลออเรนจ์ และ (c) โรดามีนบี โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล	47
4.9	กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง	48
4.10	(a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล (b) การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ช่วง 23-26 องศา	49
4.11	ภาพถ่าย SEM ของ (a) บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (b) บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล (c) บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 1.0 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 1.0 โดยโมล	51
4.12	(a) ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัม และการกระจายตัวของโลหะ (b) บิสมัธ (c) วานาเดียม (d) ออกซิเจน (e) อิตเทรียม (f) โมลิบดีนัม และ (g) สเปกตรัมการกระจายตัวพลังงานของรังสีเอกซ์ ในบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมร้อยละ 10 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 10 โดยโมล	52
4.13	การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และ บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล	53
4.14	การวิเคราะห์บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียม ร้อยละ 5 โดยโมลและโมลิบดีนัม 5 โดยโมล โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (a) บิสมัธ (b) วานาเดียม (c) ออกซิเจน (d) อิตเทรียม และ (e) โมลิบดีนัม	56

สารบัญรูป (List of Figures)

รูป		หน้า
4.15	สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง BiVO_4 , 0.25Y-BiVO_4 , 0.25Mo-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y},0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง Bi M5-edge XANES	57
4.16	สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง BiVO_4 , 0.25Y-BiVO_4 , 0.25Mo-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y},0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง V K-edge XANES	58
4.17	สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง 0.25Y-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y},0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง Y L ₃ -edge XANES	59
4.18	สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตำแหน่งโครงสร้าง Mo L ₃ -edge XANES ที่ได้จากตัวอย่าง 0.25Mo-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$	59
4.19	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (a) เมธิลีนบลู (b) เมธิลออเรนจ์ และ (c) โรดามีนบี โดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล	60
4.20	การยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของตัวกระตุ้นหลักในการเร่งปฏิกิริยด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิและบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมลในการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 120 นาที	61
4.21	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (a) Textile dye photolysis, (b) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา BiVO_4 ในการย่อยสลายสีย้อมผ้าในน้ำ และ (c) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา $(0.25\text{Y},0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ในการย่อยสลายสีย้อมผ้าในน้ำ	63
4.22	(a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง A/A_0 กับเวลาที่ใช้ทดสอบโดยยังไม่ฉายแสงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง A/A_0 กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	64

สารบัญรูป (List of Figures)

รูป		หน้า
4.23	กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง	65
4.24	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	66
4.25	รูปแบบการเลี้ยวเบนของพีคระนาบ (2 0 0) ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	67
4.26	ขนาดผลึกของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล	68
4.27	ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์	69
4.28	ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	69
4.29	การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์แบบจุดของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	70
4.30	สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	70
4.31	การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล	71
4.32	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบีโดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล	72

สารบัญรูป (List of Figures)

รูป	หน้า
4.33 การใช้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first-order) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทั้งส텐ปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	73
4.34 การหาตัว่วงไวหลักที่อยู่ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งส텐ปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	76
4.35 สเปกตรัมการเรืองแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025, 0.05, 0.2 โดยโมล และทั้งส텐ปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล	77
4.36 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+} เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง	78

บทที่ 1

บทนำ

อุตสาหกรรมสิ่งทอและเครื่องนุ่งห่มเป็นอุตสาหกรรมหลักที่สำคัญต่อเศรษฐกิจไทย โดยมีโรงงานฟอกย้อม พิมพ์ผ้าและตกแต่งสิ่งทอ ซึ่งอุตสาหกรรมฟอกย้อมนี้มีการใช้น้ำในปริมาณมาก โรงงานฟอกย้อมมีการใช้น้ำมากกว่า 200 ลิตรต่อกิโลกรัมผลิตภัณฑ์ ทำให้เกิดสัดส่วนของน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตในปริมาณที่มากซึ่งอาจสร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและชุมชนหากไม่มีการบำบัดน้ำทิ้งที่ดีก่อนปล่อยออกไปสู่แม่น้ำ ลำคลอง โดยเฉพาะน้ำทิ้งที่เกิดขั้นตอนย้อมสีนั้นมีความเข้มข้นของสีในระดับสูงมาก โดยที่น้ำเสียที่เกิดจากการย้อมสีสำหรับสีย้อมแต่ละชนิดนั้นจะมีความเข้มข้นของสีแตกต่างกันไป โดยทั่วไปในการบำบัดน้ำเสียของโรงงานนั้นจะนำน้ำเสียในแต่ละกระบวนการมารวมกันเพื่อนำไปบำบัดทีเดียว โดยเทคโนโลยีที่นิยมใช้ในการบำบัดน้ำเสียในอุตสาหกรรมฟอกย้อมสีสิ่งทอนั้น ได้แก่ ระบบบำบัดทางชีวภาพอย่างเดียวมีสัดส่วนร้อยละ 63.3 ระบบบำบัดแบบเคมีอย่างเดียวร้อยละ 1 และใช้ทั้งเคมีและชีวภาพร้อยละ 35.7 ทั้งนี้พบว่าการใช้ระบบบำบัดทางชีวภาพก่อน จากนั้นจึงทำการตกตะกอนทางเคมีเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุด โดยก่อนการบำบัดนั้นน้ำเสียจะอยู่รวบรวมไว้ในบ่อปรับสภาพก่อนกระบวนการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมข้างต้นใช้เวลานาน อีกทั้งยังมีหลายขั้นตอนสำหรับการบำบัดน้ำเสีย ในโครงการนี้ได้ใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process) ในการย่อยสลายสารย้อมสีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ซึ่งความหมายของกระบวนการนี้หมายถึง การใช้แสงกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ไฮดรอกไซด์ไอออนและออกซิเจน นั่นคือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ซึ่งจากปฏิกิริยาทั้งสองนี้จะเกิดอนุมูลอิสระ (radicals) เกิดขึ้น ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่แตกพันธะของสารประกอบอินทรีย์จนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (รายละเอียดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะกล่าวโดยละเอียดในบทต่อไป) โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของผงหรือฟิล์ม โดยสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous photocatalysis) นอกจากนี้ยังสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย การย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์กลุ่มสีย้อมแบบโดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์เป็นเทคนิคที่สามารถนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้โดยอาศัยกระบวนการทางกายภาพร่วมกับ

กระบวนการทางเคมี โดยจะทำให้โมเลกุลของสารย้อมสีแตกตัวออก ทำให้ค่าสีของน้ำเสียจึงมีค่าลดลง ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ ได้แก่ มีประสิทธิภาพสูง ใช้แสงอาทิตย์ในการกระตุ้นให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นแหล่งพลังงานได้เปล่าจากธรรมชาติ ราคาไม่สูงเทียบกับกระบวนการอื่น การใช้งานไม่ซับซ้อน และพัฒนาใช้กับการบำบัดน้ำเสียในปริมาณมากได้

บิสมัทนาเตต (BiVO_4) ได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารย้อมสี เช่น เมธิลีนบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ เนื่องจากบิสมัทนาเตตมีแถบช่องว่างพลังงานแคบ (narrow band gap) มีเสถียรภาพสูง (good stability) มีความสามารถแอนต้ออกซิเดชันที่ดีเยี่ยม (excellent anti-oxidation ability) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี บิสมัทนาเตตสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) วิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal method) วิธีโซลิดสเตท (solid-state reaction) และวิธีซอล-เจล (sol-gel method) เป็นต้น ซึ่งทำให้ได้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแตกต่างกันไป โดยขึ้นกับลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทนาเตตอย่างเดียวยังไม่สูงพอ เนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานแคบ จึงทำให้เกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pair) เกิดขึ้นได้ง่าย

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะบิสมัทนาเตตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ เพื่อทราบลักษณะทางกายภาพและสมบัติต่างๆ โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากการเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลมีข้อดี คือ ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ สามารถสังเคราะห์โลหะออกไซด์ได้เสร็จภายในขั้นตอนเดียว สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร นอกจากนี้ยังทดสอบและศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น เมธิลีนบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ และสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสงวิสิเบิล

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์บิสมัธวานาเดตบริสุทธ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของบิสมัธวานาเดตบริสุทธ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+}
3. เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตบริสุทธ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในการย่อยสลายเมธิลลินบลู โรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ และสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสง วิสิเบิล
4. เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าภายใต้แสงวิสิเบิล
5. เพื่อวิเคราะห์หาการหาตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสง
6. เพื่ออธิบายกลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตบริสุทธ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนโลหะ

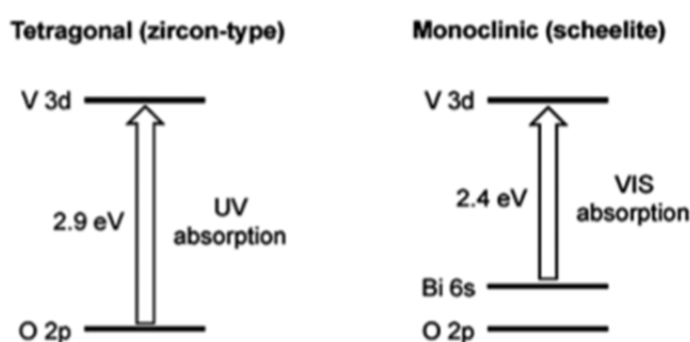
บทที่ 2

เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ กระดาษ และเครื่องสำอาง เป็นต้น โดยสามารถแบ่งสีย้อมตามโครงสร้างทางเคมีและหมู่พันธะที่ให้สีออกเป็นหลายกลุ่ม ตัวอย่างเช่น สีอะโซ (azo) สีไตรอะริลมีเทน (triarylmethane) และสีแอนทราควิโนน (anthraquinone) เป็นต้น [1] สีอะโซเป็นสีที่ถูกใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมฟอกย้อมถึงร้อยละ 70 [2] เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่อะโซ ($-N=N-$) และหมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3^-$) ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน จึงทำให้เกิดส่วนประกอบที่ขาดแคลนอิเล็กตรอนและต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแบคทีเรีย ส่วนอินดิโกคาร์ไบน์ เป็นสีย้อมจำพวก anionic dyes ที่นิยมใช้ในการย้อมเส้นใยยีนส์ และมีหมู่ซัลโฟนิค ($-SO_3^-$) เป็นองค์ประกอบเช่นกัน [3] ทั้งสีอะโซและอินดิโกคาร์ไบน์จึงเป็นสีที่ย่อยสลายในธรรมชาติได้ยาก และมีความเป็นพิษต่อคนและสัตว์ เช่น ไปยับยั้งการเจริญเติบโตของสาหร่าย โดยเป็นผลมาจากการที่สารละลายสีย้อมดูดซับแสงเอาไว้ ทำให้สาหร่ายได้รับแสงน้อยลง [4] ด้วยเหตุนี้ การบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้สีย้อมโดยเฉพาะสีอะโซและอินดิโกคาร์ไบน์ก่อนจะปล่อยสู่แหล่งน้ำจึงมีความจำเป็น เทคโนโลยีที่ใช้ในการกำจัดสีย้อมในงานวิจัยนี้ คือ การย่อยสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแสง (photocatalytic degradation) [5,6] ซึ่งมีประสิทธิภาพสูง โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดต

บิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 แบบ คือ 1) มอนอคลินิกซีไลต์ (monoclinic scheelite), 2) เทตระกอนอลแบบเซอร์คอน (tetragonal zircon) และ 3) เทตระกอนอลซีไลต์ (tetragonal scheelite) โดยบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) มีความสามารถในการแตกสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงสูงกว่าเมื่อเทียบกับบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบเทตระกอนอล ($E_g = 3.1 \text{ eV}$) ภายใต้แสงวิสิเบิล [8] นอกจากนี้ ข้อดีอื่นๆ ของบิสมัทวานาเดต อาทิ ไม่เป็นพิษ มีเสถียรภาพสูง เป็นต้น [9] สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดต มีความสัมพันธ์อย่างมากกับโครงสร้างผลึก เนื่องจากว่า โครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิกซีไลต์ มีกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สูง สำหรับการเกิดออกซิเดชันของน้ำกับออกซิเจน ซึ่งส่วนใหญ่แล้วบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างมอนอคลินิก และเทตระกอนอลแบบซีไลต์จะมีกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าบิสมัทวานาเดตโครงสร้างแบบเซอร์คอน เนื่องจากการดูดซับโฟตอนที่ดี เพราะมีค่าพลังงานช่องว่างที่แคบ ซึ่งบิสมัทวานาเดตโครงสร้างแบบซีไลต์มีพลังงานช่องว่าง เท่ากับ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนบิสมัทวานาเดตโครงสร้างแบบเซอร์คอนมีพลังงานช่องว่าง เท่ากับ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยรูป 2.1

แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างบิสมีทวานาเดตเทตระกอนอลแบบ zircon ที่มีการถ่ายโอนประจุจาก O 2p ไปยัง V 3d และบิสมีทวานาเดตมอนอคลินิกแบบซีไลต์ ที่มีพลังงานช่องว่างลดลง เนื่องจากสถานะของ 6s ของ Bi^{3+} สูงกว่า O 2p และการเปลี่ยน $\text{Bi } 6s^2$ ขึ้นไปยัง V 3d ดังนั้นโครงสร้างของบิสมีทวานาเดตแต่ละแบบมีความแตกต่างกัน ส่งผลทำให้มีการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่แตกต่างกัน ซึ่งบิสมีทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบมอนอคลินิกแบบซีไลต์ มีการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ดีกว่าอีก 2 โครงสร้าง



รูป 2.1 โครงสร้างแถบพลังงานของบิสมีทวานาเดตแบบเทตระกอนอลแบบ zircon และบิสมีทวานาเดตมอนอคลินิกแบบซีไลต์ [10]

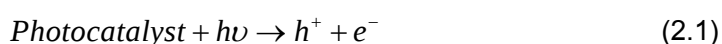
อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของบิสมีทวานาเดตยังมีข้อจำกัดเนื่องจากมีรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนโฮลสูง ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงลดลง ดังนั้นการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของบิสมีทวานาเดตให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นจำเป็นต้องมีการยับยั้งการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งทำได้โดยการเจือรวมด้วยโลหะไอออน เช่น $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ เพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของบิสมีทวานาเดตให้มีความสามารถในการแยกประจุพาหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ การย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์กลุ่มสีย้อมแบบโดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงแบบวิวิธพันธ์เป็นเทคนิคที่สามารถนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากโรงงานฟอกย้อมได้โดยอาศัยกระบวนการทางกายภาพร่วมกับกระบวนการทางเคมี โดยจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมสีแตกตัวออก ทำให้ค่าสีของน้ำเสียจึงมีค่าลดลง ข้อดีของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสำหรับการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ ได้แก่ มีประสิทธิภาพสูง ใช้แสงอาทิตย์ในการกระตุ้นให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงซึ่งเป็นแหล่งพลังงานได้เปล่าจากธรรมชาติ ราคาไม่สูงเทียบกับกระบวนการอื่น การใช้งานไม่ซับซ้อน และพัฒนาใช้กับการบำบัดน้ำเสียในปริมาณมากได้

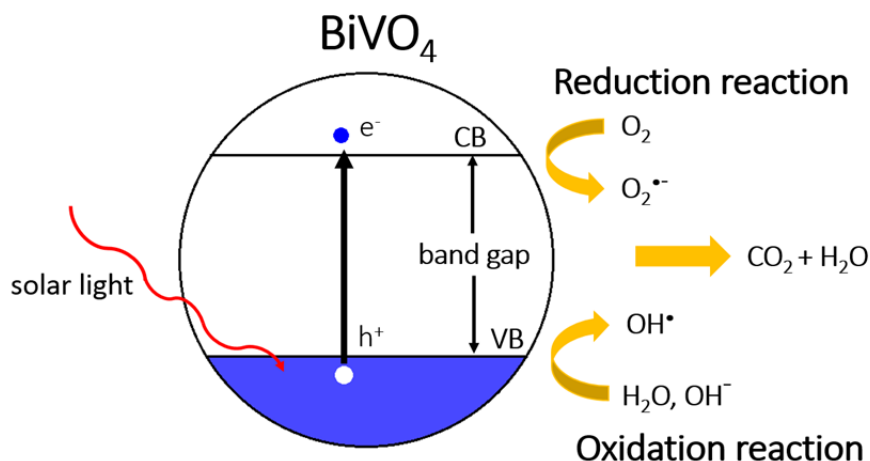
ปัจจัยหลักทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีประสิทธิภาพสูง คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ที่มีประสิทธิภาพ บิสมัธวานาเดต (bismuth vanadate: BiVO_4) มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งนิยมนำไปประยุกต์เกี่ยวกับทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การกำจัดสารย้อมสีในน้ำทิ้ง โดยมีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับวัสดุบิสมัธวานาเดตทั้งการเตรียม การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [11-15] สำหรับการจัดสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มสีย้อมในน้ำ ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัธวานาเดตในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ ได้แก่

- (1) สามารถใช้แสงอาทิตย์ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานธรรมชาติในการกระตุ้นได้ เนื่องจากบิสมัธวานาเดตมีค่าแถบช่องว่างประมาณ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์สำหรับโครงสร้างแบบมอนอคลินิก ซึ่งขนาดของแถบช่องว่างของบิสมัธวานาเดตสามารถใช้แสงอาทิตย์กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาได้
- (2) มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มสีย้อม ในกลุ่มโลหะออกไซด์
- (3) สามารถเตรียมได้หลายรูปแบบ ทั้งแบบผงและฟิล์ม ขึ้นกับการนำไปประยุกต์ใช้งาน

กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ สามารถอธิบายได้ดังนี้

โดยทั่วไปแล้วหลักการและกลไกการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์หรือสารที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์เกิดขึ้น ได้แก่ แสงที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ คือ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band: VB) เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (conduction band: CB) ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำดังสมการที่ 2.1 และรูป 2.2





รูป 2.2 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมาทริวาเนต

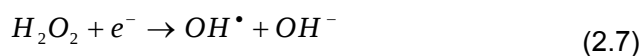
ปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยโฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, $OH^\bullet$) ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้ ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำนั้น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\bullet-}$) ดังสมการที่ 2.4 และเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยากับโฮลจะเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($HO_2^{\bullet-}$) ดังสมการที่ 2.5 ถ้า $HO_2^{\bullet-}$ รวมกัน ผลที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน (O_2) ดังสมการที่ 2.6 ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำหรือจากซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ ดังสมการที่ 2.7 และ 2.8 ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิคัลสามารถเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้เช่นกันและผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำคือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ [16-17]

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ปฏิกิริยารีดักชัน





ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่ [18]

1. ความเข้มแสง (light intensity) และความยาวคลื่นแสง (wavelength) ที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกระตุ้น อาจอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลต หรือช่วงที่ตามองเห็นได้ (visible)
2. อุณหภูมิของปฏิกิริยา (reaction temperature) อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถเกิดในอัตราที่ต่ำเมื่ออุณหภูมิในปฏิกิริยาสูงหรือต่ำเกินไป เนื่องจากอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole recombination) จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนกลายเป็นความร้อน นอกจากนั้นการดูดซับ (adsorption) บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง
3. ค่าพีเอชของสารละลาย (pH solution) มีผลต่อการเปลี่ยนค่าประจุบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าประจุบนผิวนบนพื้นผิว ยังมีผลต่อการดูดซับ (adsorption) ของสารอินทรีย์ต่างๆ ค่าพีเอชที่เปลี่ยนสามารถเพิ่มหรือลดปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ions) ที่พื้นผิวซึ่งมีผลต่อการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical) นอกจากนี้ค่าพีเอชยังมีอิทธิพลต่อความเสถียรในการกระจายตัวของสารละลายระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบอินทรีย์ (dispersion stability)
4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst loading) หากมีมากเกินไปจะส่งผลให้แสงที่ส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากมีความทึบแสงมาก จนทำให้ความสามารถในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงลดลง
5. ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ (initial concentration of organic) หากมีค่าเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้น ก่อให้เกิดสารอินเตอร์มีเดียตเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง
6. เครื่องปฏิกรณ์ (reactors) เป็นหนึ่งปัจจัยที่สำคัญอย่างมากในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์นั้นสามารถรับความเข้มแสงได้สูง จะส่งผลให้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบนั้นเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยากับสารละลายสีย้อม ซึ่งในงานวิจัยได้มีการนำวัสดุ เช่น แก้ว อะลูมิเนียม ลูกบอลพลาสติกใส ตาข่ายเส้นใย เป็นต้น นำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2015 Zhou และคณะ [19] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทั้งสแตนและโมลิบดีนัมสำหรับนำไปบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการพอลิเมอร์โฟลตติง น้ำเสียมีส่วนผสมของพาเซิล ไฮโดรไลซ์ พอลิอะคลิลาไมด์ เท่ากับร้อยละ 0.5 และ 1.5 โดยอะตอม โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าผลึกของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทั้งสแตนและโมลิบดีนัม มีโครงสร้างเป็นแบบมอนอคลินิกซีทไลต์ ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทั้งสแตนและโมลิบดีนัมถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของบิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วย แผ่นขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตรไม่สม่ำเสมอมีพื้นผิวที่เรียบและอนุภาคของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยทั้งสแตนและโมลิบดีนัมมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอขนาดประมาณ 2-4 ไมโครเมตรและมีพื้นผิวที่ขรุขระไม่เรียบ การศึกษาโดยเทคนิคยูวีวิสสเปกโทรสโกปีของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่า 2.40 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย ทั้งสแตน 0.5 และโมลิบดีนัม 1.5 พบว่ามีการเลื่อนไปจากความยาวคลื่นช่วงสีแดงเล็กน้อย แถบช่องว่างพลังงานมีค่า 2.33 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย ทั้งสแตน 0.5 และโมลิบดีนัม 1.5 ในการย่อยสลาย โรดามีนบีภายใต้แสงวิสิเบิล (หลอดซีนอน 300 วัตต์) และหากนำบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย ทั้งสแตน ร้อยละ 0.5 โดยอะตอม และโมลิบดีนัมร้อยละ 1.5โดยอะตอม ย่อยสลาย พาเซิล ไฮโดรไลซ์ พอลิอะคลิลาไมด์ ภายใต้แสงวิสิเบิล (หลอดซีนอน300วัตต์) ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 43

ในปี ค.ศ. 2013 Usai และคณะ [20] ได้ศึกษาการเตรียมสารบิสมัทวานาเดต ที่เจือด้วยอิตเทรียม และพัฒนาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง อัตราส่วนที่แตกต่างกันของอิตเทรียมต่อบิสมัทวานาเดตร้อยละ 2,3,4,5,6 และ 10 โดยอะตอม ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า เป็นโครงสร้างแบบมอนอคลินิกของบิสมัทวานาเดต ตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 75-1866 และมีเฟสผสมเป็นเฟสเทอร์คอนอลของบิสมัทวานาเดต ตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 14-0133 ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย อิตเทรียมถูกศึกษาโดย

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าบิสมัธวานาเดตมีรูปร่างเป็นแท่ง รูปร่างไม่สม่ำเสมอ เมื่อเจือจัตเตรียมในปริมาณร้อยละ 2 และ 3 โดยอะตอม รูปร่างจะเริ่มคล้ายปริซึม ส่วนการเจือจัตด้วยอิตเทรียมร้อยละ 4 5 และ 10 โดยอะตอม ลักษณะรูปร่างเปลี่ยนเป็นแท่ง แต่มีขนาดที่ลดลงมาก ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดต โครงสร้างผสมระหว่างมอนอกลิโนค และ เททะรคอนอล ที่เจือจัตด้วย อิตเทรียม ในการย่อยสลาย เมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่า โครงสร้างผสมระหว่างมอนอกลิโนค และ เททะรคอนอล ที่เจือจัตด้วย อิตเทรียม 3 ร้อยละโดยอะตอม ย่อยสลายเมทิลีนบลู ได้สูงที่สุด เท่ากับร้อยละ 100

ในปี ค.ศ. 2017 Xue และคณะ [21] ได้ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตทรงกลมที่เจือจัตด้วยยูโรเปียม และฟลูออรีนในอัตราส่วนที่แตกต่างกันของบิสมัธวานาเดตที่เจือจัตด้วย ยูโรเปียมร้อยละ 0.47 และฟลูออรีน 0.59 โดยมวล ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าโครงสร้างแบบมอนอกลิโนคขึ้นตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 83-1669 ยูโรเปียม เข้าไปแทนที่บิสมัทเป็นผลทำให้เฟสเปลี่ยนเป็นเททะรคอนอล ขึ้นตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 14-0133 ส่วนฟลูออรีนเข้าไปแทนที่ออกซิเจน ซึ่งฟลูออรีนมีขนาดเล็กกว่า ทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยว ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัธวานาเดตทรงกลมที่เจือจัตด้วยยูโรเปียม และฟลูออรีน ถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของบิสมัธวานาเดตมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วย แผ่นขนาดระดับ ไมโครเมตร ส่วนอนุภาคของบิสมัธวานาเดตที่เจือจัตด้วยยูโรเปียม และฟลูออรีน มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดประมาณ 1.5-4 ไมโครเมตร มีผิวเรียบและมีความเป็นผลึกสูง การศึกษาโดยเทคนิคยูวีวิสิสเปกโทรสโกปีของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์พบว่าการดูดกลืนแสงในช่วง ซึ่งตรงกับแถบช่องว่างพลังงาน 2.44 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนบิสมัธวานาเดตที่เจือจัตด้วย ยูโรเปียมและฟลูออรีน พบว่าไปช่วยขยายแถบช่องว่าง พลังงาน ให้มีค่าเพิ่มขึ้นอยู่ที่ ประมาณ 2.80 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตที่เจือจัตด้วย ยูโรเปียมร้อยละ 0.47 และฟลูออรีน 0.59 โดยมวล เหมาะสมในการย่อยสลาย โรดามีนบี ภายใต้แสงฮาไลท์กำลัง 400 วัตต์จำลองความยาวคลื่นของแสงอาทิตย์ช่วง 380-800 นาโนเมตร ร้อยละ 98

ในปี ค.ศ. 2017 Regmi และคณะ [22] ได้ศึกษาการใช้พลังงานจากแสงใกล้อินฟราเรดสำหรับการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยใช้บิสมัธวานาเดตที่เจือจัตด้วย อิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม ที่อัตราส่วนโดยโมล 6:3:3 ตามลำดับ ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นได้ ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์

มีเฟสของมอนอคลิค ซิทไลท์ ขึ้นตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 14-0688 โดยที่มี
 อิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม เข้าไปแทนที่บิสมัท ซึ่งบิสมัทมีรัศมีอะตอมใหญ่กว่า ทำให้
 มีช่องว่างเพิ่มขึ้น โครงสร้างเกิดการบิดเบือน การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของและ
 บิสมัธวานาเดตที่เจือด้วยอิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์
 อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่า อนุภาค
 ของบิสมัธวานาเดตที่เจือด้วยอิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม รูปร่างเป็นอนุภาคคล้ายเม็ด
 บิทขนาด 1-4 ไมโครเมตร ส่วนการศึกษาโดยใช้ ยูวีวิส สเปกโทรสโกปี ของบิสมัธวานาเดตบริ
 สุทธิ์พบว่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่า 2.43 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนบิสมัธวานาเดตที่เจือด้วย
 อิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม อัตราส่วนร้อยละ 6:3:3 โดยโมล แถบช่องว่างพลังงานมี
 ค่า 2.34 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ
 บิสมัธวานาเดตที่เจือด้วย อิตเทอร์เบียม เออร์เบียม และทูลเลียม อัตราส่วนโดยมวล 6:3:3 ใน
 การย่อยสลายของ เมทิลีนบลู ภายใต้พลังงานจากแสงใกล้อินฟราเรด ใช้เวลา 480 นาที ถึงร้อย
 ละ 74.4

ในปี ค.ศ. 2015 Zhou และคณะ [23] ได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพ
 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ที่ใช้บิสมัธวานาเดตเจือด้วยทั้งสแตนผสมกับแกรฟีน
 ทรงกระบอก อัตราส่วนของแกรฟีนร้อยละ 4 โดยมวล ที่เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
 จากนั้นได้ จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า
 บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์เป็นโครงสร้างแบบมอนอคลิคขึ้นตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่
 014-0688 และ บิสมัธวานาเดตเจือด้วยทั้งสแตนผสมกับแกรฟีนทรงกระบอก อัตราส่วนของแกร
 ฟีนร้อยละ 4 โดยมวล มีโครงสร้างแบบผสม ทั้งมอนอคลิค กับเททระกอนอล ขึ้นตรงกับ
 ไฟล์ข้อมูลมาตรฐานเลขที่ 14-0133 ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัธวานาเดตที่เจือ
 ด้วยทั้งสแตนและโมลิบดีนัมถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า
 อนุภาคของบิสมัธวานาเดตมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วย โครงสร้างที่เป็นทรงกระบอก และมี
 ขนาดน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งจะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนแผ่น แกรฟีน ส่วน
 การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตเจือด้วยทั้งสแตนผสมกับ
 แกรฟีนทรงกระบอก อัตราส่วนของแกรฟีนร้อยละ 4 โดยมวล ในการย่อยสลาย เมทิลีนบลู
 ภายใต้แสงวิสิเบิล ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 100

ในปี ค.ศ. 2013 Wang และคณะ [24] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ของบิสมัธวานาเดตที่เจือ
 ด้วยแลนทานัมและโบรอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อย
 สลาย เมทิลีน ออเรนจ์ อัตราส่วนที่แตกต่างกันของแลนทานัมและโบรอนต่อบิสมัธวานาเดต ที่

อัตราส่วนร้อยละ 0.01, 0.02, 0.05 และ 0.08 โดยโมลที่เตรียมโดยกระบวนการซอล เจล จากนั้นได้ศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าผลึกของ บิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยแลนทานัมและโบรอน มีเฟสมอนอคลินิคขึ้นตรงกับไฟล์ข้อมูล มาตรฐานเลขที่ 75-1866 มีโครงสร้างเป็นแบบมอนอคลินิคซิลไลต์ ส่วนลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วยแลนทานัมและโบรอน ถูกศึกษาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของบิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วย อนุภาคทรงกลมทุกตัวอย่าง เมื่อเจือโบรอนเข้าไปในบิสมัทวานาเดต อนุภาคจะมีความต่างกัน เพียงเล็กน้อย แต่เมื่อเจือแลนทานัมเข้าไป จะสังเกตได้ชัดว่าอนุภาคมีขนาดลดลง การศึกษา โดยเทคนิคยูวีวิสเปกโทรสโกปีของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์พบว่าชั้นพลังงานมีค่า 2.29 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับค่ามาตรฐาน ส่วนบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย แลนทานัมและโบรอน พบว่ามีการเลื่อนไปจากความยาวคลื่นช่วงสีแดงเล็กน้อย ชั้นพลังงานมีค่า 2.11 อิเล็กตรอน โวลต์ ส่วนการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย แลนทานัมและโบรอน ในการย่อยสลาย เมทิล ออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิลสูงถึงร้อยละ 98

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ข้อมูลในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการในการเตรียมบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือรวมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.025-2.0 โดยโมล โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาหาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เทคนิคยูวีวิสสเปกโทรโฟโตเมตรี เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์เรย์ เทคนิคสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ เทคนิคและทำการตรวจสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ โรดามินบี และสีย้อมจากอุตสาหกรรมภายใต้แสงวิสิเบิล

3.1 การสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ

การสังเคราะห์บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์

1. ชั่งบิสมัธไนเตรตเพนตะไฮเดรตหนัก 1.5281 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ คนสารละลายด้วย แท่งแม่เหล็กคนสารจนสารละลายหมด จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
2. ชั่งแอมโมเนียมวานาเดตหนัก 0.3648 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ คนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารจนสารละลายหมด จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
3. นำสารละลายบิสมัธไนเตรตเพนตะไฮเดรตและสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต ผสมเข้าด้วยกันในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. หลังจาก 15 นาที ปรับค่าความเป็นกรดเบสให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที
5. นำสารละลายผสมดังกล่าวเติมลงในชุดไฮโดรเทอร์มอล นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งได้ค่าความเป็นกรดเบสเท่ากับ 7 โดยการปั่นเหวี่ยงที่ 7,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
7. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การสังเคราะห์บิสมัธวานาเดตที่เจือด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$

1. ชั่งบิสมัธในเทรตเพนตะไฮเดรตหนัก 1.5281 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ คนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารจนสารละลายหมด จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
2. ชั่งแอมโมเนียมวานาเดตหนัก 0.3648 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 2.5 โมลาร์ คนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารจนสารละลายหมด จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ในขวดปรับปริมาตร
3. นำสารละลายบิสมัธในเทรตเพนตะไฮเดรตและสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต ผสมเข้าด้วยกันในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. นำสารละลายซีเรียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต/โมลิบดีนัตไดไฮเดรต ยิตเทียมไนเตรด/ทังสเตนไนเตรดไฮเดรต และยิตเทียมไนเตรดเฮกซะไฮเดรต/โมลิบดีนัตไดไฮเดรต ที่คำนวณในปริมาณร้อยละ 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมลใส่ในสารละลายผสมข้างต้น
5. หลังจาก 15 นาที ปรับค่าความเป็นกรดเบสให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที
6. นำสารละลายผสมดังกล่าวเติมลงในชุดไฮโดรเทอร์มอล นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
7. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกระทั่งได้ค่าความเป็นกรดเบสเท่ากับ 7 โดยการปั่นเหวี่ยงที่ 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
8. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.2 การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1. เตรียมผงตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละโดยโมลต่างๆ
2. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ความเข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลาร์ ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตร
3. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมแล้วผสมลงในสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบีที่เตรียมได้จากข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันเป็นเวลา 5 นาที

4. จากนั้นคนด้วยแมกเนติกสเตอร์ในกล่องดำปิดฝาทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงโดย 1 ชั่วโมงแรกเก็บสารทุกๆ 15 นาที และอีก 1 ชั่วโมงเก็บสารทุกๆ 30 นาที เพื่อให้การดูดซับและการคายของเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบีถึงจุดสมดุล
5. ทำการฉายแสงโดยใช้หลอดฮาโลเจน ขนาด 50 วัตต์ ระยะห่างจากสาร 10 เซนติเมตรเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้วเก็บสารละลายทุกๆ 15 นาที
6. นำสารละลายตัวอย่างที่ทำการเก็บไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge ด้วยความเร็ว 3,500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้สารละลายตกตะกอน
7. ทำการดูดสารละลายใสของเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบีใส่ในคิ่วเวท
8. นำสารละลายในคิ่วเวทไปวัดการดูดกลืนแสงโดยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีย้อมเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ โรดามีนบี และสารย้อมผ้าจากอุตสาหกรรมในจังหวัดเชียงใหม่ หาได้จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบอินทรีย์ที่ฉายแสงในเวลาต่างๆ และคำนวณโดยใช้สมการ (1)

$$\% \text{ degradation} = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ	%degradation	คือ	ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์
		C_0	คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารประกอบอินทรีย์
		C	คือ ความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์หลังจากการฉายแสงที่เวลาใดๆ

3.3 การทดสอบการดักจับ Active species ในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง

1. เตรียมผงตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตบิสฟุทรีและบิสมัทวานาเดตที่เจือด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} ในปริมาณร้อยละโดยโมลต่างๆ
2. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบีความเข้มข้น 2.0×10^{-5} โมลาร์ ในน้ำปราศจากไอออนไนเตรต 100 มิลลิลิตร
3. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ชั่งผงซิลเวอร์ไนเตรต 0.034 กรัม เตรียมที่ความเข้มข้น 2.0×10^{-3} โมลาร์ ผสมลงในสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีน

- บี ที่เตรียมได้จากข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันเป็นเวลา 5 นาที
4. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ชั่งผงโพแทสเซียมไอโอไดด์ 0.033 กรัม เตรียมที่ความเข้มข้น 2.0×10^{-3} โมลาร์ ผสมลงในสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ที่เตรียมได้จากข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันเป็นเวลา 5 นาที
 5. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ชั่งผงเบนโซควิโนน 0.022 กรัม เตรียมที่ความเข้มข้น 2.0×10^{-3} โมลาร์ ผสมลงในสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ที่เตรียมได้จากข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันเป็นเวลา 5 นาที
 6. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ตูตสารละลายโพรฟานอลความเข้มข้น 2.0×10^{-3} โมลาร์ผสมลงในสารละลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ที่เตรียมได้จากข้อ 2 จากนั้นนำสารละลายไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันเป็นเวลา 5 นาที
 7. จากนั้นคนด้วยแมกเนติกสเตอร์ในกล่องดำปิดฝาทิ้งไว้ 2 ชั่วโมงโดย 1 ชั่วโมงแรกทำการเก็บสารทุกๆ 15 นาที และอีก 1 ชั่วโมงเก็บสารทุกๆ 30 นาที เพื่อให้การดูดซับและการคายของเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบีถึงจุดสมดุล
 8. ทำการฉายแสงโดยใช้หลอดฮาโลเจน ขนาด 50 วัตต์ ระยะห่างจากสาร 10 เซนติเมตรเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเก็บสารละลายทุกๆ 15 นาที
 9. นำสารละลายตัวอย่างที่ทำการเก็บไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge ด้วยความเร็ว 3,500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้สารละลายเกิดการตกตะกอน
 10. ทำการดูดสารละลายใสของเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ใส่ในคิวเวท
 11. นำสารละลายในคิวเวทไปวัดการดูดกลืนแสงโดยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

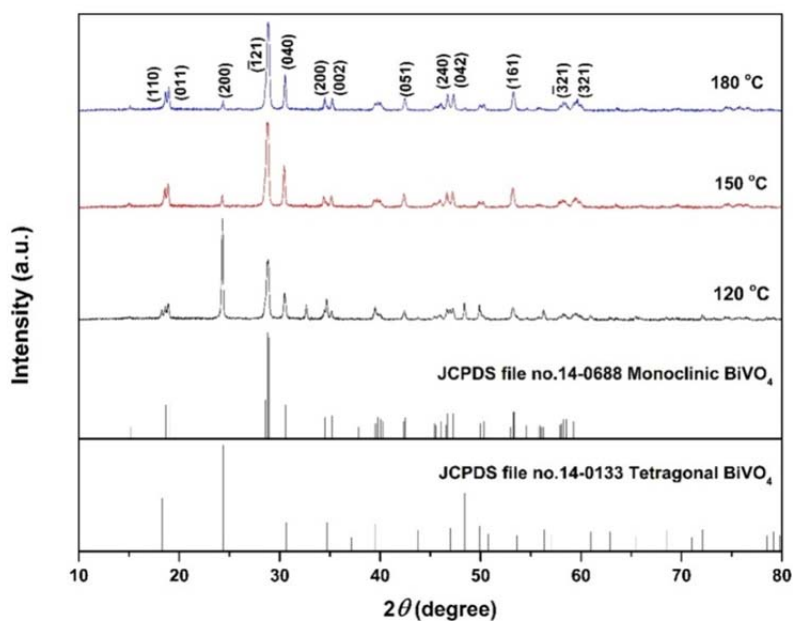
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้เป็นการอธิบายถึงผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองเกี่ยวกับลักษณะทางเคมีกายภาพและทางแสงของบิสมัทธานาเดตบริสุทธิ์ บิสมัทธานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$, $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ และผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์ โรดามีนบี และสีย้อมจากอุตสาหกรรมภายใต้แสงที่ตามองเห็น โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ซึ่งในบทนี้จะแบ่งออกเป็น 3 หัวข้อย่อยตามชนิดของวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่ 1) บิสมัทธานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 2) บิสมัทธานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ และ 3) บิสมัทธานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$

1. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองของบิสมัทธานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$

เมื่อวิเคราะห์บิสมัทธานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าบิสมัทธานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างมอนอคลินิกและเทตระกอนอลซึ่งตรงกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 14-0688 และ 14-0133 ตามลำดับ แสดงดังรูป 4.1 และพบว่าเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นทำให้เฟสเทตระกอนอลลดลงในขณะที่เฟสมอนอคลินิกเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ว่าเฟสมอนอคลินิกเสถียรที่อุณหภูมิสูง จากข้อมูลการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์สามารถหาขนาดผลึกและปริมาณองค์ประกอบของเฟสเทตระกอนอลและมอนอคลินิก พบว่าขนาดผลึกของบิสมัทธานาเดตเฟสเทตระกอนอลมีขนาดใหญ่กว่าบิสมัทธานาเดตเฟสมอนอคลินิก ดังแสดงในตาราง 4.1 และ 4.2



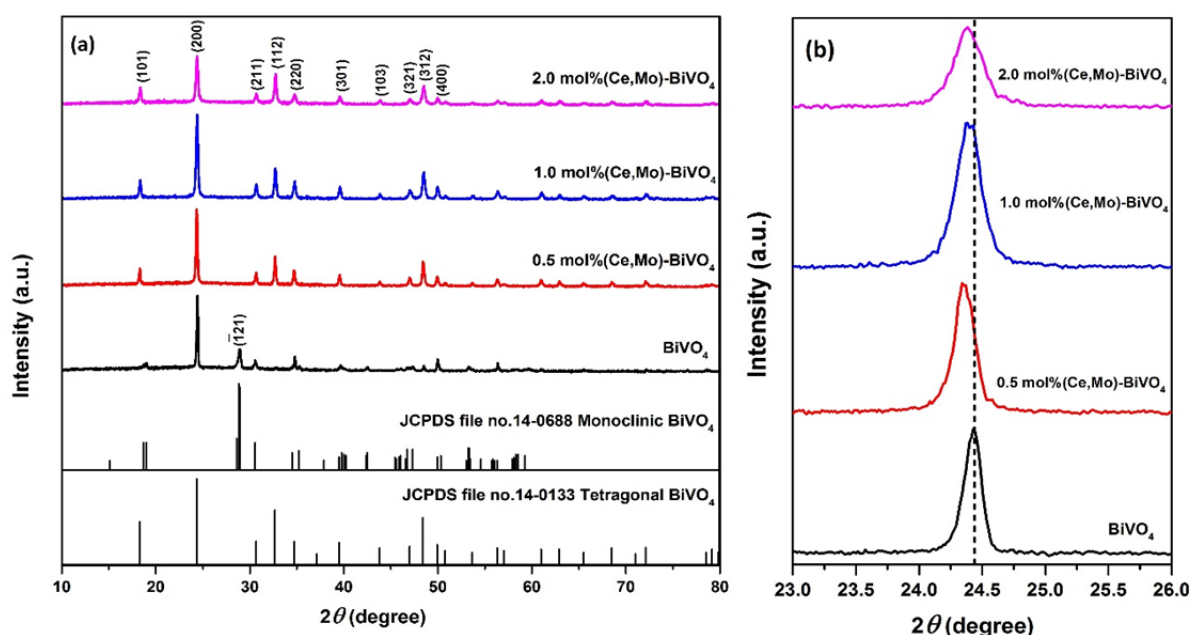
รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตบิสฟุทรีที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตาราง 4.1 องค์ประกอบเฟสของบิสมัธวานาเดตบิสฟุทรีที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Phase composition (%)	
	monoclinic	tetragonal
120	37.43	62.57
150	85.15	14.85
180	88.08	11.92

ตาราง 4.2 ขนาดผลึกของบิสัรวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

Temperature (°C)	Tetragonal (200)				Monoclinic ($\bar{1}21$)			
	$2\theta(^{\circ})$	$\cos \theta(^{\circ})$	FWHM (radian)	Crystallite size (nm)	$2\theta(^{\circ})$	$\cos \theta(^{\circ})$	FWHM (radian)	Crystallite size (nm)
120	24.301	0.9776	0.00296	47.36	28.799	0.9686	0.00585	24.24
150	24.279	0.9777	0.00283	49.67	28.774	0.9687	0.00597	23.74
180	24.354	0.9775	0.00301	46.58	28.852	0.9685	0.00585	24.24



รูป 4.2 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมล (b) การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ช่วง 23-26 องศา

เมื่อวิเคราะห์บิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ พบว่าเมื่อเจือด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ทำให้โครงสร้างเฟสผสมระหว่างมอนอคลินิกและเททรากอนอลเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเททรากอนอลเท่านั้น และเมื่อขยายมุมการเลี้ยวเบนที่ 23-26 องศาพบว่าการเลื่อนของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปยังมุมสูงขึ้นซึ่งจากปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้สามารถคาดเดาได้ว่าไอออนโลหะ $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ อาจเข้าไปแทรกอยู่ในโครงสร้างของบิสัรวานาเดต ดังรูป 4.2 ขนาดผลึกของบิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล แสดงดังตาราง 4.3 และ 4.4

ตาราง 4.3 ขนาดผลึกของบิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ที่ปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมล ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

Ce, Mo content.	$2\theta(^{\circ})$	$\cos \theta(^{\circ})$	FWHM (radian)	Crystallite size (nm)
0 mol%	24.301(T)	0.9776 (T)	0.00296 (T)	47.36 (T)
	28.799 (M)	0.9686 (M)	0.00585 (M)	24.24 (M)
0.5 mol%	24.377	0.9775	0.00517	27.16
1.0 mol%	24.417	0.9774	0.00483	29.04
2.0 mol%	24.399	0.9774	0.00513	27.36

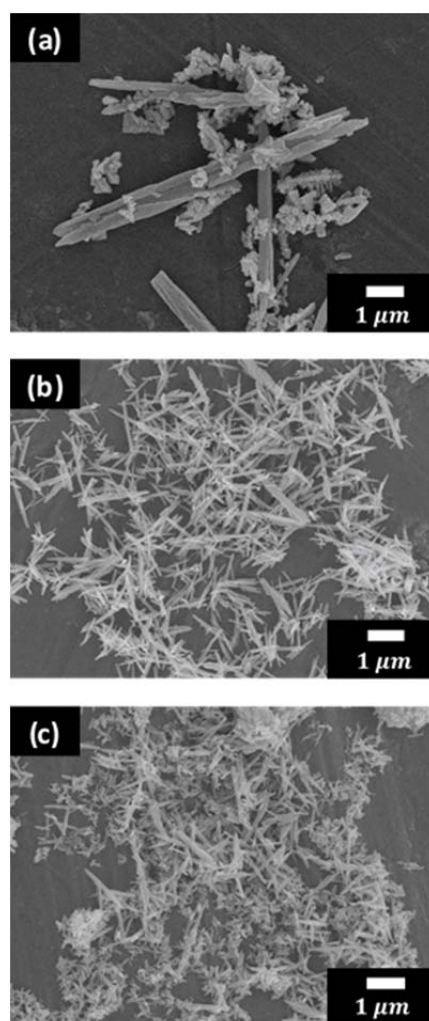
หมายเหตุ T=Tetragonal phase, M= Monoclinic phase

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคบรูว์สเตอร์และเทลเลอร์ของบิสัรวานาเดตบริสุทธิ์และบิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมล จากการทดลอง พื้นที่ผิวจำเพาะของบิสัรวานาเดตบริสุทธิ์และบิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมล แสดงดังตาราง 4.4 จากการตรวจสอบพบว่าการเพิ่มปริมาณซีเรียมและโมลิบดีนัมเข้าไปในบิสัรวานาเดตจะช่วยให้มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับบิสัรวานาเดตบริสุทธิ์ โดยที่บิสัรวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมลนั้นให้พื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ $24.22 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่บิสัรวานาเดตบริสุทธิ์นั้นมีพื้นที่ผิวเท่ากับ $11.74 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ การที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงมากขึ้น ทำให้สามารถคาดได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่หรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงนั้นจะทำให้มีบริเวณผิวสัมผัสที่จะทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงสูงขึ้นด้วย

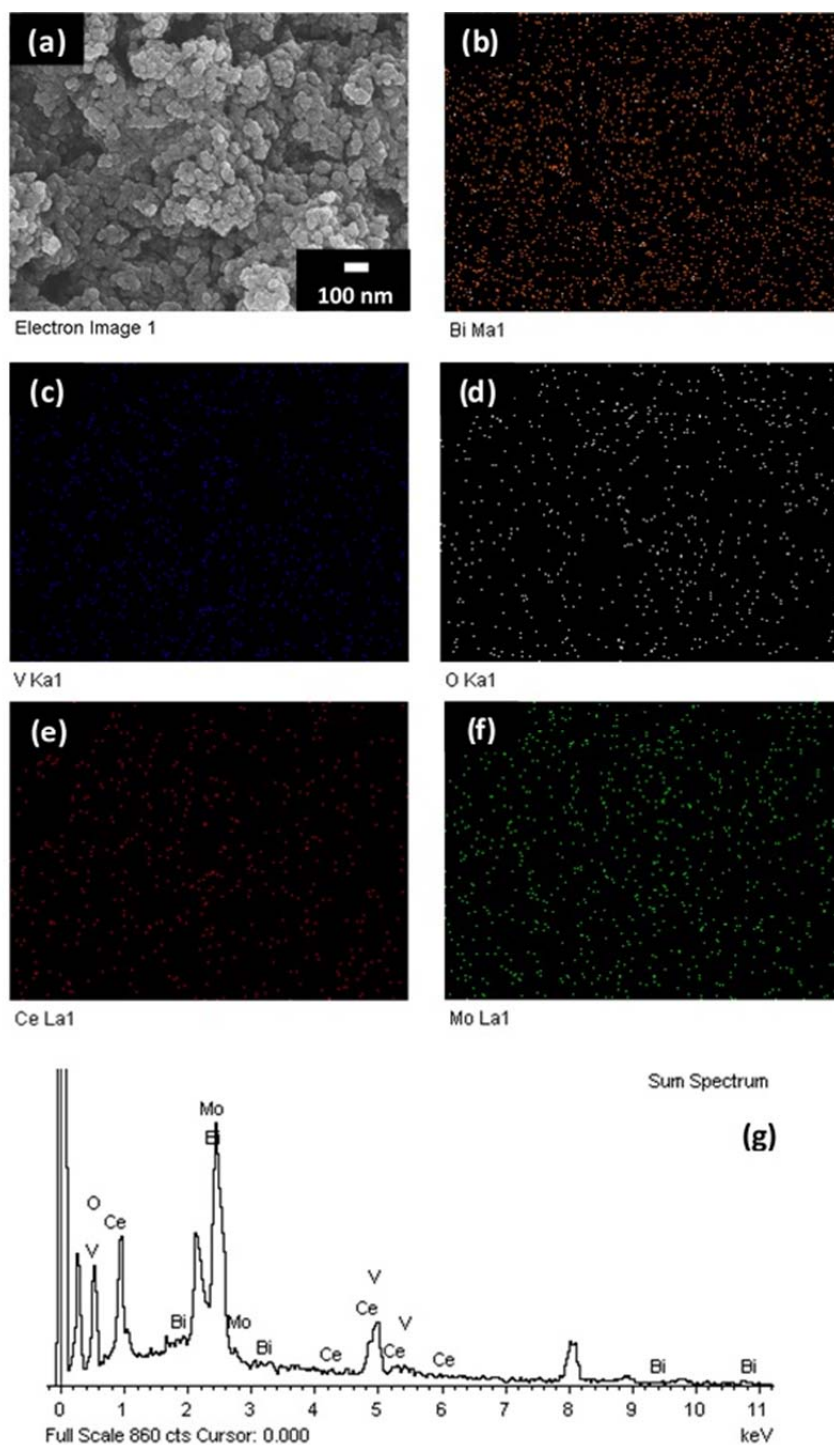
ตาราง 4.4 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละโดยโมลต่างๆ

ตัวอย่าง	BET specific surface area (m ² /g)
Pure BiVO ₄	11.74
(0.125Ce,0.125Mo)-BiVO ₄	17.21
(0.25Ce,0.25Mo)-BiVO ₄	24.22
(0.5Ce,0.5Mo)-BiVO ₄	15.86
(1.0Ce,1.0Mo)-BiVO ₄	16.46

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ของบิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์ บิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25 Ce และ 0.25 Mo โดยโมล แสดงดังรูป 4.3 พบว่าบิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์มีลักษณะรูปร่างแบบแท่งยาว 10 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร และมีอนุภาคแบบเกาะกลุ่มรวมกันกระจายอยู่ทั่วบริเวณมีขนาดประมาณ 0.3 ไมโครเมตร ส่วนบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25Ce และ 0.25Mo โดยโมล พบว่าบิส്മัธวานาเดตมีลักษณะรูปร่างแบบแท่ง ยาว 2 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 นาโนเมตร และเมื่อเจือด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 1.0Ce และ 1.0Mo โดยโมลพบว่าบิส്മัธวานาเดตมีขนาดลดลงโดยมีลักษณะรูปร่างแบบแท่ง ยาว 1 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 นาโนเมตรและจากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์พบว่าบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25Ce และ 0.25Mo โดยโมลประกอบไปด้วยธาตุ ออกซิเจน วานาเดียม บิส്മัธ ซีเรียม และโมลิบดีนัมแสดงดังรูป 4.4



รูป 4.3 ภาพถ่าย SEM ของ (a) บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (b) บิสมัธวานาเดตที่เจือรวมด้วย ซีเรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล (c) บิสมัธวานาเดตที่เจือรวม ด้วยซีเรียมร้อยละ 1.0 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 1.0 โดยโมล



รูป 4.4 (a) ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตที่เจือรวมด้วย Ce และ Mo และการกระจายตัวของโลหะ (b) บิสมัธ (c) วานาเดียม (d) ออกซิเจน (e) ซีเรียม (f) โมลิบดีนัม และ (g) สเปกตรัมการกระจายตัวพลังงานของรังสีเอกซ์ ในบิสมัธวานาเดตที่เจือรวมด้วยซีเรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมล เพื่อหาองค์ประกอบของธาตุและเลขออกซิเดชันของแต่ละธาตุ แสดงดังรูป 4.5 พบว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมล ประกอบด้วยธาตุ Bi 4f, Ce 3d, Mo 3d, O 1s และ V 2p บิสมัธเป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมล จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของบิสมัธพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 159 และ 164 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 160 และ 165 อิเล็กตรอนโวลต์ตรงกับระดับพลังงานที่ $4f_{7/2}$ และ $4f_{5/2}$ ตามลำดับซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Bi^{3+} ในบิสมัธวานาเดต และ $Bi^{3+}-OH$ ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างระหว่างกระบวนการเตรียมสารตัวอย่างแสดงดังรูป 4.5a วานาเดียมเป็นเป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมล จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุวานาเดียม พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 516 และ 524 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด V^{5+} แสดงดังรูป 4.5b ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัม จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุออกซิเจน พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 529, 530-531, 532-533 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับระดับพลังงานที่ 1s สามารถอธิบายถึงออกซิเจนที่อยู่ในแลตทิซของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ไอออน และน้ำ ตามลำดับแสดงดังรูป 4.5c ส่วนบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียม 10 โดยโมลและโมลิบดีนัม 10 โดยโมลจากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของซีเรียมเท่ากับ 881.82, 885.67 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $3d_{5/2}$ และพลังงานยึดเหนี่ยวของซีเรียมเท่ากับ 900.90, 904.10 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $3d_{3/2}$ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Ce^{3+} แสดงดังรูป 4.5d ในส่วนของโมลิบดีนัมพบว่าสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 232.18 และ 235.32 อิเล็กตรอนโวลต์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $3d_{5/2}$ และ $3d_{3/2}$ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Mo^{6+} แสดงดังรูป 4.5e

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4.1)$$

โดยที่
$$R_\infty = \frac{I}{I_0} \quad (4.2)$$

เมื่อ R_∞ คือ ค่าการสะท้อนแสงที่สัมพันธ์กับความหนาของตัวอย่าง ($\infty \rightarrow 1 =$ เกิดการสะท้อนแสงทั้งหมด, $\infty \rightarrow 0 =$ เกิดการทะลุผ่านของแสงหรือการดูดกลืนแสง)

I คือ ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ

I_0 คือ ความเข้มของแสงที่กระเจิง

แถบช่องว่างพลังงานสามารถหาได้จากการลากเส้นสัมผัสของสเปกตรัมจากการพลอตระหว่าง $h\nu/\lambda$ และ $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$

เมื่อ $F(R_\infty)$ คือ ฟังก์ชันของ Kubelka-Munk

$h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน ($eV, 1.602 \times 10^{-19} J$)

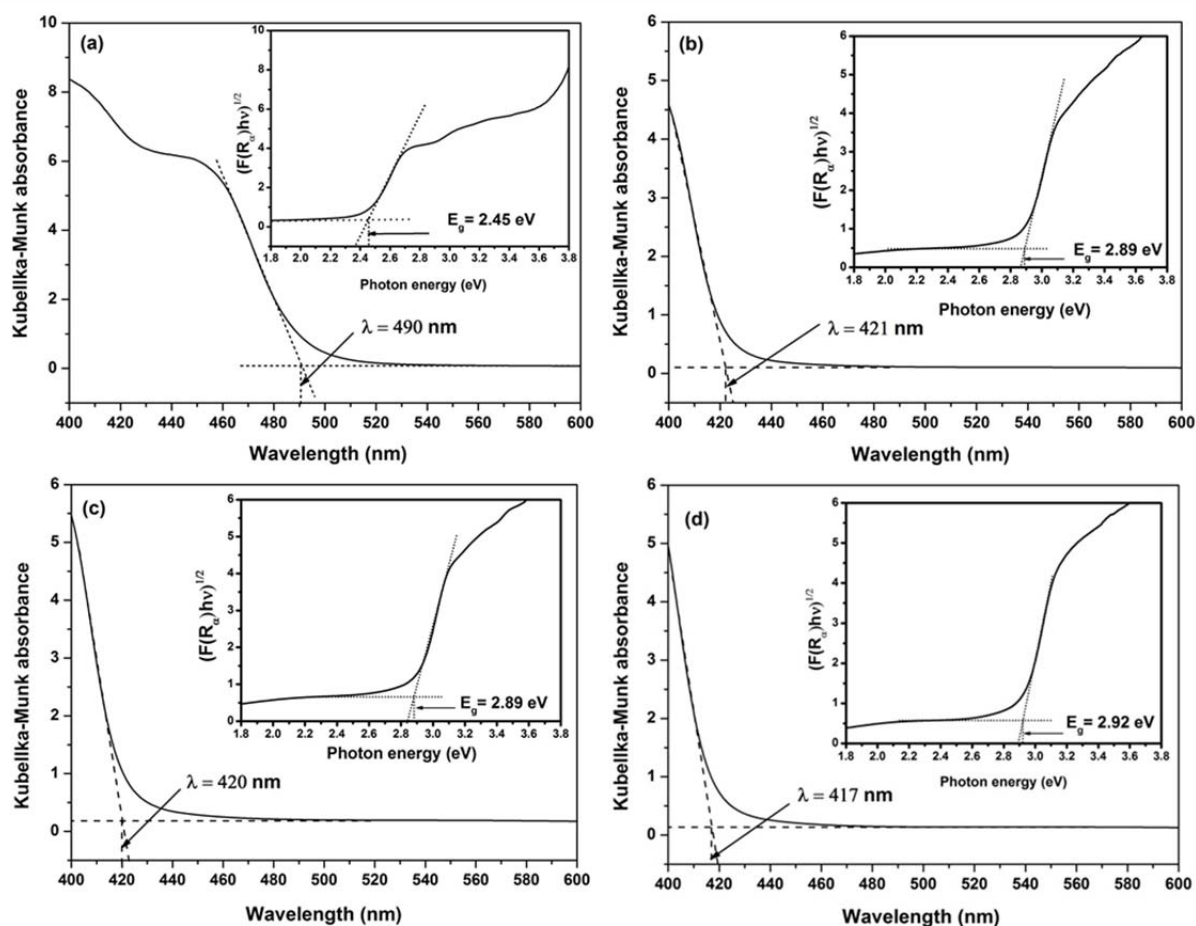
h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ($6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$)

c คือ ความเร็วแสง ($2.998 \times 10^8 m/s$)

λ คือ ความยาวคลื่นในช่วงที่ทำการทดลอง (nm)

โดยให้ ฟังก์ชันของ Kubelka-Munk เป็นแกน y และความยาวคลื่นเป็นแกน x จากนั้นลากเส้นสัมผัสตัดแกน x ที่ $y = 0$ ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างประมาณได้จากความยาวคลื่นที่เส้นสัมผัสนั้นตัดผ่าน ส่วนการหาแถบช่องว่างพลังงานหาได้จากการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1241/\lambda$ และ $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ โดยให้ $1241/\lambda$ เป็นแกน x และ $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ เป็นแกน y จากนั้นลากเส้นสัมผัสตัดแกน x ที่ $y = 0$ ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างประมาณได้จากความยาวคลื่นที่เส้นสัมผัสนั้นตัดผ่าน การหาค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างจากฟังก์ชันของ Kubelka-Munk จะคลาดเคลื่อนจากความจริงเนื่องจากการทดลองด้วยเครื่อง UV-vis DRS อิเล็กตรอนบางส่วนมีการสูญเสียพลังงานจึงไม่สามารถเปลี่ยนมาเป็นพลังงานโฟตอนได้ทั้งหมด จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโกปีโฟโตเมตรี บิสมัรวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัรวานาเดตที่เจือรวมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมล พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของบิสมัรวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัรวานาเดตที่เจือรวมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมลอยู่ในช่วง

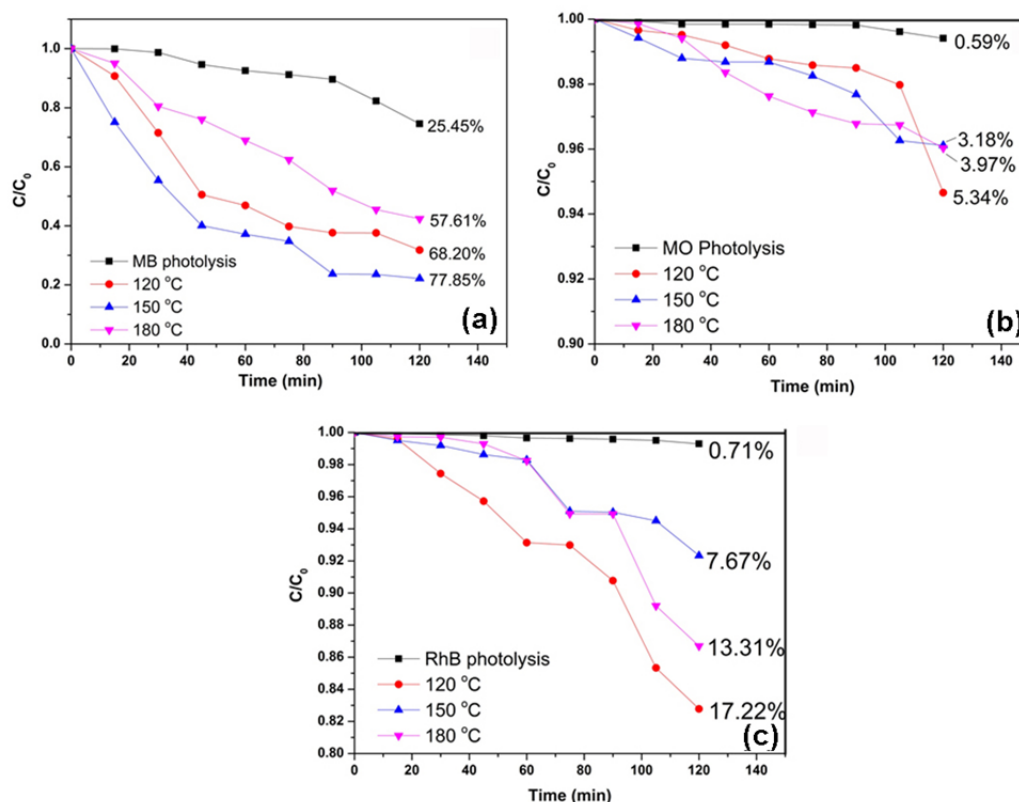
ความยาวคลื่น 490, 421, 420 และ 417 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งหาได้ กราฟ เท่ากับ 2.45, 2.89, 2.89, 2.92 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงดังรูป 4.6



รูป 4.6 การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัทวานาเดตบริสุทธ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล

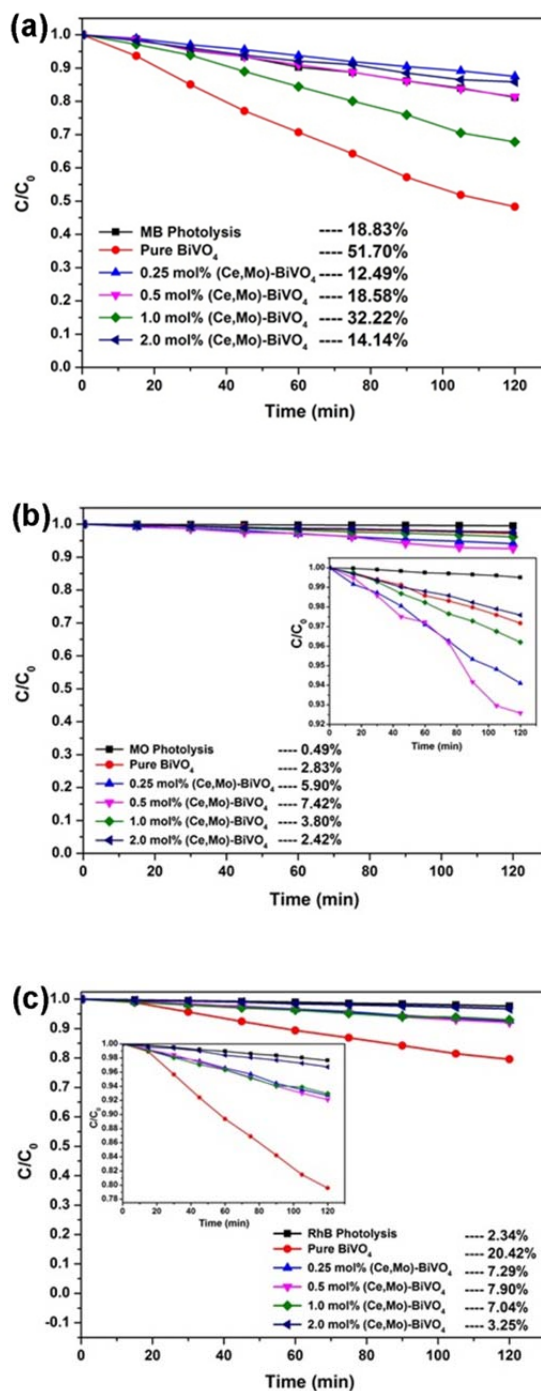
วัสดุเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมที่อุณหภูมิต่างๆ มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ไม่เท่ากัน โดยที่บิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายเมธิลลีนบลูได้มากที่สุด ในขณะที่บิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายเมธิลออเรนจ์และโรดามีนบีได้มากที่สุด ดังนั้นเพื่อเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนโลหะจึงเลือกอุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เนื่องจากประสิทธิภาพการย่อยสลายเมธิลลีนบลูที่อุณหภูมิ 120 และ 150 องศาเซลเซียส ต่างกันไม่เกิน 10% นอกจากนั้นการใช้

อุณหภูมิต่ำกว่าเป็นการประหยัดพลังงานได้มากกว่าในลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในระดับอุตสาหกรรมต่อไป แสดงดังรูป 4.7



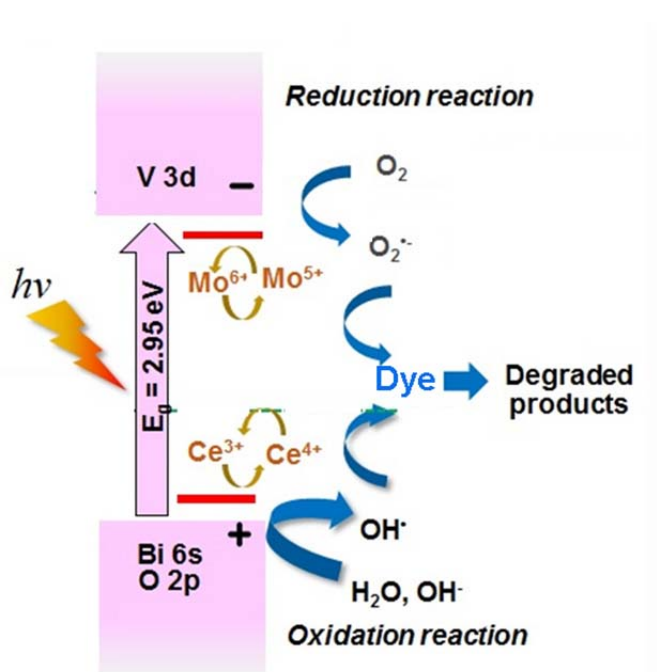
รูป 4.7 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (a) เมธิลีนบลู (b) เมธิลออเรนจ์ และ (c) โรดามีนบีโดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล

ในส่วนการย่อยสลายสีย้อมเมธิลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบีโดยใช้บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมล พบว่าบิสมัทวานาเดตมีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลีนบลูและโรดามีนบีเท่ากับ 51.70% และ 20.42% ตามลำดับ ในขณะที่บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมล มีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลออเรนจ์เท่ากับ 7.42% แสดงดังรูป 4.8



รูป 4.8 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (a) เมทิลลีนบลู (b) เมทิลออเรนจ์ และ (c) โรดามีนบี โดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล

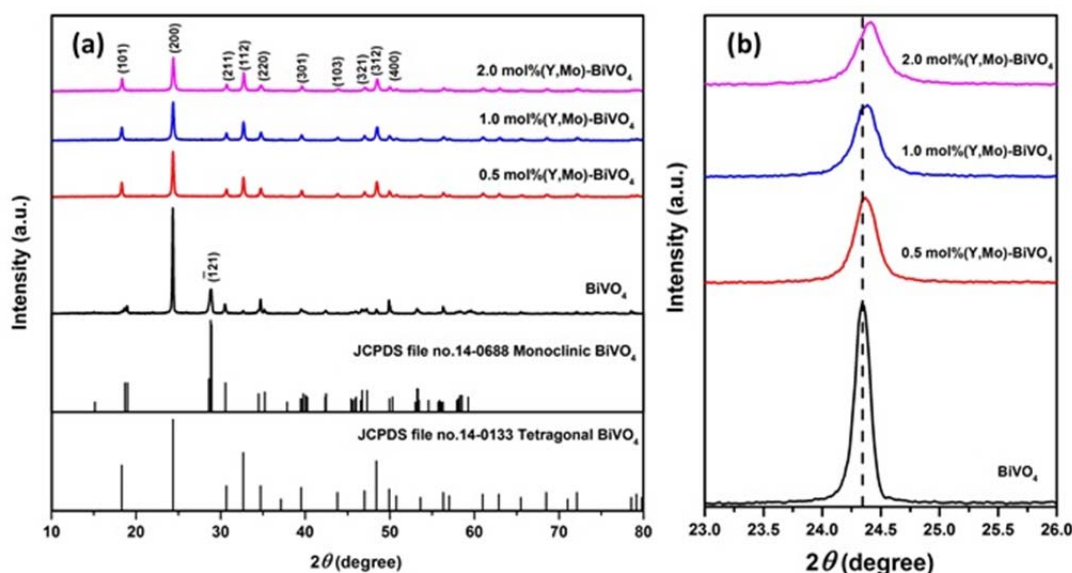
กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ แสดงดังรูป 4.9 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบเวเลนซ์จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชัน และโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ในขณะที่อิเล็กตรอนที่แถบคอนดักชันจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และทำให้ได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล ดังนั้นซึ่งเรดิคัลทั้งสองนี้จะทำหน้าที่แตกพันธะของสารประกอบอินทรีย์จากโมเลกุลเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งไอออนโลหะที่เจือลงไปจะทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนทำหน้าลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงสูงขึ้น



รูป 4.9 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

2. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+}

เมื่อวิเคราะห์บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} พบว่าเมื่อเจือด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ทำให้โครงสร้างเฟสผสมระหว่างมอนอกลิติกและเททระกอนอลเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเททระกอนอลเท่านั้น และเมื่อขยายมุมการเลี้ยวเบนที่ 23-26 องศาพบว่าการเลื่อนของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปยังมุมสูงขึ้นซึ่งจากปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้สามารถคาดเดาได้ว่าไอออนโลหะ Y^{3+}/Mo^{6+} อาจเข้าไปแทรกอยู่ในโครงสร้างของบิสมัธวานาเดต ดังรูป 4.10 ขนาดผลึกของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล แสดงดังตาราง 4.5



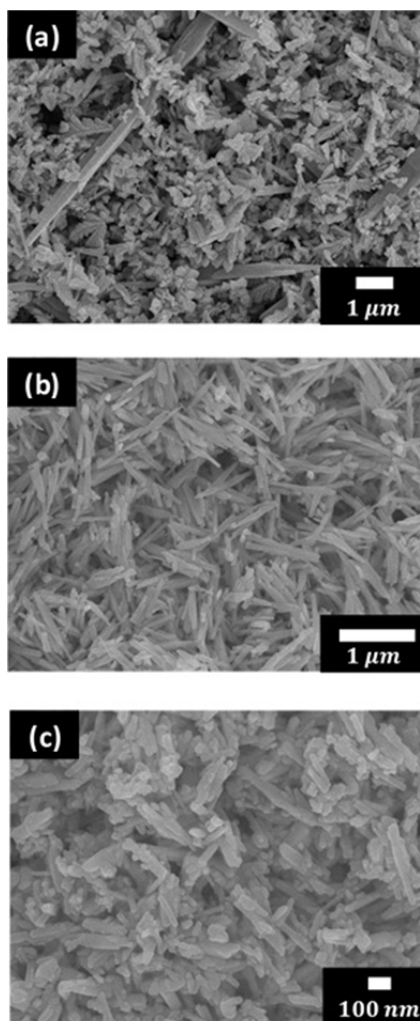
รูป 4.10 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล (b) การขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ช่วง 23-26 องศา

ตาราง 4.5 ขนาดผลึกของบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ที่ปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0 , 2.0 โดยโมลที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

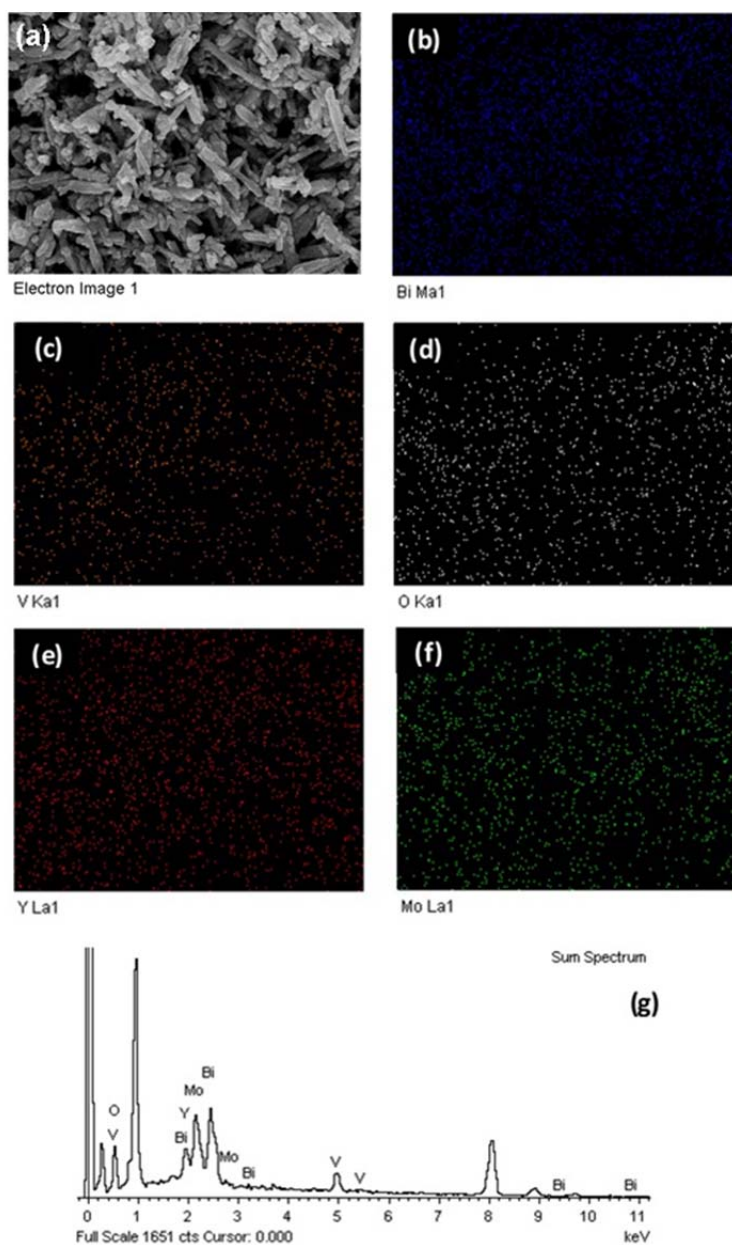
Y, Mo content.	$2\theta(^{\circ})$	$\cos\theta(^{\circ})$	FWHM (radian)	Crystallite size (nm)
0 mol%	24.343(T)	0.9775 (T)	0.00277 (T)	50.59 (T)
	28.821 (M)	0.9686 (M)	0.00586 (M)	24.17 (M)
0.5 mol%	24.370	0.9775	0.00422	33.28
1.0 mol%	24.374	0.9775	0.00471	29.82
2.0 mol%	24.404	0.9774	0.00521	26.92

หมายเหตุ T=Tetragonal phase, M= Monoclinic phase

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ของบิสมาทนาเดตบริสุทธิ์ บิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25Y และ 0.25Mo โดยโมลที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังรูป 4.11 พบว่าบิสมาทนาเดตบริสุทธิ์มีสัณฐานวิทยาแบบแท่งยาว 10 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร และมีอนุภาคแบบเกาะกลุ่มรวมกระจายอยู่ทั่วบริเวณมีขนาดประมาณ 0.3 ไมโครเมตร ส่วนบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25Y โดยโมลและ 0.25Mo โดยโมล พบว่าบิสมาทนาเดตมีสัณฐานวิทยาแบบแท่ง ยาว 1 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 นาโนเมตร และเมื่อเจือด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมพบว่าบิสมาทนาเดตมีลักษณะรูปร่างแบบแท่งกระจายสม่ำเสมอ ความยาวของแท่งและเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งลดลงซึ่งน่าจะสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น (การหาพื้นที่ผิวจำเพาะจะทำการหาต่อไป) หากมีการเจือด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัม และจากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์พบว่าบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25Y และ 0.25Mo โดยโมล ประกอบไปด้วยธาตุ ออกซิเจน วานาเดียม บิสมาท อิตเทรียม และโมลิบดีนัม แสดงดังรูป 4.12

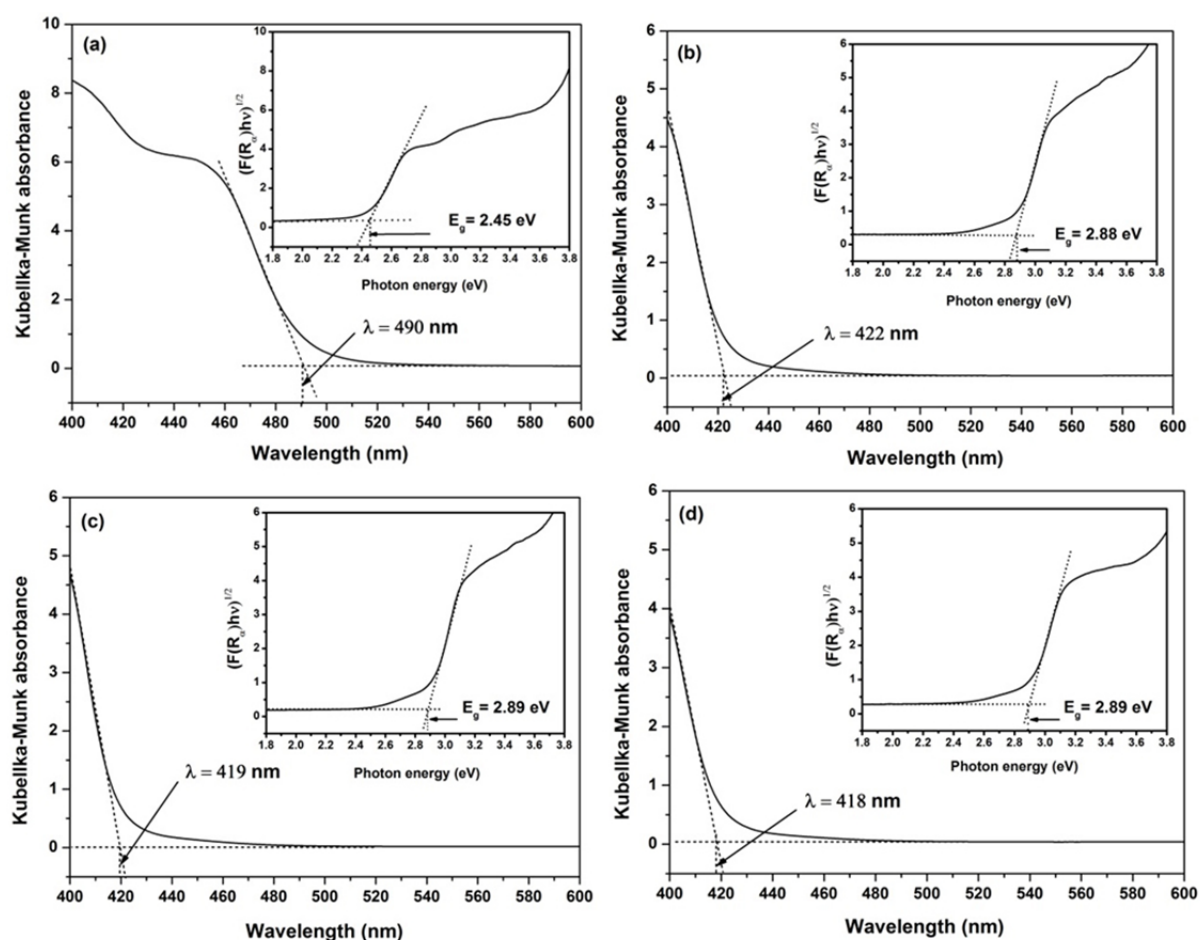


รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของ (a) บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (b) บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย
 อิตเทรียมร้อยละ 0.25 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25 โดยโมล (c) บิสมัธวานาเดตที่เจือ
 ร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 1.0 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 1.0 โดยโมล



รูป 4.12 (a) ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมและการกระจายตัวของโลหะ (b) บิสมัธ (c) วานาเดียม (d) ออกซิเจน (e) อิตเทรียม (f) โมลิบดีนัม และ (g) สเปกตรัมการกระจายตัวพลังงานของรังสีเอกซ์ ในบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมร้อยละ 10 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 10 โดยโมล

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสทิฟฟิฟรีเพรทเทนสเปกโทรสโคปีโฟโตเมตริก บิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมล พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของบิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมลอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 490, 422, 419 และ 418 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งหาได้กราฟ เท่ากับ 2.45, 2.88, 2.89, 2.89 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงดังรูป 4.13



รูป 4.13 การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล

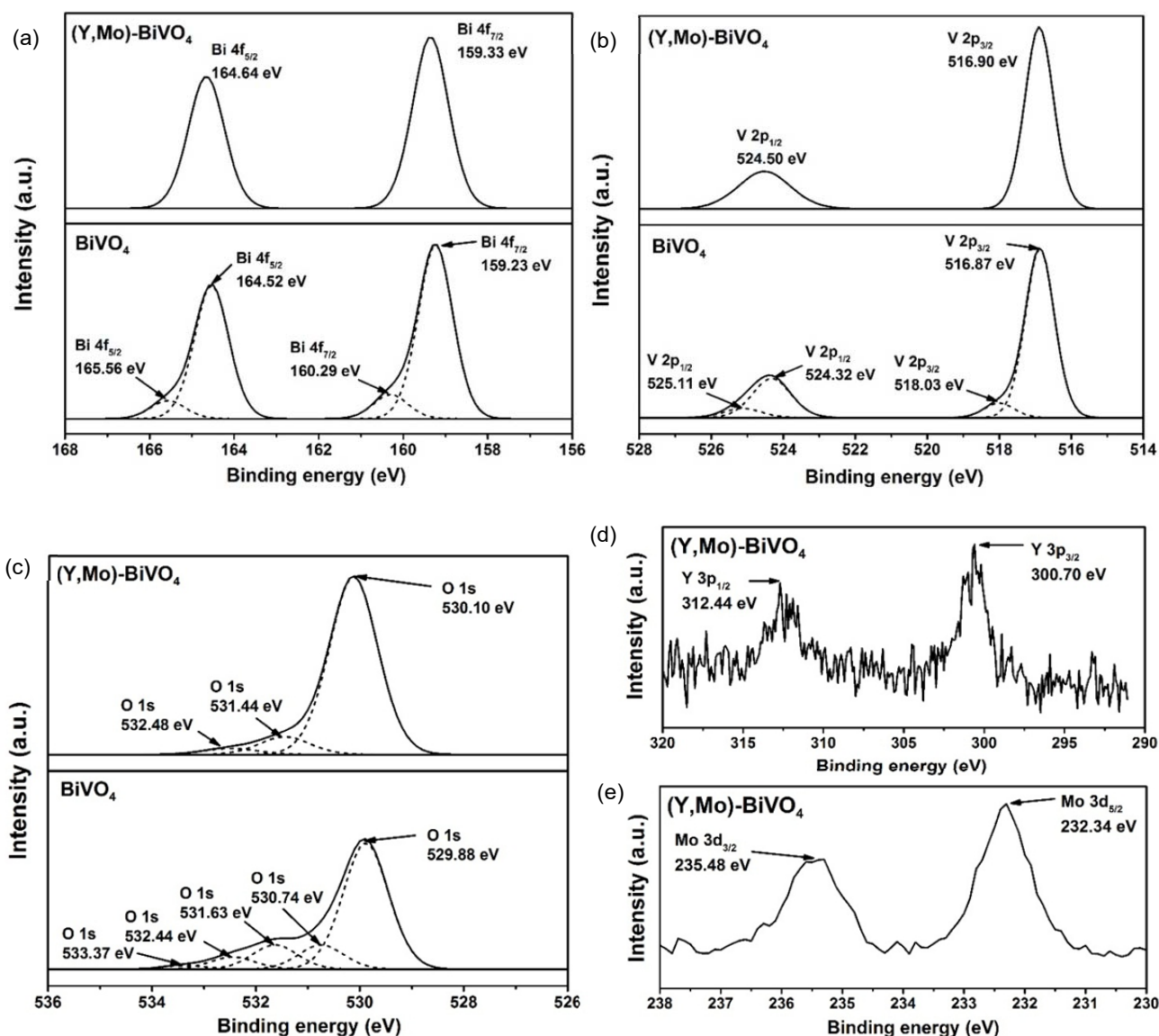
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคพูนัสเอมเมทและเทลเลอร์ของบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.5-1.0 โดยโมล จากการทดลอง พื้นที่ผิวจำเพาะของบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.5-1.0 โดยโมล แสดงดังตาราง 4.6 จากการตรวจสอบพบว่า การเพิ่มปริมาณอิตเทรียมและโมลิบดีนัมเข้าไปในบิสมัธวานาเดตจะช่วยให้มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์ โดยที่บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 1.0 โดยโมลนั้นให้พื้นที่ผิวสูงที่สุดเท่ากับ 20.61 m^2/g ในขณะที่บิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์นั้นมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 11.74 m^2/g ตามลำดับ การที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงมากนั้น ทำให้สามารถคาดได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่หรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงนั้นจะทำให้มีบริเวณผิวสัมผัสที่จะทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงสูงขึ้นด้วย

ตาราง 4.6 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในอัตราส่วนโดยโมลที่ต่างกัน

ตัวอย่าง	BET specific surface area (m^2/g)
Pure BiVO_4	11.74
(0.25Y,0.25Mo)- BiVO_4	16.52
(0.5Y,0.5Mo)- BiVO_4	17.21
(1.0Y,1.0Mo)- BiVO_4	20.61

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของ บิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียม 5 โดยโมลและโมลิบดีนัม 5 โดยโมลเพื่อหาองค์ประกอบของธาตุและเลขออกซิเดชันของแต่ละธาตุ แสดงดังรูป 4.14 จากการทดลอง พบว่าบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 5 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 5 โดยโมล ประกอบด้วยธาตุ Bi 4f, 3d, Mo 3d, O 1s และ V 2p บิสมัธเป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบิสทุธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 5 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 5 โดยโมล จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของบิสมัธพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 159

และ 164 อิเล็กตรอนโวลท์ และ 160 และ 165 อิเล็กตรอนโวลท์ตรงกับระดับพลังงานที่ $4f_{7/2}$ และ $4f_{5/2}$ ตามลำดับซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Bi^{3+} ในบิสมัทวานาเดต และ $Bi^{3+}-OH$ ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างระหว่างกระบวนการเตรียมสารตัวอย่างแสงดังรูป 4.14a วานาเดียมเป็นเป็นองค์ประกอบในบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียม 5 โดยโมลและโมลิบดีนัม 5 โดยโมล จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุดิวานาเดียม พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 516 และ 524 อิเล็กตรอนโวลท์ตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด V^{5+} แสดงดังรูป 4.14b ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัม จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุดิวานาเดต พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 529, 530-531 และ 532-533 อิเล็กตรอนโวลท์ ตรงกับระดับพลังงานที่ 1s สามารถอธิบายถึงออกซิเจนที่อยู่ในแลตทิซของโลหะออกไซด์ไฮดรอกไซด์ไอออน และน้ำ ตามลำดับ แสดงดังรูป 4.14c ส่วนบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมร้อยละ 5 โดยโมลและโมลิบดีนัมร้อยละ 5 โดยโมลจากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของซีเรียมพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิตเทรียมเท่ากับ 300.07 และ 312.44 อิเล็กตรอนโวลท์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $3p_{3/2}$ และ $3p_{1/2}$ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Y^{3+} แสดงดังรูป 4.14d ในส่วนของโมลิบดีนัมพบว่าสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 232.34 และ 235.48 อิเล็กตรอนโวลท์ ตรงกับระดับพลังงานที่ $3d_{5/2}$ และ $3d_{3/2}$ ซึ่งสามารถบอกถึงการเกิด Mo^{6+} แสดงดังรูป 4.14e

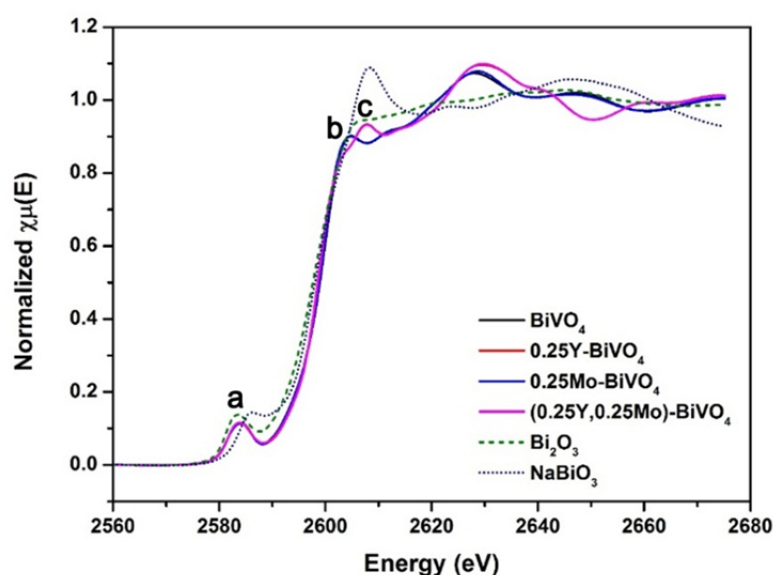


รูป 4.14 การวิเคราะห์ปริมาณวาเนดียมและปริมาณวาเนดียมที่เจือรวมด้วยอิตเรียม 5 โดยโมลและโมลิบดีนัม 5 โดยโมล โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (a) บิสมัธ (b) วาเนเดียม (c) ออกซิเจน (d) อิตเรียม และ (e) โมลิบดีนัม

การหาลักษณะเฉพาะของปริมาณวาเนดียมที่เจือด้วยอิตเรียมและโมลิบดีนัมโดยเทคนิค XAS

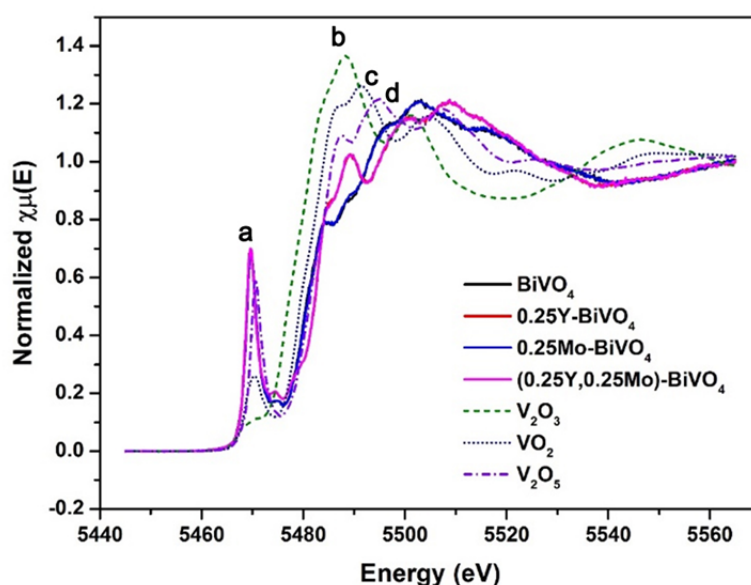
การทดลองด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในโครงสร้างเซนส์ (XANES) วัดที่สถานีลำแสง SUT-NANOTEC-SLRI XAS (BL5.2) พลังงานอิเล็กตรอน 1.2 GeV, กระแสไฟจากลำแสง 80-150 mA, ฟลักซ์ $1.1-1.7 \times 10^{11}$ โฟตอน/วินาที ที่สถาบัน Synchrotron Light Research Institute (SLRI) จังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย การวิเคราะห์ข้อมูล XAS ได้กระทำโดยใช้ซอฟต์แวร์ ATHENA

รูป 4.15 แสดงสเปกตรัมของตัวอย่าง BiVO_4 , 0.25Y-BiVO_4 , 0.25Mo-BiVO_4 , $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ และตัวอย่างอ้างอิง ที่วัดได้จากเทคนิคเซนส์ คุณสมบัติการดูดกลืนแสงที่โดดเด่น (peak a) มาจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก $3d \rightarrow 6d$ ความเข้มและตำแหน่งของพีคขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมข้างเคียงและเลขออกซิเดชัน จากผลการทดลองพลังงาน pre-edge peak ของวัสดุ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ สอดคล้องกับวัสดุอ้างอิงมาตรฐาน Bi_2O_3 มากกว่า NaBiO_3 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเลขออกซิเดชันของบิสมัรมีค่า $3+$ นอกจากนี้ขอบการดูดกลืนหลัก (peak b และ c) สอดคล้องกับการกระตุ้นของ photoelectron ในระดับพลังงานถัดไป นอกจากนี้สเปกตรัม Bi-M5 XANES ของ 0.25Y-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ มีค่าใกล้เคียงกับสเปกตรัมของสารมาตรฐานอ้างอิง NaBiO_3 ซึ่งดูได้จากพีคตรงตำแหน่ง c ในขณะที่พลังงานขอบแรก คล้ายคลึงกับ Bi_2O_3 ที่มีเลขออกซิเดชันของบิสมัรมีเป็น Bi^{3+} จากผลการทดลองพบว่าการผสมกันระหว่างเลขออกซิเดชัน $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ ในสารตัวอย่าง ซึ่งน่าจะมาจากการเจือด้วยอิตเทรียมในโครงสร้างออกตะไฮดรอล BiO_8



รูป 4.15 สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง BiVO_4 , 0.25Y-BiVO_4 , 0.25Mo-BiVO_4 และ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง Bi M5-edge XANES

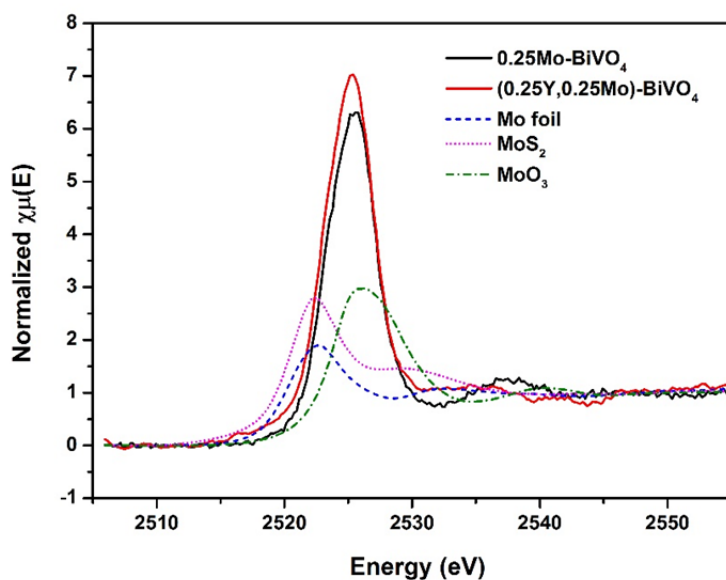
อะตอมเวเนเดียมที่อยู่ในโครงสร้างของบิสมัธวานาเดตได้ถูกวิเคราะห์ที่ระดับพลังงาน V K-edge โดยเปรียบเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน V_2O_3 , VO_2 และ V_2O_5 ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ V^{3+} , V^{4+} และ V^{5+} ตามลำดับ ดังรูป 4.16 จากกราฟฟิตที่มีค่าความเข้มสูงสุดเป็นอันดับแรก (peak a) คือการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก $1s \rightarrow 3d$ นอกจากนั้นสเปกตรัม (peak b-d) มีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนในระดับพลังงานอื่นๆ ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามการบิดเบี้ยวของธาตุในสารประกอบนั้นๆ จากผลการทดลองสเปกตรัมของการเจือด้วยอิตเทรียมจะมีลักษณะที่แตกต่างจากสเปกตรัมบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ ซึ่งจากสเปกตรัมดังกล่าวบ่งบอกได้ว่าอิตเทรียมสามารถเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของเวเนเดียมได้ ในส่วนของการเจือด้วยโมลิบดีนัมนั้น พบว่าสเปกตรัมของจะแตกต่างไปจากบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าโมลิบดีนัมไม่สามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งเวเนเดียมในโครงสร้างของบิสมัธวานาเดตได้



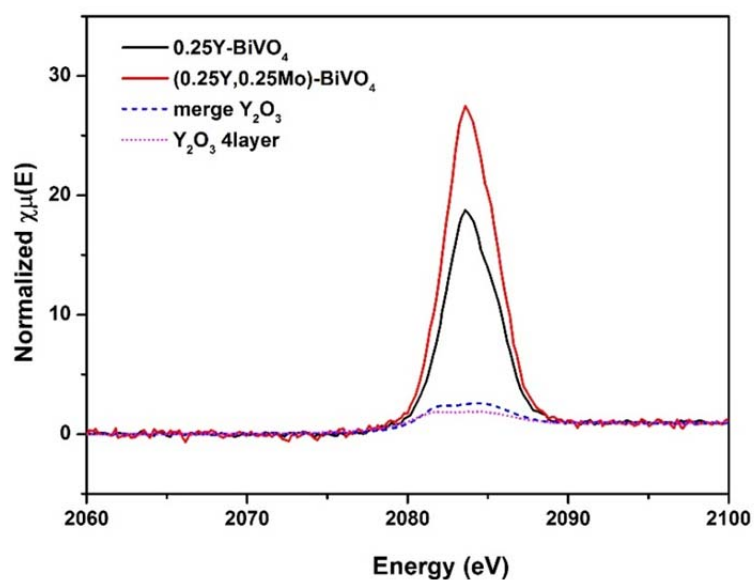
รูป 4.16 สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง $BiVO_4$, $0.25Y-BiVO_4$, $0.25Mo-BiVO_4$ และ $(0.25Y,0.25Mo)-BiVO_4$ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง V K-edge XANES

จากรูป 4.17 ตำแหน่งขอบการดูดกลืนของ $0.25Y-BiVO_4$ และ $(0.25Y, 0.25Mo)-BiVO_4$ ใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน Y_2O_3 ซึ่งหมายถึงอิตเทรียมมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ Y^{3+} ในส่วนการวิเคราะห์โมลิบดีนัมในสารตัวอย่าง $0.25Mo-BiVO_4$ และ $(0.25Y, 0.25Mo)-BiVO_4$ ได้วิเคราะห์ที่

ระดับพลังงาน Mo L3-edge ดังแสดงในรูป 4.18 ตำแหน่งขอบของ 0.25Mo-BiVO₄ และ (0.25Y,0.25 Mo)-BiVO₄ ใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน MoO₃ มากกว่าสารมาตรฐาน MoS₂ แสดงให้เห็นว่าโมลิบดีนัมมีเลขออกซิเดชันเป็น Mo⁶⁺

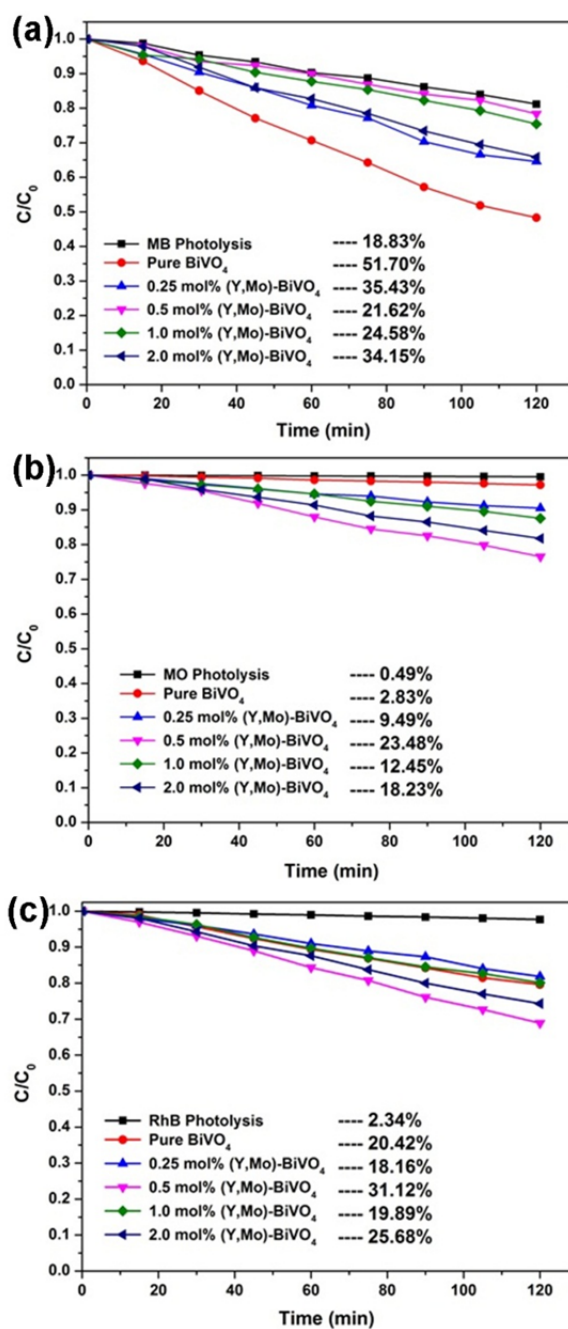


รูป 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง 0.25Y-BiVO₄ และ (0.25Y,0.25Mo)-BiVO₄ ที่ทำการวัดตรงตำแหน่งโครงสร้าง Y L₃-edge XANES



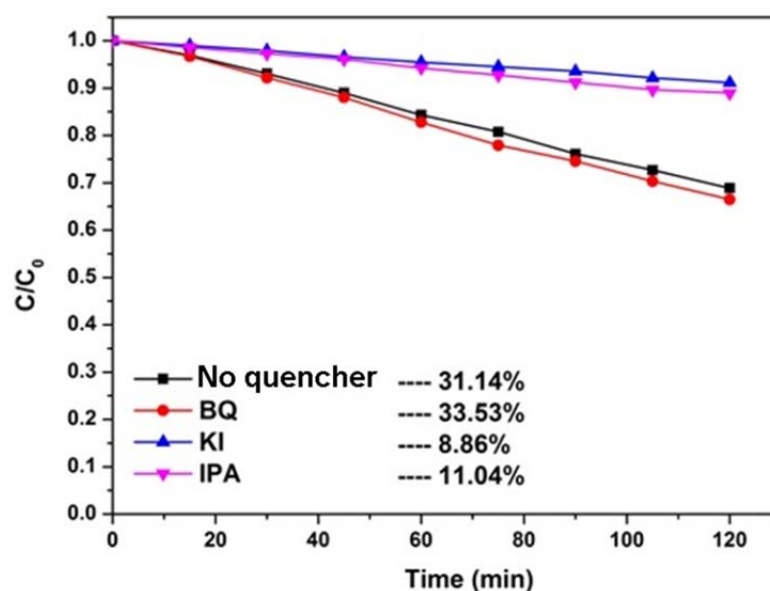
รูป 4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของตำแหน่งโครงสร้าง Mo L₃-edge XANES ที่ได้จากตัวอย่าง 0.25Mo-BiVO₄ และ (0.25Y, 0.25Mo)-BiVO₄

การย่อยสลายสีย้อมเมธิลลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบีโดยใช้บิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล พบว่าบิสมัทนาเดตมีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลลีนบลูเท่ากับ 51.72% ในขณะที่บิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมล มีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลออเรนจ์เท่ากับ 23.48% และโรดามีนบีเท่ากับ 31.12% ตามลำดับแสดงดังรูป 4.19



รูป 4.19 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลาย (a) เมธิลลีนบลู (b) เมธิลออเรนจ์ และ (c) โรดามีนบี โดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล

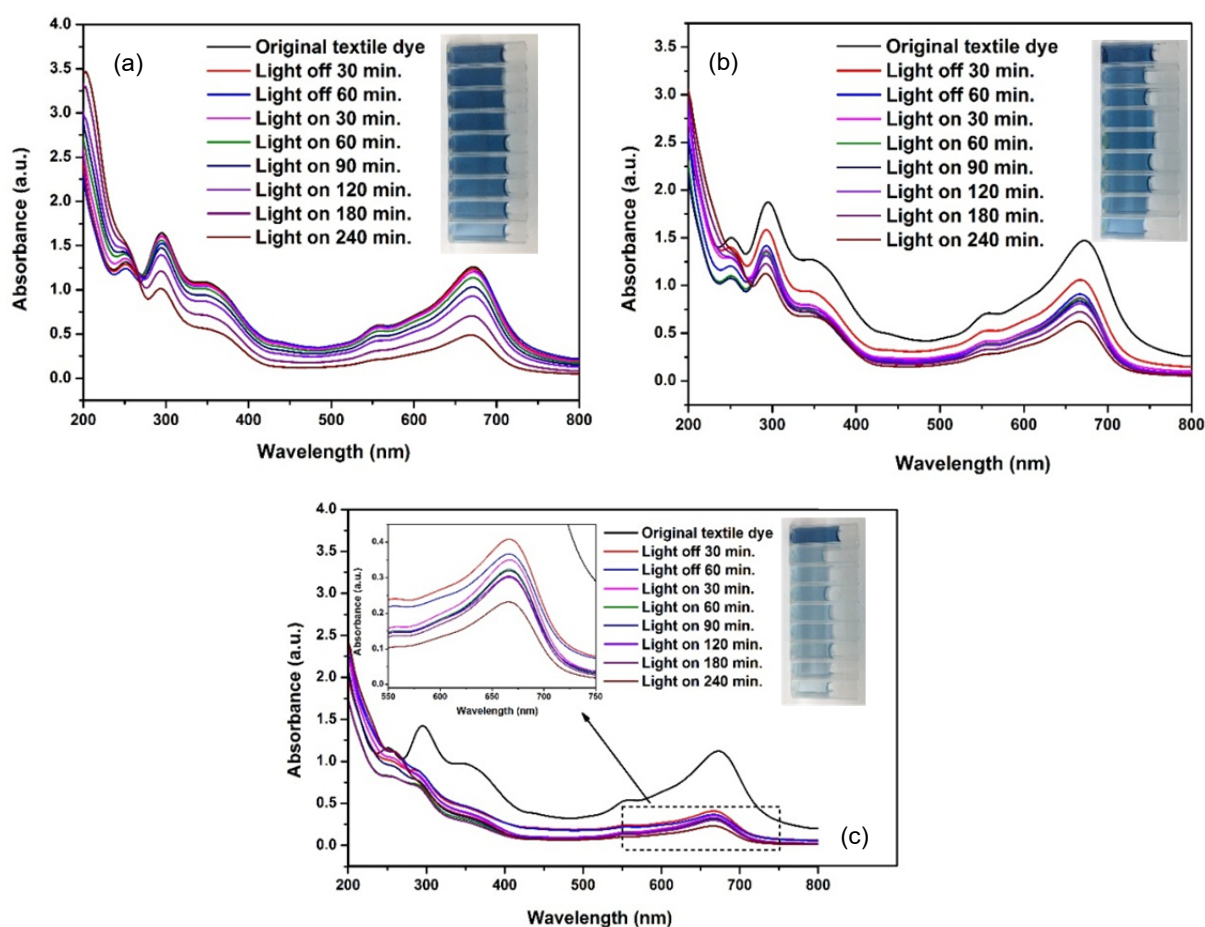
ผลการวิเคราะห์การยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของตัวกระตุ้นหลักในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานา เดตบริสทุธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมลในการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 120 นาที จากรูป 4.20 แสดงให้เห็นถึงผลของการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยใช้ตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของตัวกระตุ้นหลัก สารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสงตัวกระตุ้นหลักได้แก่ ไซ เบนโซควิ โนนไอโซโฟพานอลและ โพแทสเซียมไอโอไดด์ซึ่งทำหน้าที่ยับยั้งการเกิด ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ไฮดรอกไซด์เรดิคอล และ โฮล ตามลำดับ พบว่าการเติมโพแทสเซียมไอโอไดด์ทำให้ความสามารถเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่ำสุด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าโฮลเป็นตัวหลักในการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง



รูป 4.20 การยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาของตัวกระตุ้นหลักในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทวานาเดตบริสทุธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} ในปริมาณร้อยละ 0.5 โดยโมลในการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 120 นาที

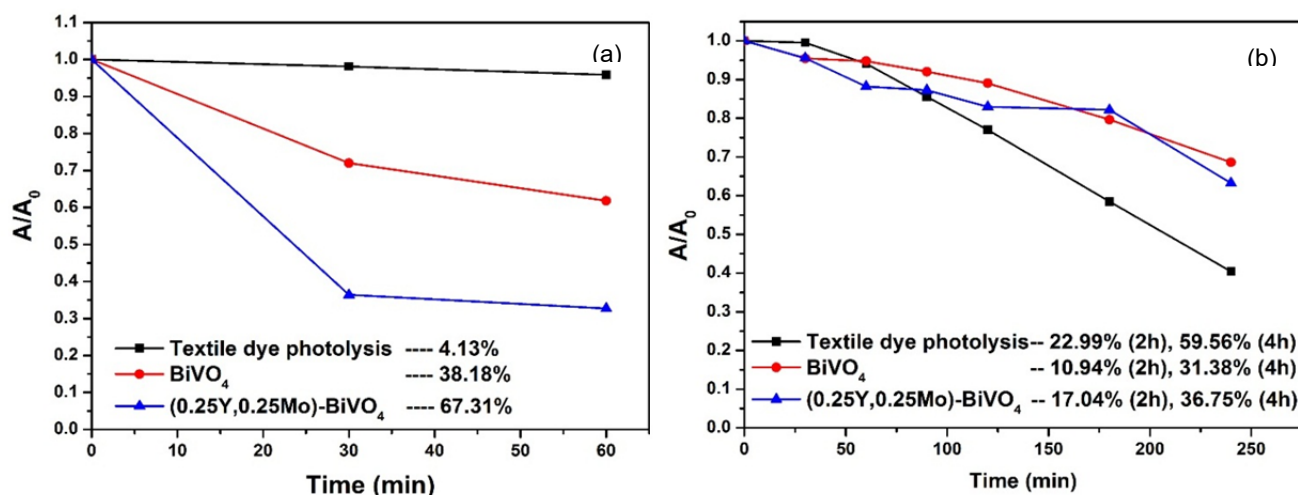
การทดลองการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมในน้ำจากอุตสาหกรรมย้อมผ้า จังหวัดเชียงใหม่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiVO_4 และ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$

- ใช้ปริมาณผงตัวเร่งปฏิกิริยา BiVO_4 และ $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ หนัก 0.1 กรัม ผสมในสารละลายสีย้อมผ้าสีฟ้าครามความเข้มข้นประมาณ 2×10^{-5} โมลาร์ ที่ผสมในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (โดยความเข้มข้นของสีย้อมผ้าได้มาจากการปรับเปลี่ยน ความเข้มข้น แล้วเลือกความเข้มข้นที่มีค่าการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกับสีย้อมเมธิลีนบลูที่ได้ทำการทดลองมาแล้ว มาใช้ในการทดสอบ)
- ทดสอบโดยยังไม่ฉายแสงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อการ absorption/desorption equilibrium ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเริ่มฉายแสงวิสิเบิล โดยเก็บตัวอย่างทุกๆ 30 นาที จนครบ 4 ชั่วโมง
- นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง A/A_0 กับเวลา ได้ดังรูป 4.21



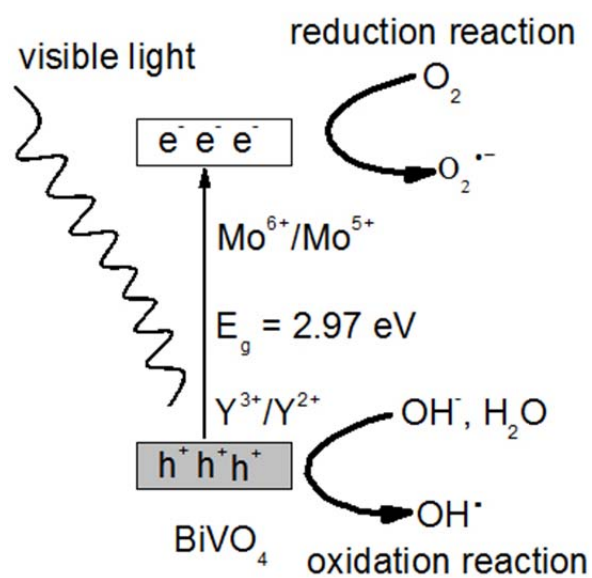
รูป 4.21 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (a) Textile dye photolysis, (b) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา BiVO_4 ในการย่อยสลายสีย้อมผ้าในน้ำ และ (c) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา $(0.25\text{Y}, 0.25\text{Mo})\text{-BiVO}_4$ ในการย่อยสลายสีย้อมผ้าในน้ำ

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้า ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลของผงบิสมัทวานาเดตและผงบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนของโลหะิตเทรียมและโมลิบดีนัม ในอัตราส่วนร้อยละ 0.25 โดยโมล โดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร แสดงดังรูป 4.22 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตและผงบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยไอออนของโลหะิตเทรียมและโมลิบดีนัมในอัตราส่วนร้อยละ 0.25 โดยโมล มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าเท่ากับ 36.75% ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แต่ผลการทดลองดังกล่าวจำเป็นต้องทำซ้ำอีกเพื่อให้ได้ผลที่ถูกต้องและแม่นยำขึ้น



รูป 4.22 (a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง A/A_0 กับเวลาที่ใช้ทดสอบโดยยังไม่ฉายแสงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง A/A_0 กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

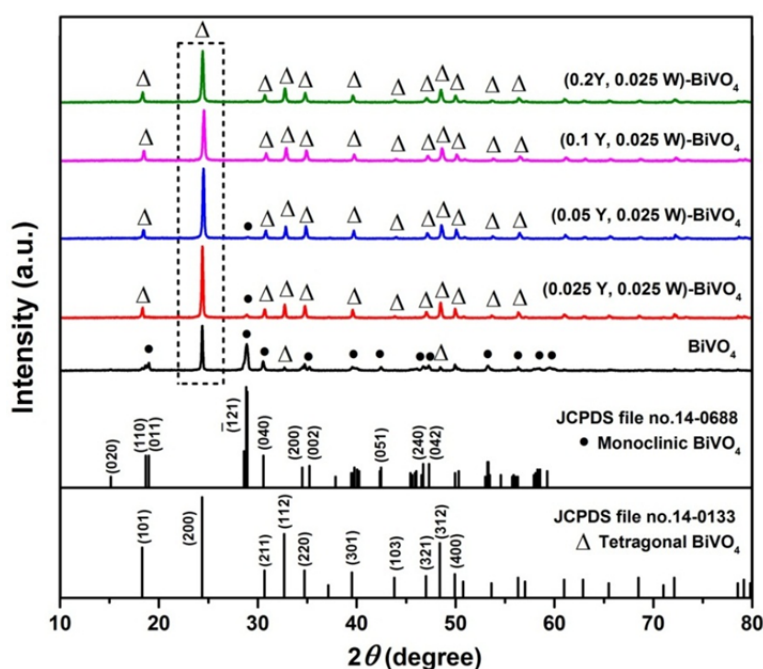
กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสเมทวานาเดตที่เจือรวมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ แสดงดังรูป 4.23 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อบิสเมทวานาเดตที่เจือรวมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบเวเลนซ์จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชัน และโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ในขณะที่อิเล็กตรอนที่แถบคอนดักชันจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และทำให้ได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล ดังนั้นซึ่งเรดิคัลทั้งสองนี้จะทำหน้าที่แตกพันธะของสารประกอบอินทรีย์จากโมเลกุลเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งไอออนโลหะที่เจือลงไป จะทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนทำหน้าลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสูงขึ้น



รูป 4.23 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสแมทวานาเดตที่เชื่อมร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+}

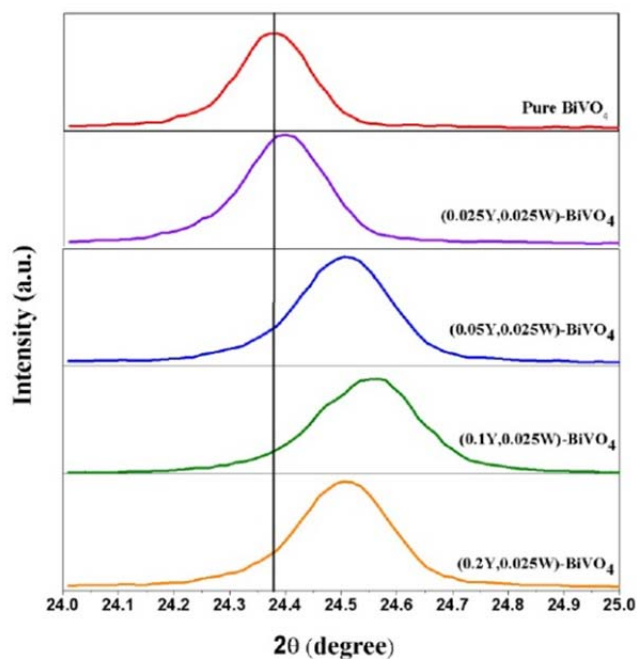
การหาลักษณะเฉพาะของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทังสเทน ปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมลโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล ตามลำดับแสดงดังรูป 4.24 เมื่อนำไปเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS พบว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างมอนอคลินิกและเททระกอนอลซึ่งตรงกับไฟล์มาตรฐานเลขที่ 14-0688 และ 14-0133 ตามลำดับ



รูป 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

เมื่อวิเคราะห์บิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y/W พบว่าโครงสร้างเฟสผสมระหว่างมอนอคลินิกและเททระกอนอลเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเททระกอนอลเท่านั้น และเมื่อขยายมุมที่ 24-25 องศาพบว่าการเลื่อนของพีค ซึ่งจากปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้สามารถคาดเดาได้ว่าไอออน

โลหะ Y/W อาจเข้าไปในโครงสร้างของบิส്മัธวานาเดต ดังรูป 4.25 ขนาดผลึกของบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y/W โดยเจือด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล แสดงดังรูป 4.26 ตาราง 4.7

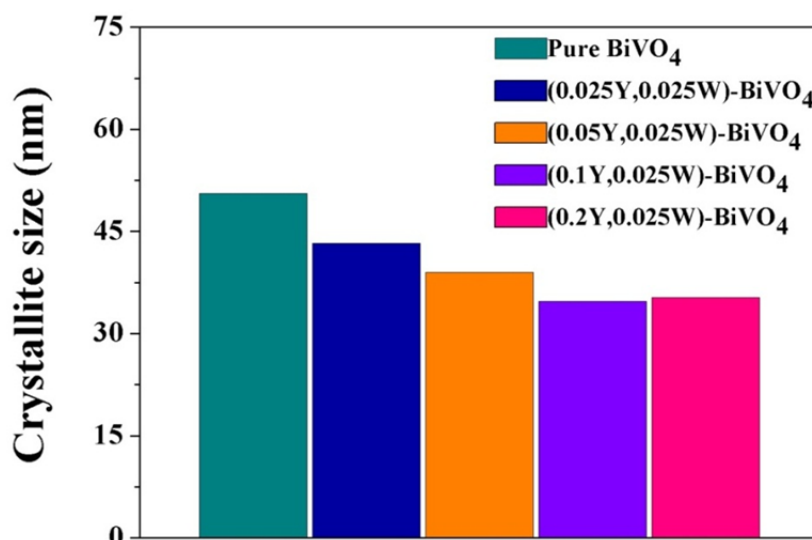


รูป 4.25 รูปแบบการเลื่อนของพีคระนาบ (2 0 0) ของบิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์และบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

ตาราง 4.7 ขนาดผลึกของบิส്മัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

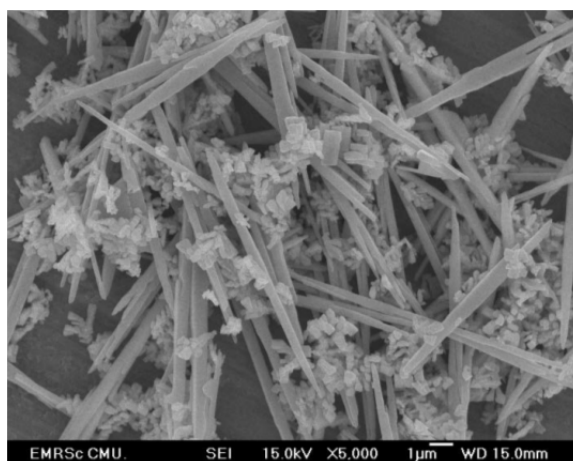
Y, W content. (mol%)	Crystallite size (nm)
0	50.55 (T) 24.50 (M)
0.025,0.025	43.25
0.05,0.025	39.01
0.1,0.025	38.10
0.2,0.025	35.30

หมายเหตุ T=Tetragonal phase, M= Monoclinic phase

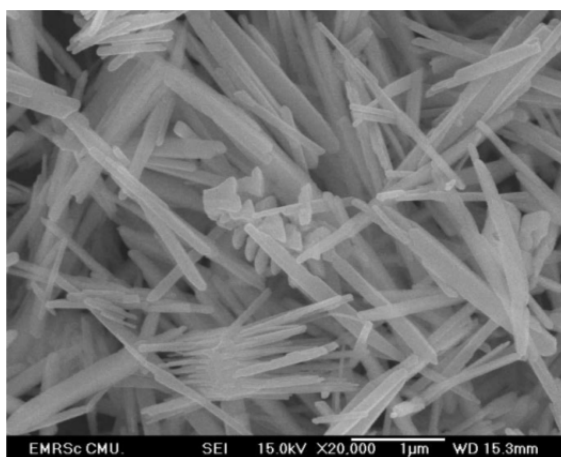


รูป 4.26 ขนาดผลึกของบิสมาทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล

ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์และบิสมาทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดย โมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล โดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลอุณหภูมิ 120 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อดูสัณฐานวิทยาของ บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์และบิ สมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและทั้งสเทนพบว่า บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์มี สัณฐานวิทยารูปแบบแท่งยาว 10 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร และมี อนุภาคแบบเกาะกลุ่มรวมกระจุกกระจายอยู่ทั่วบริเวณมีขนาดประมาณ 0.3 ไมโครเมตร แสดง ดังรูป 4.27 ส่วนบิสมาทนาเดตที่เจือร่วมด้วยของบิสมาทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมใน ปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล มีสัณฐานวิทยารูปแบบ แท่ง ยาว 2.5 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 นาโนเมตร และมีอนุภาคแบบเกาะกลุ่ม รวมกระจุกกระจายอยู่แต่น้อยมากมีขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร ดังแสดงในรูป 4.28 พบว่าเมื่อเจืออิตเทรียมและทั้งสเทนเข้าไปส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของ บิสมาทนาเดตลดลง ซึ่งขนาดที่ลดลงส่งผลให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงขึ้น สันนิษฐานว่าขนาดที่ลดลงช่วย ให้อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นชนส่งออกไปยังบริเวณผิวสัณฐานวิทยาเร็ว

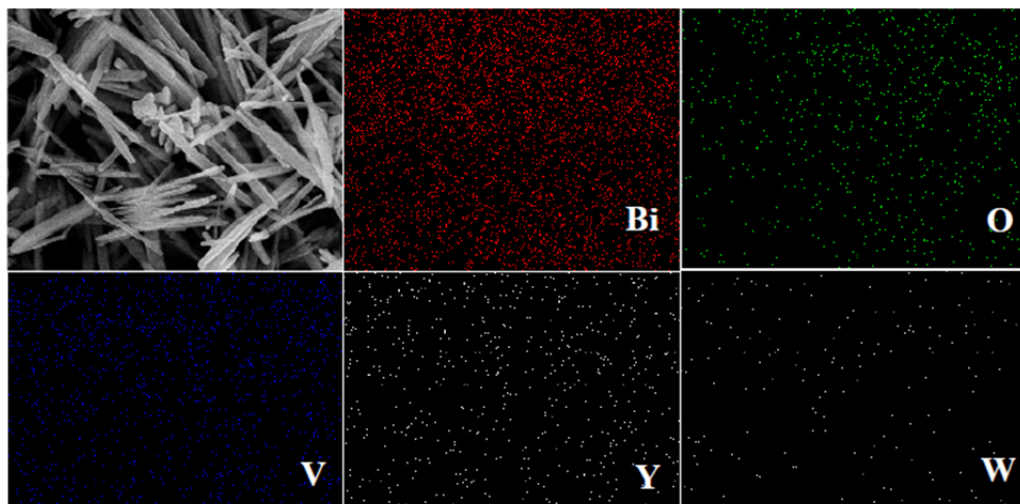


รูป 4.27 ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์



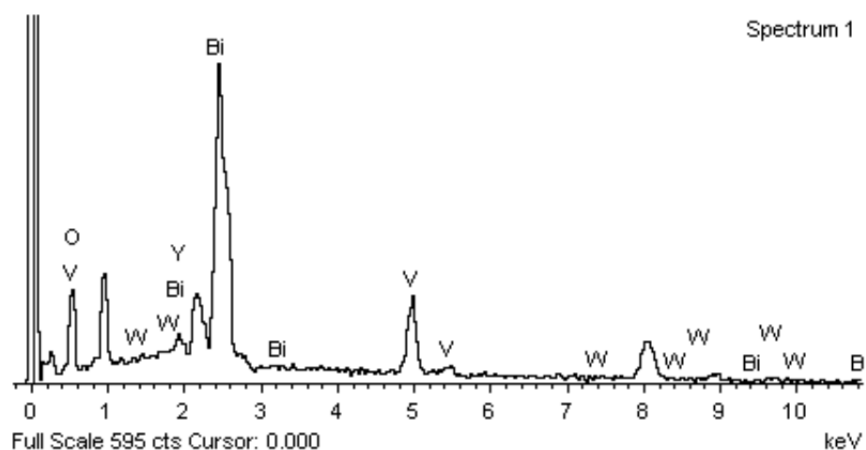
รูป 4.28 ภาพถ่าย SEM ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมลและทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy EDS) ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของอะตอม ทั้ง บิสมัธ ออกซิเจน วาเนเดียม อิตเทรียม และทังสเทน จากภาพจะเห็นว่า อะตอมที่กล่าวมา มีการกระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณของสัณฐานวิทยา ดังรูป 4.29



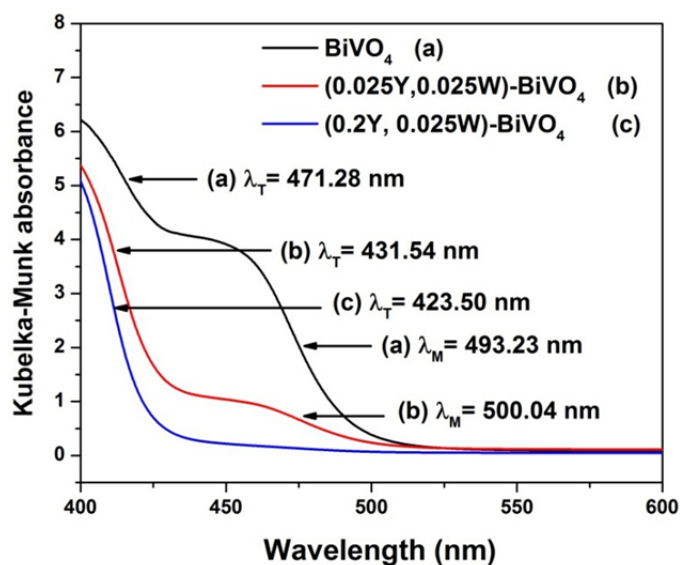
รูป 4.29 การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์แบบจุดของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียม ในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมใน ปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล ดังรูป 4.30 ให้เห็นถึง อะตอมของธาตุและปริมาณของธาตุที่มีอยู่และไม่มีอะตอมอื่นๆปนอยู่ในสารตัวอย่าง

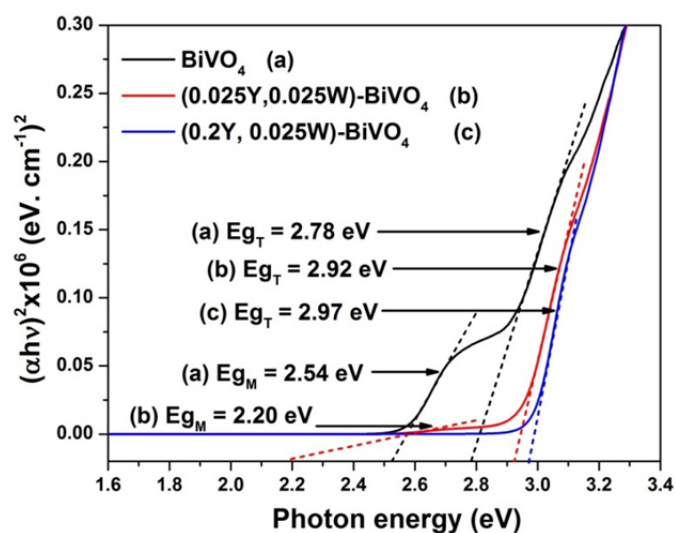


รูป 4.30 สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย อิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมล และทังสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสทิฟฟิฟวี่เฟรคแทนสเปกโทรสโคปีโฟโตเมตริก บิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมล พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของบิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยซีเรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 0.25-2.0 โดยโมลอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 490, 422, 419 และ 418 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งหาได้กราฟ เท่ากับ 2.45, 2.88, 2.89, 2.89 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงดังรูป 4.31



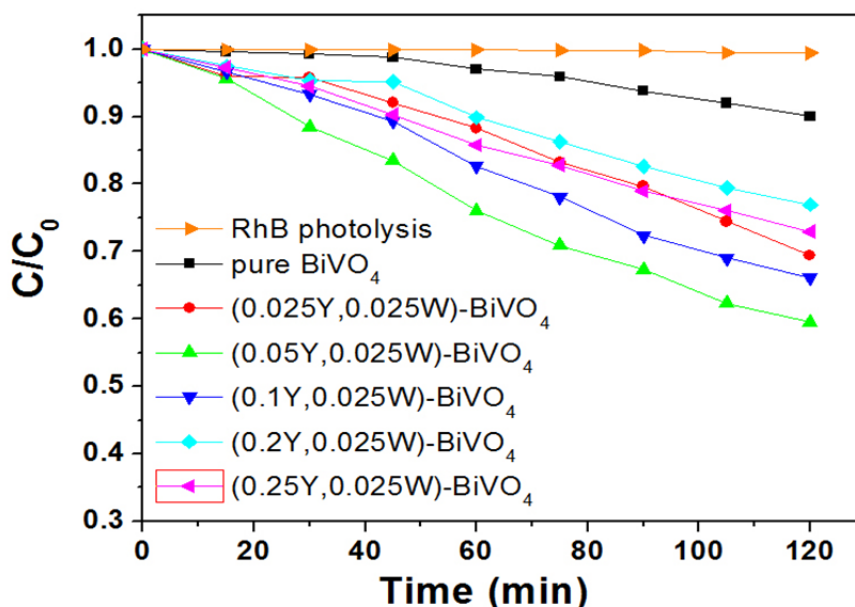
(a)



(b)

รูป 4.31 การดูดกลืนแสงแถบช่องว่างพลังงานของ (a) บิสมัทนาเดตบริสุทธิและบิสมัทนาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมร้อยละ (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0 โดยโมล

จากการทดลองประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีย้อมโรดามีนบี ความเข้มข้น 7.5 mg/L ภายใต้แสงวิสิเบิล โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าบิสมัทธานาเดตบริสุทธิ์สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 9.95 บิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยของบิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมลสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 30.56 บิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมและทั้งสเทนของบิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 40.48 บิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.1 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 33.89 บิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 23.56 % บิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.25 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล สามารถย่อยสลาย โรดามีนบีได้ร้อยละ 27.05 จากร้อยละของการย่อยสลายโรดามีนบี ผลปรากฏว่าบิสมัทธานาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมลสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้สูงสุตร้อยละ 40.48 ดังรูป 4.32



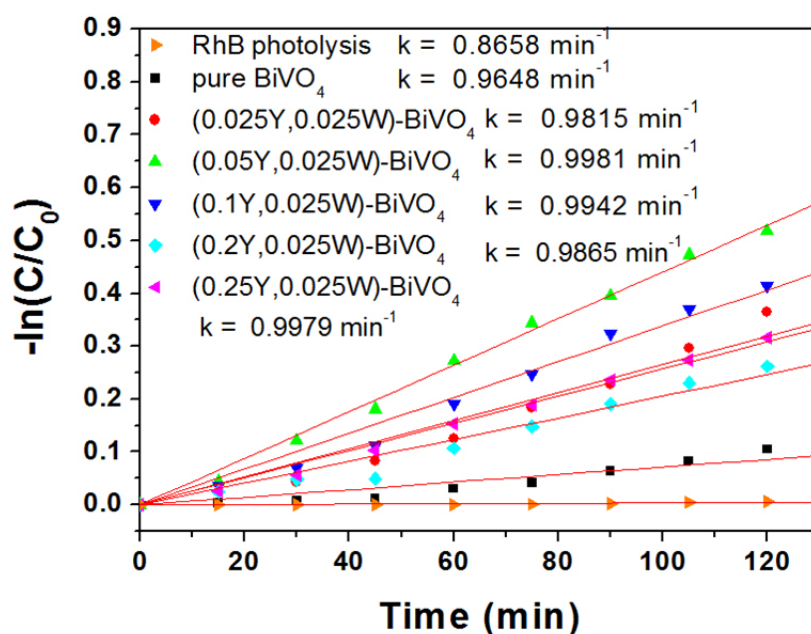
รูป 4.32 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบีโดยวัสดุเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ภายใต้แสงวิสิเบิล

การใช้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือนของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพื่อย่อยสลายโรดามีนบี ของของบิสมัทนาาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทนาาเดตที่เจือรวมด้วย อิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo first-order) ซึ่ง แสดงดังสมการ 2

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (4.3)$$

เมื่อ	C_0	คือ	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)
	C	คือ	ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ (mol/L)
	t	คือ	เวลาในการฉายแสง (min)
	k	คือ	ค่าคงที่ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา (1/min)

จากสมการ 4.3 สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าระยะเวลาที่ใช้ในการฉายแสง และ ค่า $\ln(C_0/C)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูป 4.33



รูป 4.33 การใช้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first-order) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทนาาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทนาาเดตที่เจือรวมด้วย อิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทั้งสเทนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

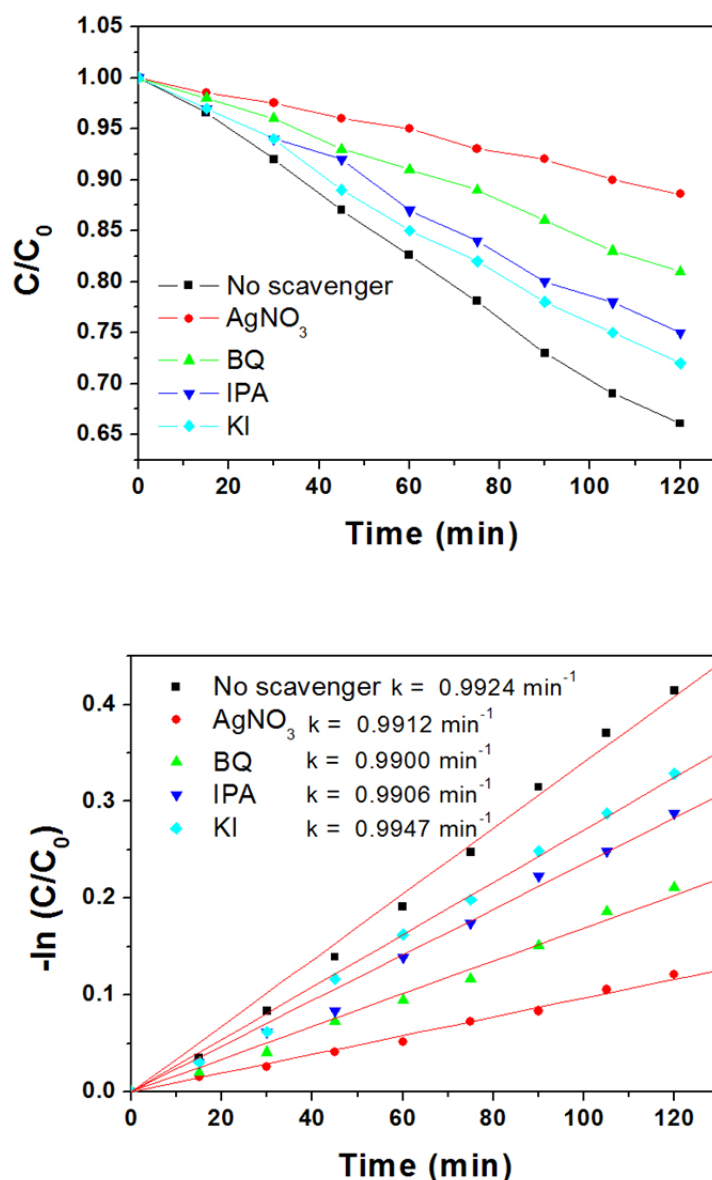
ตาราง 4.8 ค่าที่ได้จากกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first-order) ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตบริสทุธิ์และบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิทธิพลในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

สารตัวอย่าง	k (1/min)	R ²
Pure dye	3.58×10^{-5}	0.83903
Pure BiVO ₄	7.16×10^{-4}	0.93829
(0.025Y,0.025W)-BiVO ₄	0.00266	0.97731
(0.05Y,0.025W)-BiVO ₄	0.00441	0.99835
(0.1Y,0.025W)-BiVO ₄	0.00339	0.99217
(0.2Y,0.025W)-BiVO ₄	0.00206	0.98372
(0.25Y,0.025W)-BiVO ₄	0.00257	0.99689

ตาราง 4.8 แสดงให้เห็นโดยการอ้างอิงจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 เสมือน (Pseudo first-order) โดยที่ค่า k คือค่าความชันของเส้นกราฟยิ่งกราฟมีค่า k มากแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สูงโดยจากตาราง 4.8 ค่า k สูงสุดมีค่า 0.00441 (1/min) และ R² คือค่าที่สามารถบอกความแม่นยำของการเกิดปฏิกิริยาที่สูงสุดคือร้อยละ 99.83 ซึ่งค่า k และ R² ที่กล่าวมาเป็นของความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิทธิพลในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

การศึกษาตัวเร่งไวหลักในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิทธิพลในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล ในปริมาณ 0.1 กรัมเพื่อย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีความเข้มข้น 2×10^{-5} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีนั้นจะใช้โพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ไอโซโพรพานอล (IPA) เบนโซควิโนน (BQ) และ ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO₃) เพื่อยับยั้งตัวเร่งไวไฮล (h⁺) ไฮดรอกซิล เรดิคอล (OH[•]) ซุปเปอร์ออกไซด์ เรดิคอล (O₂^{•-}) และ อิเล็กตรอน (e⁻) ตามลำดับในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า จากรูปที่ 4.34 แสดงผลว่ากระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิทธิพลในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมลที่ไม่เติมตัวยับยั้งตัวเร่งไวหลักสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 40.48 เมื่อเติมตัวยับยั้งตัวเร่งไวหลักโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ลงไปสามารถย่อย

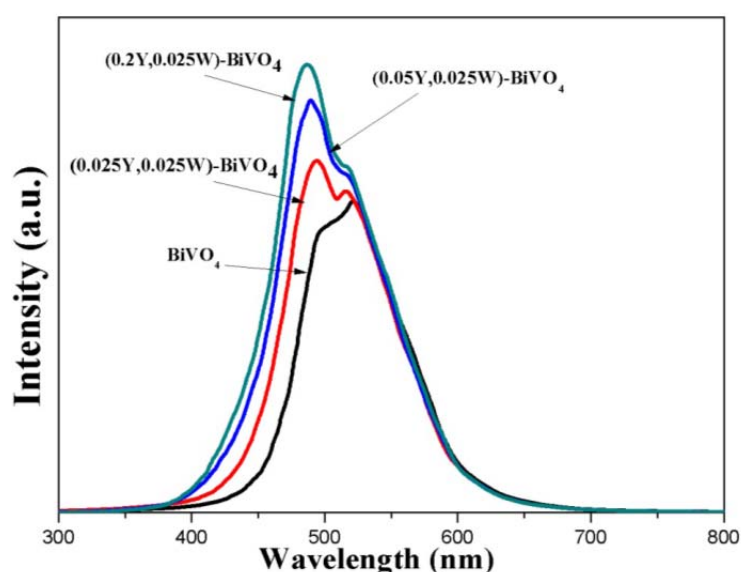
สลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 39.07 เมื่อเติมตัวยับยั้ง ตัวว่องไวหลัก IPA ลงไปสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 42.98 เมื่อเติมตัวยับยั้ง ตัวว่องไวหลัก BQ ลงไป สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 21.43 และเมื่อเติมตัวยับยั้ง ตัวว่องไวหลักซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ลงไปสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 3.97 ซึ่งสามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ต่ำที่สุดนั้นหมายความว่า อิเล็กตรอน (e^-) เป็นตัวว่องไวหลักในการย่อยสลายโรดามีนบีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) เมื่อเติมลงไปในการปฏิกิริยานั้นจะเข้าไปจับอิเล็กตรอน (e^-) ทำให้ปฏิกิริยามีค่าลดลงและมีค่าการย่อยสลายโรดามีนบีต่ำที่สุดโดยสันนิษฐานว่าซิลเวอร์ไนเตรตเมื่อเติมลงไปในการสลายโรดามีนบี ความเข้มข้น 2×10^{-5} โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตรที่มีบิสฟีนอลเอที่เจือรวมด้วยไอโอดีนในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล ในปริมาณ 0.1 กรัม นั้นจะแตกตัวเป็นซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) และไนเตรตไอออน (NO_3^-) ภายในสารละลายโรดามีนบีซึ่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้มีอิเล็กตรอนในการปฏิกิริยามากซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) เป็นประจุเป็นบวกอาจจะวิ่งเข้ามาจับอิเล็กตรอนและเกิดเป็นธาตุซิลเวอร์เพราะขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารละลายมีตะกอนสีดำปนอยู่เมื่ออิเล็กตรอนไปรวมตัวกับซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้ที่ใช้อิเล็กตรอนในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีเป็นหลักจึงมีการย่อยสลายที่มีค่าต่ำลง



รูป 4.34 การหาตัว่วงไวหลักที่อยู่ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสฟีนอลเอที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) จะทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีค่าลดลงโดยอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อรวมตัวกันจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบแสงฟลูออเรสเซนส์ หากความเข้มของการปลดปล่อยพลังงานมีค่าต่ำ แสดงว่าอิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมตัวกันได้น้อยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีค่าสูง จากรูป 4.35 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมการเรืองแสงของบิสฟีนอลเอบริสุทธิ์และบิสฟีนอลเอที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025, 0.05, 0.2 โดยโมลและทั้งสแตนปริมาณร้อยละ

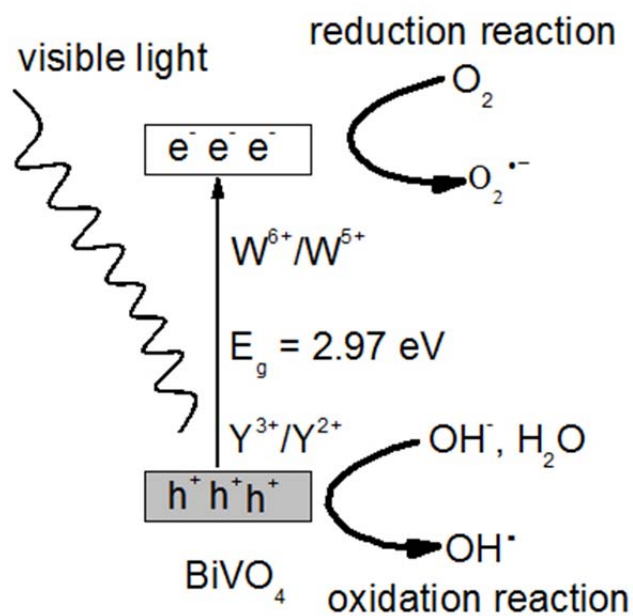
ละ 0.025 โดยโมลที่ใช้พลังงานกระตุ้น 345 นาโนเมตร พบว่าบิสมัธวานาเดตบิสฟุทรีมีการปลดปล่อยพลังงานมีค่าต่ำที่สุดซึ่งงานวิจัยการเรืองแสงของอิเล็กตรอนกับค่าที่เทียบกับผลจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงไม่ได้ เนื่องจากพลังงานกระตุ้นจากแหล่งกำเนิดกับการเรืองแสงที่เกิดช่วง ประมาณ 520 นาโนเมตร เทียบกับพลังงานกระตุ้นที่ใช้คือ 345 นาโนเมตรไม่สามารถเทียบได้เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ในงานวิจัยนี้บอกได้ว่ามีความเข้มของอิเล็กตรอนสูงขึ้นเมื่อเจืออิตเทรียมเพิ่มขึ้น



รูป 4.35 สเปกตรัมการเรืองแสงของบิสมัธวานาเดตบิสฟุทรีและบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025, 0.05, 0.2 โดยโมล และทั้งสแตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล

กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+} แสดงดังรูป 4.36 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อบิสมัธวานาเดตที่เจือร่วมด้วย Y^{3+}/W^{6+} ถูกกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบเวเลนซ์จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชัน และโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน ได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ในขณะที่อิเล็กตรอนที่แถบคอนดักชันจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน และทำให้ได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอล ดังนั้นซึ่งเรดิคอลทั้งสองนี้จะทำหน้าที่แตกพันธะของสารประกอบอินทรีย์จากโมเลกุลเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งไอออนโลหะที่เจือลงไป

จะทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนทำหน้าลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงขึ้น



รูป 4.36 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสแมทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้ได้สรุปงานวิจัยเป็น 3 หัวข้อ โดยแบ่งตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่ 1) บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 2) บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ 3) บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{W}^{6+}$

1. บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล ได้เตรียมสำเร็จโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบผสมระหว่างมอนอกลิสิกและเททระกอนอลและเมื่อมีการเจือร่วมด้วยไอออนของโลหะ $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ พบว่าบิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างเฟสผสมเปลี่ยนเป็นเฟสเททระกอนอลทั้งหมด ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงในการย่อยสลายเมธิลลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลลีนบลูและโรดามีนบีเท่ากับ 51.70% และ 20.42% ตามลำดับ ในขณะที่บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Ce}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.25Ce และ 0.25Mo โดยโมล มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงในการย่อยสลายเมธิลออเรนจ์ (7.42%) สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ (2.83%)

2. บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 โดยโมล เตรียมได้สำเร็จโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างมอนอกลิสิกและเททระกอนอลและเมื่อมีการเจือร่วมด้วยไอออนของโลหะ $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ พบว่าบิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างเฟสผสมเปลี่ยนเป็นเฟสเททระกอนอลทั้งหมด การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงในการย่อยสลายเมธิลลีนบลู เมธิลออเรนจ์ และโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงสูงสุดในการย่อยสลายเมธิลลีนบลูเท่ากับ 51.70% ในขณะที่บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ ในปริมาณร้อยละ 0.25Y และ 0.25Mo โดยโมล มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงในการย่อยสลายเมธิลออเรนจ์ (23.48%) และโรดามีนบี (31.12%) สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ ซึ่งการที่บิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วย $\text{Y}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงเกิดจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้น ขนาด

อนุภาคมีขนาดเล็ก และปริมาณการเจือด้วยไอออนโลหะที่เหมาะสม ทำให้นำไปสู่ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสูงขึ้น ส่วนการศึกษาตัวกระตุ้นหลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงพบว่าไฮดรอกซิลเรดิคัลซึ่งเป็นตัวออกซิเดชันหลักทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีและนำไปสู่การเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลซึ่งเป็นตัวออกซิเดชันหลักในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง นอกจากนี้ ไอออนของโลหะอิตเทรียมและโมลิบดีนัมทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอนและโฮลทำให้เกิดการแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลมากขึ้นนำไปสู่ life time มากขึ้น นอกจากนี้ผลของเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาการเร่งด้วยอิตเทรียมนั้น อะตอมอิตเทรียมได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของบิสมาทและมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3+ ในขณะที่การเจือด้วยโมลิบดีนัมในโครงสร้างของบิสมาทนาเดตพบว่าโมลิบดีนัมมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 6+ และโมลิบดีนัมที่เจือเข้าไปไม่สามารถมีการเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของเวเนเดียมได้

นอกจากนี้การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงในการย่อยสลายสีย้อมจากอุตสาหกรรมย้อมผ้าโดยใช้บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์และบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัมในปริมาณร้อยละ 0.25 โดยโมล มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเท่ากับ 36.75% ภายใน 4 ชั่วโมง จากการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วย Ce^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/Mo^{6+} ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู เมทิลออเรนจ์และโรดามีนบี พบว่าบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วย Y^{3+}/Mo^{6+} มีประสิทธิภาพสูงกว่า Ce^{3+}/Mo^{6+}

3. บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์และบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมลและทั้งสเต็มปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล เตรียมโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้สำเร็จ บิสมาทนาเดตบริสุทธิ์มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างมอนอกลิคและเททระกอนอล ส่วนบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.025-0.2 โดยโมล และทั้งสเต็มปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล มีโครงสร้างผลึกเททระกอนอล การเลี้ยวของพีคสามารถบอกได้ว่ายังมีมุม 2θ มีค่ามากขึ้น ค่าระยะห่างของระนาบจะมีค่าลดลง กลับกันหากมุม 2θ มีค่าน้อยลงระยะห่างของระนาบจะมีค่าเพิ่มขึ้น ขนาดของผลึกบิสมาทนาเดตบริสุทธิ์มีค่าสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมและโมลิบดีนัม ผลการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าบิสมาทนาเดตบริสุทธิ์มีลักษณะฐานวิทยา 2 รูปแบบ คือ 1) แบบแท่ง ยาว 10 ไมโครเมตร กว้าง 0.5 ไมโครเมตร และ 2) มีอนุภาคแบบเกาะกลุ่มรวมกระจุกกระจายอยู่ทั่วบริเวณมีขนาดประมาณ 0.3 ไมโครเมตร ส่วนบิสมาทนาเดตที่เจือรวมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.2 โดยโมลและทั้งสเต็มปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล มีลักษณะฐานวิทยาแบบแท่งยาว

2.5 ไมโครเมตร กว้าง 200 นาโนเมตร และมีอนุภาคแบบเกาะกลุ่มรวมกระจายอยู่แต่มีน้อยมาก มีขนาดประมาณ 300 นาโนเมตร จากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีการกระจายตัวของอะตอมของบิสมัท ออกซิเจน วาเนเดียม อิตเทรียม และทังสเตน โดยไม่มีอะตอมของสารปนเปื้อนอื่นๆ ปนอยู่ การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยการย่อยสลายโรดามีนบีผลปรากฏว่าบิสมัทวานาเดตที่เจือร่วมด้วยอิตเทรียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยโมลและทังสเตนปริมาณร้อยละ 0.025 โดยโมล สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้สูงสุดร้อยละ 40.48 ตัวວ່ວງໄວหลักในการย่อยสลายโรดามีนบี คือ อิเล็กตรอน เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ดูการปลดปล่อยพลังงานของอิเล็กตรอนเกิดการเรืองแสงมากขึ้นเมื่อเจืออิตเทรียมปริมาณมากขึ้น ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเจืออิตเทรียมและทังสเตนเข้าไปมีผลต่อโครงสร้างของบิสมัทวานาเดตเพราะเมื่อเจือด้วยอิตเทรียมและทังสเตนพบว่าเฟสมอนอคลินิคลดลงอย่างมาก ระยะห่างระหว่างระนาบมีการเปลี่ยนแปลง ขนาดผลึกก็มีค่าลดลงเมื่อมีการเจืออิตเทรียมมากขึ้น สันฐานวิทยาก็มีขนาดที่ลดลง

ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นในการเจือร่วมด้วยไอออนโลหะ Ce^{3+}/Mo^{6+} , Y^{3+}/Mo^{6+} และ Y^{3+}/W^{6+} นั้นเกิดจากผลร่วมระหว่างปริมาณการเจือที่เหมาะสมของไอออนโลหะพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดอนุภาค ส่วนปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น ตำแหน่งของไอออนโลหะในโครงสร้างบิสมัทวานาเดต ตัวວ່ວງໄວในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และระยะเวลาในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

เอกสารอ้างอิง

1. C. I. Pearce, J. R. Lloyd and J. T. Guthrie, *Dyes Pigm.*, 2003, 58, 179-196.
2. B. D. Tony, D. Goyal and S.Khanna, *Inter. Biodeterio. Biodegrad.*, 2009, 63, 462-469.
3. A. Kesraoui, T. Selmi, M. Seffen and F. Brouers, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, 24, 9940-9950.
4. E. S. Yoo, J. Libra and U. Wiesmann, *Water Sci. Technol.*, 2000, 1, 15–22.
5. A. Ahmad, S. H. Mohd-Setapar, C. S. Chuong, A. Khatoon, W. A. Wani, T. Kumar and M. Rafatullah, *RSC Adv.*, 2015, 5, 30801-30818.
6. F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage.*, 2011, 92, 407–418.
7. J.P. Deebasree, V. Maheskumar, B. Vidhya, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 2018, 45, 123–132.
8. Y.H. Xu, C.J. Liu, M.J. Chen, Y.Q. Liu, *International Journal of Nanoparticles*, 2011, 4, 268-283.
9. M. Guo, Q. He, A. Wang, W. Wang, Z. Fu, *Crystals*, 2016, 6, 3-11.
10. K. E. Kweon, G. S. Hwang, *Physical Review B*, 2013, 87, 1-6
11. K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zang, H. Arandiyana, S. Xie, H. Yang, H., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 168-169, 274-282.
12. G. Tan, L. Zhang, H. Ren, S. Wei, J. Huang, A. Xia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 5186-5193.
13. S. Obregón, A. Caballero, G. Colón, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 117-118, 59-66.
14. M. Fakhrol, R. Samsudin, S. Sufian, B.H. Hameed, A review. *J. Mol. Liq.*, 2018, 15, 438-459.
15. Y. Lin, C. Lu, W. Wei, *J. Alloy. Compd.*, 2019, 781, 56-63.
16. M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*, Marcel Dekker, New York, 2003.
17. W. Z. Tang, *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*, CRC PRESS, New York, 2004.
18. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, 32, 42-90.

19. Z.Ying, L.Wei, W.Wenchao, Z.Ruiyang, L.Yuanhua, Superlattices and microstructures, 82, 2015, 67– 74.
20. U.Sara, O. Sergio, B. Ana Isabel, C. Gerardo, Journal of Physical and Chemistry C, 117, 2013, 24479-24484.
21. X.Shuangshuang, H.Hongbo, W.Zhen, Y. Changlin, F.Qizhe, P.Guiming, Y.Kai, Journal of Alloys and Compounds, 694, 2017, 989-997.
22. R. Chhabilal, K.K.Yuwaraj, R.K. Schindra, P.P. Ramesh, L. Soo Wohn, Applied Surface Science, 392, 2017,61-70.
23. Z. FanQi, M. YuLin, F. JinChen, X. QunJie, Chemical Engineering Journal, 266, 2015, 48-55.
24. M. Wang, C. Yinsheng, N. Chao, D. Mingyan, D. Duo, Journal of Rare Earths, 31, 2013, 878-884

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
 อยู่ในระหว่างการเตรียมต้นฉบับของผลงานทางวิชาการจำนวน 2 เรื่อง ซึ่งคาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor และอยู่ในฐานข้อมูล ISI
 (1) Effect of co-doping of Y^{3+} and Mo^{6+} in $BiVO_4$ structure on photocatalytic performance
 (2) Effect of cerium and molybdenum co-doping on the enhancement of photocatalytic activity of bismuth vanadate
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงพาณิชย์
 วัสดุนาโนสำหรับบำบัดตัวทำละลายอินทรีย์ ใช้ต้นทุนและพลังงานต่ำ สามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีให้หน่วยงาน องค์กรหรือบริษัทเอกชนที่สนใจเพื่อนำไปขยายสเกลและประยุกต์ใช้งาน
 - เชิงวิชาการ
 เป็นการพัฒนาคำความรู้ใหม่ในการพัฒนาบิสมัทวานาเดตสำหรับย่อยสลายสารย้อมสี ซึ่งสามารถนำไปต่อยอดเพื่อประยุกต์ใช้กับระบบบำบัดน้ำในแผนงานวิจัยขั้นสูงต่อไป และพัฒนาศักยภาพของนักวิจัยรุ่นใหม่และนักศึกษาที่ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการบำบัดน้ำโดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 3 เรื่อง
 (1) Surassa Sriwichai and Natda Wetchakun, Effect of Ce and Mo co-doping on the Structural and Optical Properties of $BiVO_4$, poster presentation of The 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2017) at Suntec Singapore, Singapore during 18-23 JUNE 2017.
 (2) Surassa Sriwichai and Natda Wetchakun, A study on the effect of yttrium doping on solar light photocatalytic activity of bismuth vanadate, oral presentation of The First Materials Research Society of Thailand International

Conference (1st MRS Thailand International Conference) at The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand during October 31 – November 3, 2017.

- (3) Natda Wetchakun, Surassa Sriwichai, Pimchanok Longchin, Khatcharin Wetchakun, Sumet Sakulsermsuk, poster presentation, Elucidation of codoping effects on the photocatalytic enhancement of Y and W in BiVO₄, 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019), Singapore, 23-28 June 2019.