



การสังเคราะห์ปัสเมทออกซีไอโอไดด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการหาลักษณะเฉพาะ  
สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสง



โดย  
นายสรวิษฐ์ เกื้อนบางยาง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2

ภาควิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การสังเคราะห์ปิสมัทออกซีไอโอไดด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการหา  
ลักษณะเฉพาะ สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2

ภาควิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOI FOR  
PHOTOCATALYTIC APPLICATION



By

MR. Sorawit THUEANBANGYANG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for Master of Science PHYSICS

Department of PHYSICS

Academic Year 2024

Copyright of Silpakorn University

|                      |   |
|----------------------|---|
| หัวข้อ               | การสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการหาลักษณะเฉพาะ สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสง |
| โดย                  | นายสรวิชญ์ เกื้อนบางยาง   |
| สาขาวิชา             | ฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2   |
| อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ   |
| อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม | รองศาสตราจารย์ ดร. ชีวิตา สุวรรณชวลิต   |

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กรกช ชันจิริกุล)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อิสระ มะศิริ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชีวิตา สุวรรณชวลิต)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวรัตน์ ศิริวงษ์)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(ดร. มนฤดี เลี้ยงรักษา)

660720025 : ฟิสิกส์ แผน ก แบบ ก 2

คำสำคัญ : บิสมัทออกซีไอโอไดด์, ไฮโดรเทอร์มอล, การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, การย่อยสลายสีเขียว

นาย สรวิชญ์ เกื้อนบางยาง: การสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการทาลักษณะเฉพาะ สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาผลของการปรับอัตราส่วนตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่มีต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา พื้นผิว สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าเคมี และสมรรถนะในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ ตัวอย่างบิสมัทออกซีไอโอไดด์ถูกสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 ผลการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 มีลักษณะเป็นแผ่นบางที่กระจายตัวดี มีพื้นที่ผิวสูงสุดคือ 31.63 ตารางเมตรต่อกรัม และมีค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุต่ำที่สุดคือ 599.37 โอห์ม นอกจากนี้ยังมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานต่ำที่สุดที่ 1.82 อิเล็กตรอนโวลต์

ในการประเมินสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่ถูกสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 สามารถย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้สูงถึง 99.11% ภายใน 60 นาที และยังคงประสิทธิภาพต่อเมทิลีนบลูได้ดีเช่นกัน การศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งพบว่ายังสามารถรักษาประสิทธิภาพได้มากกว่า 90% ถึง 3 รอบการใช้งาน นอกจากนี้ การทดสอบการดักจับอนุมูลอิสระแสดงให้เห็นว่าอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลเป็นชนิดออกฤทธิ์หลักที่เกี่ยวข้องกับการย่อยสลายของสารอินทรีย์ ผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าการควบคุมอัตราส่วนของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์สามารถปรับเปลี่ยนโครงสร้างและสมบัติของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเป็นแนวทางสำคัญในการพัฒนาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีศักยภาพสูงสำหรับการบำบัดน้ำเสียภายใต้แสงที่มองเห็นได้

660720025 : Major PHYSICS

Keyword : bismuth oxyiodide, hydrotherma, photocatalytic, degradation of dyes

MR. Sorawit THUEANBANGYANG : Hydrothermal synthesis and characterization of BiOI for photocatalytic application Thesis advisor : Assistant Professor Montri Aiempanakit

This research aimed to synthesize bismuth oxyiodide by a hydrothermal process and to investigate the effect of varying the solvent ratio between deionized water and ethylene glycol on the crystal structure, morphology, surface area, optical properties, electrochemical properties, and photocatalytic performance under visible light. Bismuth oxyiodide samples were synthesized using deionized water to ethylene glycol solvent ratios of 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7, and 0:1. The analysis results revealed that the sample synthesized with the 0:1 solvent ratio exhibited a nanosheet-like structure with good dispersion, the highest surface area of 31.63 square meters per gram, and the lowest charge transfer resistance of 599.37 ohms. Additionally, it possessed the narrowest band gap of 1.82 electron volts.

In the photocatalytic performance evaluation, the bismuth oxyiodide synthesized with the 0:1 solvent ratio was able to degrade indigo carmine up to 99.11 percent within 60 minutes and also demonstrated good performance toward methylene blue. The reusability study showed that the catalyst maintained more than 90 percent degradation efficiency for up to three cycles. Furthermore, the radical scavenging test revealed that superoxide radical was the predominant active species involved in the degradation of organic substances. The results indicated that controlling the solvent ratio in the synthesis process can effectively alter the structure and properties of bismuth oxyiodide and provides a promising approach for developing highly efficient photocatalysts for visible-light-driven wastewater treatment applications.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วง เพราะได้รับความกรุณาจาก ผศ.ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัยนี้ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษาและการช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน ที่เป็นประโยชน์อย่างมากกับผู้ทำวิจัย ตลอดจนช่วยผลักดันให้โครงการวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ตามเป้าหมาย

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ชีวิตา สุวรรณชวลิต ที่ปรึกษาร่วมโครงการวิจัยนี้ ที่ช่วยเหลือให้ความรู้และแนะนำแนวทางในการดำเนินงานวิจัย สนับสนุนเครื่องมือและสารเคมีสำหรับการวิจัยนี้ตลอดระยะเวลาที่ดำเนินงานวิจัย เพื่อแก้ไขและปรับปรุงให้โครงการวิจัยนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ภาคฟิสิกส์และเจ้าหน้าที่ภาคฟิสิกส์ทุกท่านที่กรุณาเอื้อเฟื้อช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ ให้ความรู้ และสนับสนุนวัสดุอุปกรณ์ จนถึงเครื่องมือที่จำเป็นตลอดการทำวิจัย ขอขอบคุณหนังสือทุกเล่ม วารสารทุกฉบับ และเอกสารทางวิชาการทุกหน้า ที่หล่อหลอมและขัดเกลาให้โครงการวิจัยนี้ให้มีความสมบูรณ์ที่สุดเท่านี้ทำได้

ขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่อยู่เคียงข้างตลอดเส้นทางการทำงานวิจัยและการเรียนครั้งนี้ โดยเฉพาะเพื่อนชาว 309 และเพื่อนสมัยมัธยมต้น ที่ไม่เพียงเป็นแรงบันดาลใจในวันที่หมดไฟ แต่ยังเป็นรอยยิ้มในวันที่ทุกอย่างดูไม่ง่าย แม้จะมีอุปสรรคมากมายขนาดไหน แต่พอมีเพื่อนเหล่านี้ ทุกจะอย่างผ่านไปได้ด้วยเสียงหัวเราะเสมอ ขอขอบคุณสำหรับคำปลอบเวลาที่หมดแรง และการนั่งฟังเรื่องเดิมซ้ำ ๆ อย่างอดทน พลังเล็ก ๆ เหล่านี้ผลักดันให้ผู้ทำวิจัยกลับมาเชื่อมั่นในตัวเองและก้าวข้ามความไม่มั่นใจได้อีกครั้ง ขอขอบคุณเพื่อนร่วมภาคฟิสิกส์ พี่ ๆ ในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์ 303 ที่คอยสอน คอยแนะนำ คอยให้คำปรึกษาตลอดการทำโครงการวิจัย

และขอขอบคุณ Red Velvet ไอริน, ซิลกิ, เวนต์, จอย และเยริ ศิลปินผู้สร้างรอยยิ้มให้ผู้วิจัยตลอดมา เพลงของพวกคุณคือเพื่อนอีกคนในวันที่เหนื่อย ขอขอบคุณเสียงหัวเราะ ทักสนคตที่ดี เพลงที่เปิดวนตอนเขียนธีสิสไม่รู้กี่รอบ เป็นแรงขับเคลื่อน เป็นแรงบันดาลใจ เป็นแบบอย่างในการใช้ชีวิต และที่สำคัญยิ่ง เป็นผู้ซึ่งคอยช่วยเยียวยาจิตใจในวันที่แย่และอยู่เป็นเพื่อนในวันที่ต้องการตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์ของโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิต่อบุพการี บุรพจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน ทั้งในอดีตและในปัจจุบันที่ทำให้ผู้วิจัยเป็นผู้มีการศึกษา และพัฒนาตนจนถึงทุกวันนี้

สรวิชญ์ เกื้อนบางยาง

## สารบัญ

|  | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย .....  | ง    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....   | จ    |
| กิตติกรรมประกาศ .....  | ฉ    |
| สารบัญ .....   | ช    |
| สารบัญตาราง .....  | ฅ    |
| สารบัญภาพ .....  | ฉุ   |
| บทที่ 1 .....  | 1    |
| บทนำ .....   | 1    |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญ .....  | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ .....   | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของการศึกษา .....  | 3    |
| บทที่ 2 .....  | 4    |
| ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....  | 4    |
| 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง .....   | 4    |
| 2.1.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process).....              | 4    |
| 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (photocatalysts).....                                   | 4    |
| 2.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic mechanism)..... | 5    |
| 2.1.4 บิสมัทออกไซด์ไอโอดด์ (Bismuth Oxyiodide, BiOI).....                      | 6    |
| 2.1.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process).....                       | 7    |
| 2.2 เครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ .....                                   | 7    |
| 2.2.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ .....                         | 7    |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.2.2   | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....   | 8  |
| 2.2.3   | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....   | 9  |
| 2.2.4   | เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงชนิดแบบอัลตราไวโอเลตและแบบแสงมองเห็น.....                | 10 |
| 2.2.5   | เทคนิคฟลูออโรสโคปอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....                                      | 11 |
| 2.2.6   | การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิคบรูเนอร์เอมเมตต์และเทลเลอร์.....          | 11 |
| 2.2.7   | เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี.....                                      | 12 |
| 2.3     | วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....   | 14 |
| บทที่ 3 | .....  | 19 |
|         | วิธีการดำเนินงานวิจัย.....   | 19 |
| 3.1     | เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....  | 19 |
| 3.2     | วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....  | 19 |
| 3.3     | สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....   | 20 |
| 3.4     | วิธีดำเนินงานวิจัย.....  | 20 |
| 3.4.1   | การสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ..... | 20 |
| 3.4.2   | การสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์โดยการปรับปริมาณเอทิลีนไกลคอล.....               | 21 |
| 3.5     | การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์และคุณสมบัติต่าง ๆ.....               | 23 |
| 3.5.1   | การตรวจสอบโครงสร้างทางผลึก.....  | 23 |
| 3.5.2   | การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ.....                      | 23 |
| 3.5.3   | ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน.....   | 23 |
| 3.5.4   | การตรวจสอบสมบัติทางแสง.....  | 24 |
| 3.5.5   | การตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน.....   | 24 |
| 3.5.6   | การวิเคราะห์สมบัติการถ่ายเทประจุไฟฟ้า.....   | 24 |
| 3.6     | การย่อยสลายสีย้อม.....   | 24 |

|   |    |
|---|----|
| 3.6.1 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม.....   | 24 |
| 3.6.2 การทดสอบปริมาณอนุภาคที่เกิดขึ้น.....  | 25 |
| บทที่ 4 .....   | 26 |
| ผลการทดลอง และอภิปรายผล.....  | 26 |
| 4.1. การสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....   | 26 |
| 4.1.1. ลักษณะทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....   | 26 |
| 4.1.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometry (XRD)..... | 26 |
| 4.1.3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....                                  | 28 |
| 4.1.4. การศึกษาสมบัติทางเคมีของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....   | 30 |
| 4.1.4.1. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี (FT-IR) .....  | 30 |
| 4.1.4.2. การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) .....   | 32 |
| 4.1.5. การศึกษาสมบัติทางแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ .....   | 33 |
| 4.1.6. สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....                                | 38 |
| 4.1.7. ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ กลับมาใช้ซ้ำ.....                   | 41 |
| 4.1.8. กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส.....                       | 42 |
| 4.2. การสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....                                      | 43 |

|   |    |
|---|----|
| 4.2.1. ลักษณะทางกายภาพของผงบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล .....  | 43 |
| 4.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอลด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometry (XRD).....      | 45 |
| 4.2.3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล ..... | 46 |
| 4.2.4. การศึกษาสมบัติทางเคมีของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล.....   | 52 |
| 4.2.4.1. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรเมทรี (FT-IR) .....  | 52 |
| 4.2.4.2. การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) .....   | 53 |
| 4.2.5. การศึกษาสมบัติทางแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 55 |
| 4.2.6. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 57 |
| 4.2.7. การหาค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์.....  | 59 |
| 4.2.8. สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล .....                                   | 60 |
| 4.2.8.1 การทดสอบการดูดซับของสีย้อมในที่มืด .....  | 60 |
| 4.2.8.2 สมรรถนะการย่อยสลายสีย้อม.....   | 62 |
| 4.2.8.3. สมรรถนะการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูในสภาวะ pH ต่าง ๆ   | 66 |
| 4.2.8.4. สมรรถนะการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินสภาวะ pH ต่าง ๆ ในแสงที่มองเห็นได้ .....   | 68 |
| 4.2.9. ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอลกลับมาใช้ซ้ำ..                           | 69 |

4.2.10. กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับ  
อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1..... 71

4.2.10.1 การทดสอบการดักจับอนุมูลอิสระ..... 71

4.2.10.2 การทดสอบการดักจับอนุมูลอิสระของตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะแสงที่  
มองเห็นได้..... 73

บทที่ 5 ..... 75

สรุปผล ..... 75

รายการอ้างอิง..... 77

ประวัติผู้เขียน..... 86



## สารบัญตาราง

|  | หน้า |
|--|------|
| ตารางที่ 1 สัญลักษณ์ตัวแปรต่าง ๆ.....  | 22   |
| ตารางที่ 2 ขนาดผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....  | 28   |
| ตารางที่ 3 องค์ประกอบของธาตุที่ตรวจวิเคราะห์โดยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....   | 33   |
| ตารางที่ 4 ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและค่าศักย์ของแถบนำและแถบเวเลนซ์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....   | 36   |
| ตารางที่ 5 ขนาดผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 46   |
| ตารางที่ 6 ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและค่าศักย์ของแถบนำและแถบเวเลนซ์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน..... | 57   |
| ตารางที่ 7 ตารางการเปรียบเทียบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดต่าง ๆ .....   | 74   |



## สารบัญภาพ

### หน้า

|  |    |
|--|----|
| ภาพที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง .....  | 5  |
| ภาพที่ 2 แบบจำลองโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ .....   | 6  |
| ภาพที่ 3 แผนผังการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ .....  | 21 |
| ภาพที่ 4 แผนผังการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับปริมาณเอทิลีนไกลคอล .....   | 22 |
| ภาพที่ 5 ลักษณะทางกายภาพของผงบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) 120, (b) 150, (c) 180 และ (d) 210 องศาเซลเซียส .....                  | 26 |
| ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ .....   | 28 |
| ภาพที่ 7 ภาพถ่าย FE-SEM ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) 120, (b) 150, (c) 180 และ (d) 210 องศาเซลเซียส .....                    | 30 |
| ภาพที่ 8 FT-IR-spectrum ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ .....  | 32 |
| ภาพที่ 9 สเปกตรัมการสะท้อนแสงกระจายของตัวอย่างบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ .....   | 36 |
| ภาพที่ 10 กราฟ $T_{auc}$ สำหรับประมาณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน .....                             | 37 |
| ภาพที่ 11 สเปกตรัมการคายแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ .....   | 37 |
| ภาพที่ 12 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิโกคาร์มินที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส .....                   | 40 |
| ภาพที่ 13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน $C/C_0$ ของอินดิโกคาร์มินที่ถูกเร่งด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างกัน ..... | 40 |

|   |    |
|---|----|
| ภาพที่ 14 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างกัน.....  | 41 |
| ภาพที่ 15 ประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มิน.....  | 42 |
| ภาพที่ 16 ผลของสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส.....   | 43 |
| ภาพที่ 17 ลักษณะทางกายภาพของผงบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล (a) 1:0, (b) 0.7:0.3, (c) 0.5:0.5, (d) 0.3:0.7 และ (e) 0:1.....  | 44 |
| ภาพที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัทออกซีไอโอดีโดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....   | 46 |
| ภาพที่ 19 ภาพถ่าย FE-SEM ของบิสมัทออกซีไอโอดีโดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล (a)-(b) 1:0, (c)-(d) 0.7:0.3, (e)-(f) 0.5:0.5, (g)-(h) 0.3:0.7 และ (i)-(j) 0:1ที่กำลังขยายต่างกัน.....                                  | 49 |
| ภาพที่ 20 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) HRTEM ของบิสมัทออกซีไอโอดีโดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1.....   | 49 |
| ภาพที่ 21 ไอโซเทอร์มอลการดูดซับ-คายไนโตรเจนของบิสมัทออกซีไอโอดีโดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 51 |
| ภาพที่ 22 การแจกแจงขนาดรูพรุนแบบ BJH ของบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....   | 52 |
| ภาพที่ 23 IR-spectrum ของบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 53 |
| ภาพที่ 24 สเปกตรัม X-ray Photoelectron Spectroscopy ของบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 (a) สเปกตรัม Survey, (b) พีคย่อยของ Bi 4f, (c) พีคย่อยของ I 3d และ (d) พีคย่อยของ O 1s..... | 54 |
| ภาพที่ 25 สเปกตรัมการสะท้อนแสงกระจายของตัวอย่างบิสมัทออกซีไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน.....   | 56 |

|  |    |
|--|----|
| ภาพที่ 26 กราฟ Tauc สำหรับประมาณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน .....                       | 57 |
| ภาพที่ 27 กราฟ Nyquist ของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล.....  | 59 |
| ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH เริ่มต้นและค่า pH สุดท้ายของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ เพื่อใช้ในการหาค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์.....  | 60 |
| ภาพที่ 29 ผลการดูดซับของสีย้อมอินดิโกคาร์มีนโดยใช้บิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่างกัน.....   | 61 |
| ภาพที่ 30 ผลการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้บิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่างกัน.....   | 62 |
| ภาพที่ 31 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิโกคาร์มีนที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และ .....                        | 63 |
| ภาพที่ 32 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล .....  | 64 |
| ภาพที่ 33 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน $C/C_0$ ของอินดิโกคาร์มีนที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล..... | 64 |
| ภาพที่ 34 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 .....           | 65 |
| ภาพที่ 35 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล .....  | 65 |
| ภาพที่ 36 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล .....    | 66 |

ภาพที่ 37 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการสลายอินดิโกคาร์มีนใน pH ต่าง ๆ (a) การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  (b) ประสิทธิภาพการย่อยสลาย..... 67

ภาพที่ 38 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการสลายเมทิลีนบลูใน pH ต่าง ๆ..... 67

ภาพที่ 39 การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มีนสภาวะ pH ต่าง ๆ ในแสงที่มองเห็นได้..... 68

ภาพที่ 40 ประสิทธิภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มีน..... 70

ภาพที่ 41 ประสิทธิภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ..... 70

ภาพที่ 42 ผลของสารดักจับอนุมูลชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มีนของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1..... 72

ภาพที่ 43 กลไกกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1. 72

ภาพที่ 44 ผลของสารดักจับอนุมูลชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มีนของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ภายในที่มีด ..... 73

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

มลพิษทางน้ำ เป็นหนึ่งในปัญหาสิ่งแวดล้อมระดับโลกที่เร่งด่วนที่สุด มีสาเหตุมาจากหลายประการ เช่น จากธรรมชาติ การเกษตร มนุษย์ และโดยเฉพาะการปนเปื้อนจากน้ำเสียภาคอุตสาหกรรม และสีย้อมสังเคราะห์ [1-3] แนวทางการบำบัดน้ำเสียแบบดั้งเดิมเช่นการตกตะกอนหนัก การกรอง การดูดซับมักไม่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ตกค้างที่เสถียรได้อย่างสมบูรณ์ [4] จึงมีความจำเป็นต้องพัฒนาเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นและยั่งยืนกว่าเดิม นักวิจัยจึงได้คิดค้นและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้เซมิคอนดักเตอร์ โดยสามารถใช้พลังงานแสงอาทิตย์ในการย่อยสลายมลพิษโดยไม่ก่อให้เกิดของเสียทุติยภูมิ [5] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้มีข้อดีคือต้นทุนต่ำ มีความเสถียรสูง ซึ่งประสิทธิภาพสูง และทนการกัดกร่อนได้ดี

บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ (BiOI) ได้รับความสนใจในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้ เนื่องจากมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบ (1.72–2.0 อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งเอื้อต่อการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ และสร้างพาหะประจุได้ดี [6, 7] จึงเหมาะสำหรับประยุกต์ใช้ในงานบำบัดสิ่งแวดล้อม [8-10] การพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์สามารถทำได้หลายแนวทาง เช่น การสร้าง heterojunction การเติมองค์ประกอบอื่น และการควบคุมโครงสร้างระดับนาโน [11-13] โดยเฉพาะการจับคู่กับวัสดุอื่น เช่น BiOCl [14], BiVO<sub>4</sub> [15] หรือวัสดุที่มี Ag เป็นองค์ประกอบ [16] ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกประจุและยืดอายุของพาหะประจุ [17] แม้ว่าแนวทางเหล่านี้จะช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพได้อย่างมาก แต่มักเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน มีต้นทุนสูง และอาจมีปัญหาเรื่องเสถียรภาพในระยะยาว [18]

อีกแนวทางหนึ่งที่มีความเป็นไปได้และใช้งานได้จริงมากกว่า คือการปรับสภาพการสังเคราะห์วัสดุให้เหมาะสม โดยไม่ต้องอาศัยการปรับแต่งทางเคมี โดยในปัจจุบัน นักวิจัยให้ความสำคัญกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สามารถผลิตในระดับปริมาณมาก มีต้นทุนต่ำ และเสถียรสูง [19, 20] ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลสามารถควบคุมระดับความเป็นผลึกและสัณฐานวิทยาของวัสดุได้อย่างแม่นยำ และคุณสมบัติเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [21, 22] อย่างไรก็ตาม แม้จะมีข้อดีหลายประการ แต่ผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสงของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ยังมีรายงานน้อยมาก [23] นอกจากนี้

ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ ซึ่งมีความสำคัญต่อการใช้งานจริง ยังไม่ค่อยมีการศึกษามากนัก โดยส่วนใหญ่จะเน้นเฉพาะประสิทธิภาพในการใช้งานครั้งแรกเท่านั้น [24]

นอกจากนั้นแล้ว ชนิดและสัดส่วนของตัวทำละลายก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของวัสดุบิสมัทออกซีไอโอไดต์ [12] โดยเฉพาะ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ซึ่งมีความหนืดสูงและคุณสมบัติในการควบคุมการเจริญเติบโตของผลึก [25] การนำเอทิลีนไกลคอล มาใช้ร่วมกับน้ำกลั่นบริสุทธิ์ในการสังเคราะห์จะช่วยให้ได้วัสดุที่มีลักษณะแผ่นบางที่กระจายตัวดี และมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งจะส่งผลดีต่อการดูดซับสีย้อมและการถ่ายเทพาหะประจุ

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาผลของอุณหภูมิและการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลในกระบวนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง และสมรรถนะของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้าที่มักเน้นการปรับแต่งทางเคมี เช่น heterojunction หรือ doping ซึ่งจะช่วยคงความเสถียรภายในโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดต์ และยังเหมาะสมต่อการผลิตในระดับปริมาณมาก ทั้งยังสอดคล้องกับหลักการของ green chemistry เนื่องจากลดการใช้สารเคมีเพิ่มเติมและมุ่งเน้นกระบวนการที่เรียบง่ายยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาความสามารถในการนำบิสมัทออกซีไอโอไดต์ สังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมกลับมาใช้ซ้ำ เพื่อประเมินความเสถียรและความเป็นไปได้ในการใช้งานจริงในระยะยาว โดยเฉพาะในระบบบำบัดน้ำเสียซึ่งต้องการวัสดุที่มีความทนทาน ไม่เสื่อมประสิทธิภาพหลังการใช้งานหลายรอบ ซึ่งยังเป็นช่องว่างขององค์ความรู้ในงานวิจัยที่ผ่านมา งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายเพื่อเติมเต็มช่องว่างดังกล่าว และนำเสนอแนวทางใหม่ในการพัฒนาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ต้นทุนต่ำ และสามารถผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้จริงสำหรับการแก้ปัญหามลพิษทางน้ำ

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีการควบคุม pH
2. เพื่อศึกษาผลของการสลายที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์
3. เพื่อค้นหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการไฮโดรเทอร์มอล
4. เพื่อศึกษาโครงสร้างและลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ โดยเทคนิค

XRD, FE-SEM, EDX, FT-IR, UV-Vis, XPS

5. เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็น

### 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. สังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีการควบคุม pH ที่ 10 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 150 180 210 และ 240 องศาเซลเซียส

2. สังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่น บริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 เพื่อลดการรวมตัวกันของอนุภาค

3. ศึกษาสมบัติและลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์

4. ทดสอบการสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูภายใต้แสงในช่วงที่ตามองเห็นและการนำกลับมาใช้ซ้ำ

5. ศึกษากลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

##### 2.1.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ในด้านการบำบัดน้ำเสีย โดยใช้แสงในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือหรือตัวเร่งปฏิกิริยา (Photocatalysts) การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภท ตามสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

##### 1. การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสถานะเดียวกัน (homogeneous photocatalysis)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียวกันเป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยานั้น รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของแข็งกับของแข็ง หรือของเหลวกับของเหลว

##### 2. การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสถานะต่างกัน (heterogeneous photocatalysis)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่างกันเป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีสถานะต่าง เช่น ของแข็งกับของเหลว

##### 2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (photocatalysts)

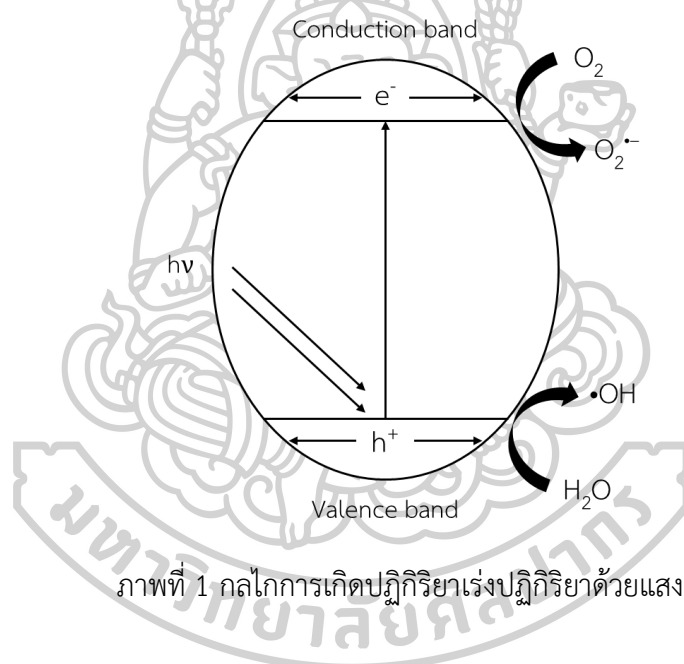
สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้แก่ โลหะทรานซิชัน (transition metal) เช่น โครเมียม นิกเกิล ทองแดง และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  และ  $\text{ZnO}$  เป็นต้น โลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งโลหะตัวนำ แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าจะอยู่ติดกัน แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้น แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าจะถูกกั้นด้วยช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (electron) ในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นโดยพลังงานจากแสง ( $h\nu$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้า ทำให้ที่แถบวาเลนซ์เกิดเป็นช่องว่าง (hole) ขึ้น ซึ่งช่องว่างนั้นจะเป็นประจุบวกและจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ และในแถบนำไฟฟ้านั้น อิเล็กตรอนจะสามารถได้อย่างอิสระเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pairs) อิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปมาได้อย่างรวดเร็ว และรวมตัวกันได้ง่ายในโลหะตัวนำ เนื่องจากแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าของโลหะตัวนำนั้นอยู่ติดกัน แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้น อิเล็กตรอนและโฮลจะรวมตัวกันได้ยากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกั้นอยู่

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานจากแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างระหว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยามากกระตุ้น อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้า ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล

อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่จากแถบนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายและเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้น ส่วนที่แถบวาเลนซ์ที่มีโฮลอยู่นั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายจะทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ซึ่งออกซิเจนนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดเป็นปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นซูเปอร์ออกซิเจนแอนไอออนเรดิคัล (superoxide radical,  $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่รุนแรงมาก และในขณะเดียวกัน โฮลที่แถบวาเลนซ์ก็เป็นตัวออกซิแดนซ์ที่รุนแรงเช่นกัน จึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้

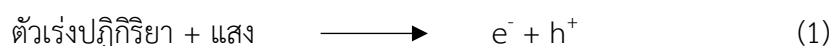
### 2.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic mechanism)

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีกลไกแสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

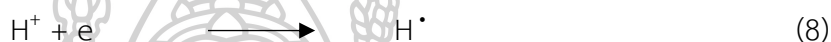
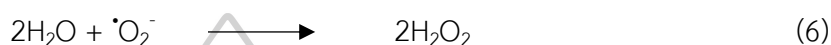
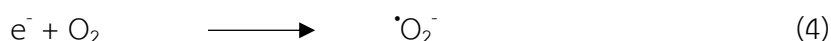
เมื่อได้รับพลังงานจากแสงมากกระตุ้น อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า เกิดเป็นช่องว่างของอิเล็กตรอนบริเวณแถบวาเลนซ์คือโฮล โดยอิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็น  $\text{O}_2^-$



บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion,  $\text{OH}^-$ ) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ ) ส่วนผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนอยู่บนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นเปอร์

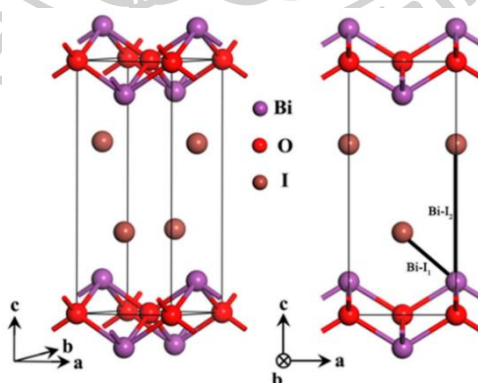
ไฮดรอกไซด์เรดิคัล (perhydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}_2$ ) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

การเกิดเรดิคัลต่าง ๆ ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส



#### 2.1.4 บิสมัทออกซีไอโอไดด์ (Bismuth Oxyiodide, $\text{BiOI}$ )

บิสมัทออกซีไอโอไดด์ มีลักษณะเป็นผงผลึกสีแดงอิฐหรือผลึกสีทองแดง ไม่ละลายในน้ำและเอทานอล เป็นวัสดุที่แสดงคุณสมบัติโฟโตคะตะไลติก มีแถบช่องว่างระหว่างพลังงานแคบ ทำให้สามารถเก็บเกี่ยวสเปกตรัมพลังงานย่านวิสิเบิลได้ บิสมัทออกซีไอโอไดด์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) โดยอะตอมของ O อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล (Octahedral hole) และอะตอมของ Bi และ I อยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอล (Tetrahedral hole) แสดงดังภาพที่ 2 [26]



ภาพที่ 2 แบบจำลองโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดด์

### 2.1.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์สารหรือการทำให้เกิดผลึก ในสภาวะที่ใช้ อุณหภูมิ และความดันสูง ในตัวทำละลายที่เป็นสารละลาย การปลูกผลึกโดยวิธีนี้จะใช้อุปกรณ์ที่ เรียกว่า autoclave โดยทั่วไป autoclave จะประกอบด้วยตัวกระบอกและฝาปิดที่ทำด้วยสแตนเลส สตีล ซึ่งยึดกันด้วยเกลียวของฝาและกระบอกสแตนเลส หรือใช้น็อตหกเหลี่ยมที่มีเกลียวยึดฝาและ กระบอกสแตนเลส ภายในกระบอกสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็นกระบอกมีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารเคมีและตัวทำละลายต่าง ๆ วัสดุที่ใช้ต้องมีคุณสมบัติทนกรด-ด่าง ได้ดี รวมถึงทน ความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน และจะมียางที่ทนความร้อน ประคบ ระหว่างฝาปิดและกระบอกเทฟลอนเพื่อป้องกันไอของสารรั่ว ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการ ปลูกผลึกด้วยวิธีนี้คือสามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้ โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมี ที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดีอีกด้วย ส่วนข้อเสียคือ ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาสูง และ ไม่สามารถสังเกตเห็นกระบวนการเกิดผลึกในขณะที่ทำการทดลองได้

## 2.2 เครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์

### 2.2.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์หรือเครื่อง X-ray Diffractometer เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลหรือโครงสร้างของผลึก (Crystal structure) ของสารประกอบ ต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ (Quantitative) การวิเคราะห์อาศัยหลักการ เลี้ยวเบนและ การกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก (Crystallography) เป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญ มากในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของวัสดุเช่น ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน ตัวอย่างทั้งในเชิง ปริมาณและคุณภาพ ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกหรือโมเลกุล

หลักการทำงานของเครื่อง X-ray Diffractometer อาศัยรังสีเอกซ์ซึ่งมีสมบัติเป็นคลื่น แม่เหล็กไฟฟ้าในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก คลื่นที่ใช้มีความยาวอยู่ประมาณ 0.5-2.5 Å ซึ่งเป็น ความยาวในช่วงของขนาดอะตอมหรือระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอม เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึก จะเกิดการทะลุทะลวง กระเจิง และการเลี้ยวเบน ในผลึกที่อะตอมมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ หากระยะห่างระหว่างชั้น ของผลึกและมุมของรังสีตกกระทบบนตัวอย่างมีความสัมพันธ์เป็นจำนวน

เท่าของความยาวคลื่นตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) จะทำให้คลื่นเกิดการสอดแทรกแบบเสริมและแบบหักล้างทำให้สามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกได้ดังสมการ

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (9)$$

โดยที่  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแสง  
 $n$  คือ อันดับการเลี้ยวเบน ( $n=1, 2, 3, \dots$ )  
 $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก  
 $\theta$  คือ มุมของรังสีตกกระทบบนตัวอย่าง

วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง X-ray Diffractometer โดยนำค่าระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก ( $d_{hkl}$  หรือ d-spacing) ที่มีค่า relative intensity 3 พีคสูงสุด เทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) และตรวจสอบค่าระยะห่างระหว่างชั้นของผลึกที่มีค่า relation Intensity ที่เหลือลงมากับข้อมูลธาตุที่ปรากฏใน JCPDS เพื่อยืนยันผลที่อ่านได้ ปัจจุบันมีโปรแกรมที่ช่วยให้การวิเคราะห์ข้อมูลทำได้อย่างรวดเร็ว โดยโปรแกรมจะทำการเปรียบเทียบค่า d-spacing ของตัวอย่างกับสารอ้างอิง

นอกจากการระบุเฟสแล้ว ข้อมูลจาก XRD ยังสามารถใช้คำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของผลึกนาโน (crystallite size) ได้โดยใช้สมการเชอเรอร์:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

โดยที่  $D$  คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (หน่วยนาโนเมตร)  
 $K$  คือ ค่าคงที่ของเชอเรอร์  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  
 $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) หน่วยเป็นเรเดียน  
 $\theta$  คือ มุมที่ตำแหน่งของพีค

ค่าที่ได้จากสมการนี้ใช้แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของวัสดุ ซึ่งสามารถเปรียบเทียบกันระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่ต่างกัน เช่น อุณหภูมิ หรือเวลาในการตกผลึก

## 2.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวภายนอกและโครงสร้างสัณฐานวิทยาของวัสดุในระดับความละเอียดสูง โดยหลักการทำงานของ SEM อาศัยลำอิเล็กตรอนที่ปล่อยจากแหล่งกำเนิด

(electron gun) ซึ่งอาจเป็นแบบ field emission หรือ thermionic emission จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (ประมาณ 1–30 kV) และถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าให้รวมเป็นลำแคบ ก่อนจะถูกกราดบนผิวตัวอย่างในลักษณะส่องมิติภายใต้สภาวะสุญญากาศ เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงตกกระทบผิววัสดุ จะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมในตัวอย่างและปลดปล่อยสัญญาณออกหลายชนิด เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (SE), อิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (BSE) และรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ ซึ่งสามารถใช้สร้างภาพแสดงลักษณะพื้นผิว วัดความต่างขององค์ประกอบธาตุ หรือวิเคราะห์องค์ประกอบได้โดยต่อพ่วงกับ EDS/EDX ในการวิจัยวัสดุนาโน SEM มักถูกใช้เพื่อตรวจสอบขนาดและรูปร่างของอนุภาค ความหนาแน่น การกระจายตัว และโครงสร้างผิวของวัสดุ ซึ่งให้ข้อมูลสำคัญในการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของวัสดุ

หลักการทํางาน อิเล็กตรอนจะวิ่งลงด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุที่ทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุพอดี โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราดทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง เมื่ออิเล็กตรอนกระทบกับพื้นผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของธาตุในวัตถุและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกในพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมา และจากนั้นสัญญาณจะถูกแปลงเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุตัวอย่าง องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 2.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่มีความสามารถสูงในการถ่ายภาพที่มีความละเอียดถึงระดับนาโนเมตรหรืออะตอม โดยหลักการทํางานของ TEM อาศัยลำอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (มักอยู่ในช่วง 80–300 กิโลโวลต์) เพื่อเพิ่มพลังงานและความสามารถในการทะลุผ่านตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วยระบบเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าให้รวมเป็นลำแคบ มีจุดโฟกัสเฉพาะ และยิงผ่านชิ้นตัวอย่างที่มีความบางมาก (ประมาณ 100 นาโนเมตรหรือน้อยกว่า) ตัวอย่างจะต้องถูกเตรียมให้บางพอที่อิเล็กตรอนจะสามารถผ่านได้โดยไม่สูญเสียพลังงานจนหมด เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงผ่านตัวอย่าง จะเกิดการกระเจิงและการดูดกลืนอิเล็กตรอนบางส่วน ทำให้เกิดสัญญาณที่มีความแตกต่างกันในแต่ละบริเวณของวัสดุ ซึ่งความแตกต่างนี้จะก่อให้เกิดคอนทราสต์ในภาพ TEM ขึ้นอยู่กับมวลอะตอม ความหนาแน่น และโครงสร้างภายในของวัสดุ นอกจากนี้ TEM ยังสามารถใช้งานในโหมด Selected Area Electron Diffraction (SAED) เพื่อวิเคราะห์ผลลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ผ่านผลึก ซึ่งช่วยในการระบุ

ชนิดของผลึก ลำดับการจัดเรียง และความผิดปกติในโครงสร้าง เช่น twin boundaries, dislocations หรือ stacking faults ได้อย่างแม่นยำ ภาพที่ได้จาก TEM มักถูกแสดงผลผ่านระบบตรวจจับ เช่นฟลูออเรสเซนซ์สกรีน หรือ CCD camera ซึ่งให้ภาพที่มีความละเอียดเชิงโครงสร้างในระดับสูงมากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) โดยสามารถมองเห็นระยะระหว่างระนาบผลึก (lattice fringes) ได้อย่างชัดเจนในระดับที่ต่ำกว่า 1 นาโนเมตร กล้อง TEM จึงเป็นเครื่องมือสำคัญอย่างยิ่งในงานวิจัยวัสดุนาโนและวัสดุวิศวกรรม ที่ต้องการตรวจสอบโครงสร้างระดับจุลภาคภายในและการจัดเรียงของอะตอมที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุอย่างลึกซึ้ง

#### 2.2.4 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงชนิดแบบอัลตราไวโอเล็ตและแบบแสงมองเห็น

เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometry) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณของแสงและความเข้มแสงในช่วงรังสียูวีจนถึงช่วงแสงขาวที่เกิดจากทั้งการทะลุผ่าน การส่องผ่าน และการสะท้อนของวัสดุตัวอย่างที่ถูกวางไว้ในตัวเครื่องมือ โดยที่แต่ละความยาวคลื่นตลอดช่วงการวัดจะมีความสัมพันธ์กับทั้งในเชิงปริมาณ และชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ โดยหลักการทั่วไปของการฉายแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวที่มีพลังงานที่เหมาะสมนั้นไปที่วัสดุตัวอย่างจะทำให้เกิดการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมของสารนั้น ๆ ที่เกิดจากการดูดกลืนแสงดังกล่าว ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านั้นไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า แล้วเกิดการคายพลังงานออกมาอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่เหมาะสมในรูปของความยาวคลื่นต่าง ๆ ซึ่งตัวเครื่องจะทำการ detect ช่วงของพลังงานเหล่านั้น เพื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านการสะท้อน และการส่องผ่านจากวัสดุตัวอย่าง แล้วนำมาทำการเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ กฎของ Beer-Lambert ดังสมการ

$$A = \epsilon cl \quad (11)$$

โดยที่ A คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสาร (adsorbance)

$\epsilon$  คือ ค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง (extinction coefficient)

l คือ ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง หรือความกว้างของเซลล์ (cm)

c คือ ความเข้มข้นเป็น โมล/ลิตร หรือโมลาร์ (M)

โดยค่าการดูดกลืนแสงหรือค่า absorbance ของสารนั้น ๆ จะแปรผันตรงกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้น จึงสามารถนำเทคนิคนี้มาใช้สำหรับการระบุทั้งชนิด และปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในวัสดุตัวอย่างได้

### 2.2.5 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาทรานส์เซียนซ์ของการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้น เป็นเครื่องมือการวิเคราะห์ขั้นสูงที่มีการพัฒนามาจาก เครื่อง IR Spectrometer เพื่อให้สามารถทำงานได้รวดเร็วขึ้นและมีความสามารถในการแยกสูง ความไวสูงและแม่นยำ นิยมใช้สำหรับวิเคราะห์ทดสอบสารอินทรีย์และใช้ได้กับสารที่มีความบริสุทธิ์สูง ทั้งที่อยู่ในรูปของแข็ง ของเหลว และก๊าซ เป็นเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสง เมื่อแสงอินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ผ่านสู่สารอินทรีย์พันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นหนึ่ง ข้อมูลนี้จะถูกประมวลผลโดยคอมพิวเตอร์โดยใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่า ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม ซึ่งจะคำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่นแปรผลออกมาเป็นสเปกตรัม เนื่องจากสารแต่ละชนิดให้สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมที่มีอยู่ในฐานข้อมูลเพื่อนำมาใช้พิสูจน์และบ่งชี้ชนิดของตัวอย่างได้ หลักการทำงานของเครื่อง FTIR คือเมื่อมีการให้ความร้อนกับแหล่งกำเนิดรังสีแล้วรังสีอินฟราเรดที่ถูกปล่อยออกมาจะผ่านไปยังเซลล์ตัวอย่าง ทำให้ดูดกลืนรังสีตรงกับความถี่การสั่นหลักมูลของพันธะ ซึ่งความเข้มของสัญญาณจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องตรวจหา ได้ลักษณะเป็นคลื่น หลังจากประมวลผลโดยการแปลงฟูเรียร์ (Fourier transformation) จะเปลี่ยนเป็นเส้นสเปกตรัมของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและความถี่ [17]

### 2.2.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิคบรูนเนอร์-เอมเมตต์และเทลเลอร์

เทคนิคบรูนเนอร์-เอมเมตต์และเทลเลอร์เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของสารตัวอย่าง โดยอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของสารตัวอย่างในลักษณะที่เป็นชั้นหลายชั้น (multilayer) ข้อมูลที่ได้จะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $\frac{P}{P_0}$ ) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 12 [18]

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (12)$$

โดยที่  $W$  คือปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์

$P$  คือความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ขณะทำการทดลอง

$P_0$  คือความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน

$C$  คือค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

$W_m$  คือปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับลักษณะชั้นเดียว

สามารถวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของสารตัวอย่างได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{W[(\frac{P}{P_0})^{-1}]}$  กับ  $\frac{P}{P_0}$  ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันและจุดตัดแกน  $y$  ที่สามารถนำมาหาค่าหาพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าขนาดรูพรุนรวม รวมถึงขนาดรูพรุนเฉลี่ยได้ตาม

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (13)$$

กำหนดให้  $s$  คือ ความชัน

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (14)$$

กำหนดให้  $i$  คือ จุดตัดแกน  $y$

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (15)$$

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (16)$$

กำหนดให้  $S_t$  คือพื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง

$\bar{N}$  คือเลขอะโวกาโดร (Avogadro's number)

$A_x$  คือพื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ

$\bar{M}$  คือน้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน

$$V_t = \frac{W_a}{\rho} \quad (17)$$

กำหนดให้  $V_t$  คือขนาดรูพรุนทั้งหมด

$W_a$  คือปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่างที่ความดันสัมพัทธ์ประมาณ 1

$\rho$  คือความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่างที่ความดันสัมพัทธ์ประมาณ 1

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (18)$$

กำหนดให้  $\bar{r}_p$  คือขนาดรูพรุนเฉลี่ย

## 2.2.7 เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบริเวณพื้นผิวภายนอกของแข็งที่ระดับความลึกน้อยกว่า 10 nm โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างรังสีเอกซ์ที่ทราบพลังงานค่าหนึ่งกับอิเล็กตรอนของธาตุบริเวณพื้นผิว

ของสารตัวอย่าง พลังงานของรังสีเอกซ์ ( $h\nu$ ) ที่ใช้ จะต้องมามีค่าพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy, BE) ของอิเล็กตรอนวงในสุด (core electron) เพื่อให้อิเล็กตรอนวงในสุดสามารถถูกกระตุ้นให้หลุดออกจาก อะตอมและพื้นผิวของสารตัวอย่างได้ โดยอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (kinetic energy, KE) เพื่อนำมาเทียบความสัมพันธ์หาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนดังกล่าวที่ 19 โดยข้อมูลที่ได้จะอยู่ในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความ เข้มของโฟโตอิเล็กตรอนที่ตรวจวัดได้ กับพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส ซึ่งการวิเคราะห์หาค่าประกอบของธาตุในสารตัวอย่างจะสนใจค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในสุด เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าพลังงานเฉพาะของแต่ละธาตุ ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม และเลขออกซิเดชันของธาตุนั้น ๆ นอกจากนี้ เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปียังสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาขอบเขตของแถบเวเลนซ์ของสารตัวอย่างได้โดยพิจารณาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence electrons)

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (19)$$

กำหนดให้  $KE$  คือพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$h\nu$  คือพลังงานรังสีเอกซ์ที่ใช้

$BE$  คือพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

$\phi$  คือฟังก์ชันงานของเครื่องมือ (work function of the instrument)

จากที่ได้กล่าวมา ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเป็นค่าพลังงานเฉพาะ ทำให้สามารถระบุองค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่างได้ ปัจจัยที่สามารถทำให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวมีค่าเปลี่ยนแปลงไปคือ

1. ชั้นระดับพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่ตรวจวัด

ภายในอะตอมนั้น จะมีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่รอบ ๆ นิวเคลียส โดยจะอยู่กันเป็นชั้น ๆ ตามระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ชั้นระดับพลังงานที่อยู่ใกล้นิวเคลียสที่สุด (ระดับพลังงาน K) เป็นชั้นระดับพลังงานที่มีพลังงานต่ำที่สุด และมีแรงยึดเหนี่ยวกับนิวเคลียสมากที่สุด จึงต้องใช้พลังงานสูงในการดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอม

2. เลขออกซิเดชัน (oxidation number) ของธาตุ

ความแตกต่างของเลขออกซิเดชันหรือประจุของธาตุนั้นขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนภายในธาตุ ถ้าธาตุนั้นมีอิเล็กตรอนขาด (มีประจุเป็นบวก) จะทำให้มี แรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอน

กับนิวเคลียสมากขึ้น ต้องใช้พลังงานสูงขึ้นเพื่อดึงอิเล็กตรอนออกจากธาตุ ดังนั้นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของธาตุที่มีประจุเป็นบวกจึงมีค่าสูงกว่าธาตุที่ไม่มีประจุ

### 3. สภาพแวดล้อมของธาตุ

การอธิบายสารตัวอย่างที่มีการเกิดพันธะกับธาตุอื่น ๆ แม้ว่าการเกิดพันธะจะเป็นกระบวนการที่เกิดเฉพาะอิเล็กตรอนวงนอก แต่อิเล็กตรอนภายในอะตอมทั้งหมด จะได้รับอิทธิพลไปด้วย เพราะความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในอะตอมจะ เปลี่ยนไป ถ้าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยลง จำนวนอิเล็กตรอนต่อปริมาตรก็จะน้อยลง แรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสมากขึ้น จึงต้อง ใช้พลังงานสูงขึ้นเพื่อดึงอิเล็กตรอนออกจากธาตุ ดังนั้นค่าพลังงานยึดเหนี่ยวจึงมีค่าสูง โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้แก่ ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ของอะตอมข้างเคียง และความยาวพันธะที่เกิดขึ้น

#### 2.3 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Zulkifli และคณะ [27]สังเคราะห์อนุภาคนาโนของบิสมัทออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิระหว่าง 70–120 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้กระบวนการให้ความร้อนภายหลัง พบว่าบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก บริสุทธิ์สูง และมีลักษณะเป็นแท่ง โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้ได้ผลึกที่มีความคมชัดมากขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้น ทั้งนี้ ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้จาก XRD มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 23.4 นาโนเมตร (ที่ 70 องศาเซลเซียส) เป็น 39.5 นาโนเมตร (ที่ 120 องศาเซลเซียส) ขณะที่ขนาดอนุภาค (เส้นผ่านศูนย์กลาง) เพิ่มขึ้นจาก 190 นาโนเมตร เป็น 320 นาโนเมตร ตามลำดับ การวิเคราะห์ด้วย FTIR ยืนยันการเกิดพันธะ Bi–O และ Bi–O–Bi อย่างชัดเจนโดยไม่มีสิ่งเจือปนที่อุณหภูมิต่ำ การศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าการควบคุมอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีผลอย่างชัดเจนต่อโครงสร้างและขนาดของบิสมัทออกไซด์ ซึ่งสำคัญต่อการออกแบบวัสดุระดับนาโนเพื่อประยุกต์ในงานอิเล็กทรอนิกส์หรือเซนเซอร์

Song และคณะ [28] ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol; EG) ต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการแอโนไดเซชัน พบว่าเมื่อเพิ่มเอทิลีนไกลคอลจาก 10% ไปจนถึง 90% จะส่งผลให้ชั้นออกไซด์เปลี่ยนจากโครงสร้างรูพรุนเป็นท่อนาโนที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น โดยเฉพาะที่ความเข้มข้น 80–90% จะเกิดโครงสร้างท่อนาโนที่สมบูรณ์ มีความยาวเฉลี่ยสูงที่สุดถึง 4.2 ไมโครเมตร และมีผนังท่อที่บางเรียบต่อเนื่อง ซึ่งส่งผลดีต่อการแยกประจุและลดการรวมตัวใหม่ของ  $e^-/h^+$  ขณะเดียวกัน เมื่อเอทิลีนไกลคอล = 90% กลับลดประสิทธิภาพลงเล็กน้อยเนื่องจากขัดขวางการแพร่

ของสีย้อม Rhodamine B (RhB) ทั้งนี้วัสดุทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและมีอัตราการย่อยสลาย RhB สูงถึง 95% ภายใน 120 นาทีภายใต้แสง UV โดยสามารถใช้งานซ้ำได้อย่างน้อย 5 รอบโดยประสิทธิภาพไม่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าเอทิลีนไกลคอลไม่เพียงควบคุมรูปร่างแต่ยังส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Wang และคณะ [29] รายงานการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตชนิด Bi/BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งมีสมบัติในการตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้สูง โดยใช้วิธี in situ UV reduction เพื่อสร้างอนุภาค Bi<sup>0</sup> บนพื้นผิวของ BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยไม่ต้องเติมแหล่ง Bi<sup>3+</sup> เพิ่มเติม ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD, XPS และ SEM ยืนยันการเกิดของ Bi<sup>0</sup> ที่มีลักษณะจุดเล็กกระจายอยู่ในระบบคอมโพสิต วัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงคุณสมบัติทางโฟโตอิเล็กทรอนที่ดีขึ้นอย่างชัดเจน ได้แก่ กระแสไฟโฟโต (photocurrent) ที่สูงขึ้น ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ (charge transfer impedance) ลดลง ความหนาแน่นของพาหะประจุ (carrier density) เพิ่มขึ้น การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่า Bi/BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สามารถย่อยสลายฟีนอล (phenol) ได้ 100% ภายในเวลา 3.5 ชั่วโมงภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยมีค่าคงที่อัตราเร็ว (zero-order rate constant) สูงกว่าระบบ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ถึง 3.9 เท่า และ 1.7 เท่าตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ได้แก่ Rhodamine B, Methylene Blue และ Orange II ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Yusoff และคณะ [18] ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์รูปร่างแบบทรงกลมและแผ่นบาง โดยควบคุมสัญญาณวิทยาในสถานะแวดล้อมปกติ โดยใช้ polyethylene glycol (PEG400) และน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายตามลำดับ จากนั้นนำไปประเมินสมบัติทางกายภาพและการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลาย ciprofloxacin ซึ่งเป็นยาปฏิชีวนะตกค้างในน้ำเสีย ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์พบว่าบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ทรงกลมที่เตรียมโดยใช้ PEG400 มีความเป็นผลึกสูง พื้นที่ผิว BET มากกว่า (16.06 ตารางเมตรต่อกรัม เทียบกับ 4.99 ตารางเมตรต่อกรัม ของแบบแผ่นบาง) และค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบ (1.84 eV) ส่งผลให้ดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ดีขึ้น ในด้านสมรรถนะการย่อยสลาย บิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์แบบทรงกลมสามารถย่อยสลาย ciprofloxacin ได้มากกว่า 80% ภายใน 90 นาที ที่ความเข้มข้นตัวเร่ง 4 g/L ขณะที่แบบแผ่นบางย่อยสลายได้เพียง ~42% หลัง 5 ชั่วโมง การศึกษาความคงตัวของตัวเร่งแสดงให้เห็นว่าบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ทั้งสองชนิดยังคงสามารถใช้งานซ้ำได้อย่างน้อย 4 รอบ โดยมีประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อย

Song และคณะ [30] รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ ที่มีโครงสร้างรูพรุน (porous) โดยใช้กระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากสารตั้งต้น  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  และ  $\text{NaI}$  แล้วนำไปประเมินสมบัติทางโครงสร้าง พื้นผิว และพฤติกรรมทางแสงด้วย XRD, TEM, BET และ UV-Vis spectroscopy ลักษณะเฉพาะของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ได้คือมีโครงสร้างรูพรุน รูปร่างแผ่นบาง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิว BET  $45.5 \text{ m}^2/\text{g}$  โดยโครงสร้างที่มีรูพรุนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและจุดออกฤทธิ์ (active sites) ซึ่งส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาแบบ sonocatalysis การประเมินสมรรถนะทาง sonocatalytic ทำโดยใช้สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสารต้นแบบภายใต้การกระตุ้นด้วยคลื่นเสียง (40 kHz, 80 W) โดยผลการทดลองพบว่าบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์รูพรุนสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ถึง 85% ภายใน 30 นาที ซึ่งสูงกว่าเมื่อใช้  $\text{TiO}_2$  (P25) ที่ให้ค่าการย่อยสลายเพียง 40% ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน และมีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้ตัวเร่งอื่นหลายชนิดอย่างมีนัยสำคัญ งานวิจัยยังได้ประเมินอิทธิพลของความเข้มข้นเริ่มต้นของ MB และปริมาณตัวเร่ง พบว่าอัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อความเข้มข้นของเมทิลีนบลูสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการย่อยสลายสีย้อมอื่น ได้แก่ methyl orange และ rhodamine B พบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายอยู่ที่ 61% และ 91% ตามลำดับ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์รูพรุนมีศักยภาพสูงในการกำจัดมลพิษอินทรีย์หลายชนิด

Mera และคณะ [31] รายงานการสังเคราะห์ บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ โครงสร้างทรงกลมระดับนาโนด้วยวิธี microwave-assisted solvothermal ที่อุณหภูมิ 126 องศาเซลเซียส โดยใช้ฮีทลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย และศึกษาผลของเวลาในการฉายไมโครเวฟ ต่อโครงสร้าง สมบัติทางแสง และสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผลการวิเคราะห์ทางกายภาพและโครงสร้างพบว่า บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ 15 นาที มีพื้นที่ผิวสูงสุดที่ 76 ตารางเมตรต่อกรัม รูพรุนขนาด 14 นาโนเมตร และค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.89 eV โครงสร้างมีลักษณะเป็นไมโครสเฟียร์ที่ประกอบด้วยแผ่นบางนาโนเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ด้านสมรรถนะการปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่าบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ 15 นาที มีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลาย NO ในสถานะก๊าซภายใต้แสงที่มองเห็นได้ และสามารถใช้งานซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพอย่างน้อย 3 รอบโดยไม่ลดประสิทธิภาพในการย่อยสลาย NO

Zhang และคณะ [32] รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายกิ่งไม้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในสภาวะที่มีฮีทลีนไกลคอลเป็นตัวช่วย โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ (85–200 องศาเซลเซียส) และค่า pH (3–12) ต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาอย่างเป็นระบบ

พบว่าอนุภาคนิวเมอโรสที่สังเคราะห์ขึ้นทำให้ผลึกคอปเปอร์ออกไซด์มีความคมชัดและขนาดใหญ่ขึ้น แต่เอทิลีนไกลคอล ยังแสดงพฤติกรรมความเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงขึ้นเมื่ออนุภาคนิวเมอโรสสูง ส่งผลให้มีการเกิดของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ 200 องศาเซลเซียส

Ke และคณะ [15] รายงานการสังเคราะห์  $\text{BiVO}_4$  ที่มีรูปร่างแบบทรงกลมและแผ่นบาง (lamellar) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารเติม CTAB เป็นตัวควบคุมรูปร่าง พร้อมศึกษาผลของอนุภาคนิวเมอโรส (80–200 องศาเซลเซียส) ต่อโครงสร้างผลึก สมบัติทางแสง และประสิทธิภาพการผลิตออกซิเจนภายใต้แสงที่มองเห็นได้ พบว่า  $\text{BiVO}_4$  ที่สังเคราะห์ที่อนุภาคนิวเมอโรส  $\leq 160$  องศาเซลเซียส มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่าง tetragonal (z-t) และ monoclinic (s-m) พร้อมรูปร่างทรงกลม ในขณะที่อนุภาคนิวเมอโรส 200 องศาเซลเซียส วัสดุเปลี่ยนเป็นแผ่นบางและมีโครงสร้างผลึก monoclinic บริสุทธิ์ ซึ่งให้การดูดกลืนแสงดีที่สุด และให้สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุด โดยสามารถผลิตออกซิเจนได้ถึง  $549 \mu\text{mol h}^{-1}$  ภายในชั่วโมงแรก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง CTAB มีบทบาทสำคัญในการควบคุมรูปร่างและยับยั้งการเปลี่ยนเฟสจากผลึกเป็นบริสุทธิ์ที่อนุภาคนิวเมอโรสกลาง อย่างไรก็ตาม  $\text{BiVO}_4$  ที่มีเฟส monoclinic แม้จะมีพื้นที่ผิวที่น้อยที่สุด ( $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ) แต่กลับให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างผลึกเป็นปัจจัยสำคัญเหนือกว่าพื้นที่ผิวในระบบนี้ งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นกลไกการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและเฟสของ  $\text{BiVO}_4$  อย่างละเอียด และเน้นบทบาทของอนุภาคนิวเมอโรสและสารช่วย (CTAB) ต่อคุณสมบัติที่ส่งผลต่อกระบวนการผลิตออกซิเจนด้วยแสง

Elamin และคณะ [9] รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนิวเมอโรสของบิสมาทออกไซด์ไอโอไดด์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่อนุภาคนิวเมอโรสทั้งหมดโดยไม่ต้องใช้กระบวนการให้ความร้อนเพิ่มเติม โดยใช้สารตั้งต้น  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ KI ในสารละลายกรดไนตริก จากนั้นกวนที่อนุภาคนิวเมอโรสที่อุณหภูมิห้องจนเกิดตะกอน  $\text{BiOI}$  สีส้มแดง ซึ่งถูกแยกออก ล้าง และทำให้แห้งทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ตาม JCPDS 010-0445 พื้นที่ผิวเฉพาะสูงถึง 34.03 ตารางเมตรต่อกรัม และค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังที่ 1.835 eV มีประสิทธิภาพที่ดีในการดูดซับและย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นโดยไม่ต้องพึ่งพาตัวกระตุ้นอื่นหรือแสงยูวีซึ่งสะท้อนถึงศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและพลังงานต่ำ ในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มิน มีประสิทธิภาพมากถึง 93% ภายในเวลา 90 นาที

Ashoka และคณะ [25] รายงานการสังเคราะห์โครงสร้างดอกไม้ของสังกะสีออกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ zinc acetate เป็นสารตั้งต้นในสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเอทิลีนไกลคอล

ที่อุณหภูมิ 140–160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน โดยพบว่าเอทิลีนไกลคอลมีบทบาทสำคัญในการควบคุมสัณฐานวิทยาของสังกะสีออกไซด์ให้มีลักษณะเป็นกลุ่มกอของแท่งนาโน (nanorods) ที่เรียงตัวเป็นลักษณะกลีบดอกไม้ เมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในปริมาณมาก (20 มิลลิลิตร) จะได้โครงสร้างดอกไม้ที่สมบูรณ์ แต่เมื่อปริมาณเอทิลีนไกลคอลลดลงเหลือ 5–10 มิลลิลิตร จะได้แท่งหกเหลี่ยมแทน โครงสร้างผลึกของสังกะสีออกไซด์ ที่ได้ทั้งหมดเป็นแบบ wurtzite (hexagonal) บริสุทธิ์ ยืนยันด้วย XRD และ Raman spectroscopy ขณะที่การวิเคราะห์ TEM และ EDX แสดงให้เห็นว่าแท่งนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40–70 นาโนเมตร และมีองค์ประกอบสังกะสีออกไซด์ ไกล่เคียงอัตราส่วน 1:1

Subramani และคณะ [33] ย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนถ่านกัมมันต์ ซึ่งสังเคราะห์โดยการแช่ไทเทเนียมไดออกไซด์ลงบนพื้นผิวของ activated carbon ตามด้วยการให้ความร้อนเพื่อยึดเกาะวัสดุเข้าด้วยกันโดยใช้แสงยูวี ผลการทดลองพบว่า สามารถย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้ประมาณ 82% ภายในเวลา 180 นาที ซึ่งแม้จะได้ผลลัพธ์ที่ดี แต่ยังมีข้อจำกัดในด้านระยะเวลาที่ต้องใช้ค่อนข้างนาน และการพึ่งพาแสงยูวี ซึ่งไม่เหมาะกับการประยุกต์ใช้ในสภาพแวดล้อมทั่วไปที่มีแสงแดดเป็นแหล่งพลังงานหลัก นอกจากนี้ การสังเคราะห์ตัวเร่งยังใช้เทคนิคการทำให้ติดตัวเร่งบนถ่านกัมมันต์ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพและความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำเมื่อเทียบกับวัสดุใหม่ๆ อย่างบิสมัทออกซีไอโอไดด์

S. K. Ray และคณะ [34] ได้รายงานการสังเคราะห์วัสดุ  $\text{Ni-BaMo}_3\text{O}_{10}$  ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ heterostructure ที่ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแสงในการย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยมีการสังเคราะห์ด้วยวิธี solid-state reaction ซึ่งมีขั้นตอนที่ซับซ้อนและใช้พลังงานสูง วัสดุที่ได้สามารถย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้สูงถึง 99% ภายในเวลา 180 นาที ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นได้ โดยวัสดุดังกล่าวมีข้อได้เปรียบในด้านประสิทธิภาพที่ดี แต่ยังมีข้อจำกัดหลายประการ เช่นกระบวนการสังเคราะห์ต้องใช้พลังงานสูงและใช้เวลานาน ต้องใช้โลหะหลายชนิด ทำให้ต้นทุนเพิ่มขึ้น และไม่ได้กล่าวถึงความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา

### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

- เครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) (ยี่ห้อ Diligent รุ่น ST-EC)
- เครื่องชั่งวิเคราะห์ความละเอียดสูง (Analytical balance) (ยี่ห้อ Sartorius)
- เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier-transformed infrared spectrometer, FT-IR) (ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field emission scanning electron microscope, FESEM ) (ยี่ห้อ TESCAN รุ่น MIRA3)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 plus)
- เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) (ยี่ห้อ Thermo-Orion รุ่น AquaMate 8000)
- เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) (ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Aris)
- เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยูวี-วิสิเบิลแบบการสะท้อนแสงกระจาย (UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, UV-Vis DRS) (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2600i)
- เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุน (Surface area and porosity analyzer, BET) (ยี่ห้อ Altamira Instruments รุ่น TOP-200)
- เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (ยี่ห้อ Axis Ultra รุ่น DLD)
- เครื่องวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) (ยี่ห้อ Metrohm Autolab รุ่น PGSTAT302N)
- หลอดไฟให้แสงที่มองเห็นได้ (visible light) ยี่ห้อ PHILIPS รุ่น TLD 18W/865

##### 3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- เครื่องปฏิกรณ์แบบไฮโดรเทอร์มอล (Teflon-lined stainless-steel autoclave)
- กระดาษกรอง (Filter paper)
- กระบอกลูกทวง (Cylinder)

- ขวดปริมาตร (Volumetric Flask)
- คีมคีบ (Forceps)
- ช้อนตักสาร (Spatula)
- แท่งแก้วคนสาร (Stirring Rod)
- แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- ปีกเกอร์ (Beaker)
- ปิเปต (pipette)
- ไมโครปิเปต (micropipette)
- หลอดทดลอง (Test tube)
- หลอดหยด (Dropper)

### 3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- Bismuth nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (AR grade, CARLO ERBA )
- Potassium iodide (KI) (AR grade, Ajax)
- Nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) (AR grade, RCI Labscan)
- Sodium hydroxide (NaOH) (AR grade, Kemaus)
- Deionized water
- Ethylene glycol (AR grade, Fisher Chemical)
- Indigo Carmine ( $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ )
- Methylene Blue ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ) (Fluka chemika)
- Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) (Fluka)
- Benzoquinone (Acros organic)
- Butanol (Fluka chemika)

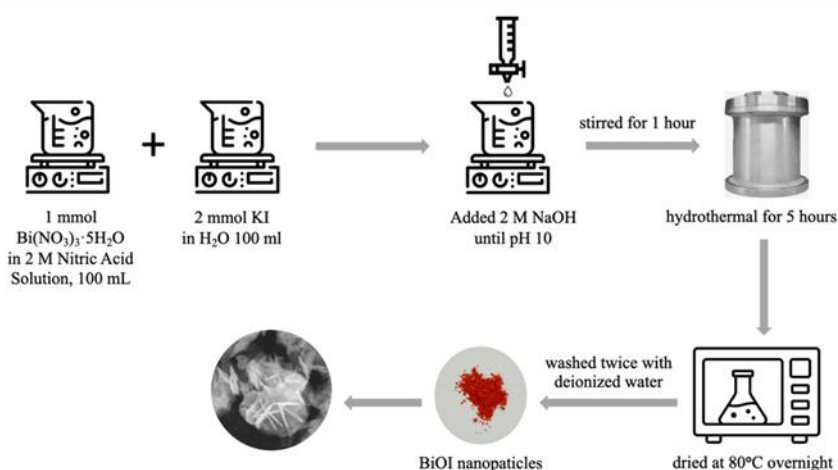
### 3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.4.1 การสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

บิสมัทออกซีไอโอไดด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้บิสมัท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรตและโพแทสเซียมไอโอไดด์เป็นสารตั้งต้น ในขั้นตอนแรก ละลายบิสมัท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรตปริมาณ 1 มิลลิโมล (2.4253 กรัม) ในน้ำกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ปริมาณ 2 มิลลิโมล (1.61 กรัม) ในน้ำกลั่นบริสุทธิ์ปริมาตร

100 มิลลิลิตร แยกกัน หลังจากนั้นนำสารละลายไนเตรตเพนตะไฮเดรตและโพแทสเซียมไอโอไดด์มาผสมรวมกัน ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลายที่ได้ให้มีค่า pH เท่ากับ 10 ด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลาร์ แล้วกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

นำสารละลายที่เตรียมไว้ใส่ในรีแอกเตอร์สแตนเลสที่บุด้วยเทฟลอนแล้วดำเนินการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 4 ระดับ ได้แก่ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา ปล่อยให้รีแอกเตอร์เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องโดยธรรมชาติ จากนั้นกรองผลึกบิสมาทออกซีไอโอไดด์ที่ได้ซึ่งมีสีส้มโดยใช้ฟิวเตอร์ขนาด 0.1 ไมโครเมตร ล้างด้วยน้ำกลั่นบริสุทธิ์จำนวน 2 ครั้ง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตลอดคืน กระบวนการสังเคราะห์ทั้งหมดสามารถสรุปได้ตามรูปภาพที่ 3

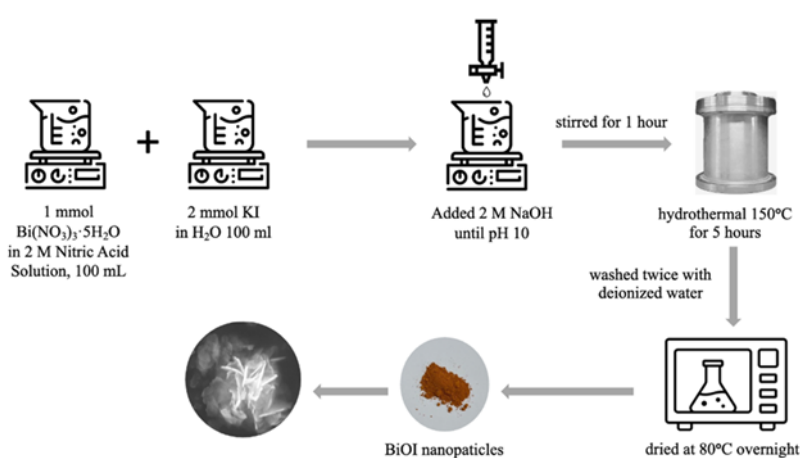


ภาพที่ 3 แผนผังการสังเคราะห์บิสมาทออกซีไอโอไดด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างๆ

### 3.4.2 การสังเคราะห์บิสมาทออกซีไอโอไดด์โดยการปรับปริมาณเอทิลีนไกลคอล

บิสมาทออกซีไอโอไดด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้บิสมาท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรตและโพแทสเซียมไอโอไดด์เป็นสารตั้งต้น ในขั้นตอนแรก ละลายบิสมาท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรตปริมาณ 1 มิลลิโมล (2.4253 กรัม) ในน้ำกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยใช้อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 จากนั้นละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ปริมาณ 2 มิลลิโมล (1.61 กรัม) ในน้ำกลั่นบริสุทธิ์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แยกกัน หลังจากนั้นนำสารละลายไนเตรตเพนตะไฮเดรตและโพแทสเซียมไอโอไดด์มาผสมรวมกัน ปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของ

สารละลายที่ได้ให้มีค่า pH เท่ากับ 10 ด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลาร์ แล้วกวนต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายที่เตรียมไว้นี้ใส่ในรีแอกเตอร์สแตนเลสที่บุด้วยเทฟลอน แล้วดำเนินการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา ปล่อยให้รีแอกเตอร์เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องโดยธรรมชาติ จากนั้นกรองผลิตภัณฑ์ออกซีไอโอไดต์ที่ได้ซึ่งมีสีส้มโดยใช้ฟیلเตอร์ขนาด 0.1 ไมโครเมตร ล้างด้วยน้ำกลั่นบริสุทธิ์จำนวน 2 ครั้ง และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ตลอดคืน กระบวนการสังเคราะห์ทั้งหมดสามารถสรุปได้ตามรูปภาพที่ 4



ภาพที่ 4 แผนผังการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับปริมาณเอทิลีนไกลคอล  
 สัญลักษณ์ต่อไปนี้ ใช้แสดงแทนตัวแปรต่าง ๆ ตลอดรายงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 1  
 ตารางที่ 1 สัญลักษณ์ตัวแปรต่าง ๆ

| สัญลักษณ์ | ตัวแปร   |
|-----------|--|
| 120°C     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส |
| 150°C     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส |
| 180°C     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส |
| 210°C     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส |

|         |   |
|---------|---|
| 1:0     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนน้ำต่อเอทิลีนไกลคอล<br>1:0     |
| 0.7:0.3 | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนน้ำต่อเอทิลีนไกลคอล<br>0.7:0.3 |
| 0.5:0.5 | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนน้ำต่อเอทิลีนไกลคอล<br>0.5:0.5 |
| 0.3:0.7 | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนน้ำต่อเอทิลีนไกลคอล<br>0.3:0.7 |
| 0:1     | บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนน้ำต่อเอทิลีนไกลคอล<br>0:1     |

3.5 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของบิสมัทออกซีไอโอไดต์และคุณสมบัติต่าง ๆ

3.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างทางผลึก

ศึกษาโครงสร้างทางผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) (ยี่ห้อ PANalytical รุ่น Aris) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ชนิดทองแดง ความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร ทำการทดสอบที่มุม 20-80 องศา และคำนวณหาขนาดของผลึกด้วยสมการเชอร์เรอร์ (10)

3.5.2 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

ศึกษาลักษณะทางกายภาพและรูปร่างของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์ อีมิสชัน (Field emission scanning electron microscope, FESEM) (ยี่ห้อ TESCAN รุ่น MIRA3) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2100 plus) และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

3.5.3 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน

จำแนกประเภทของสารอินทรีย์ด้วยเครื่องวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier-transformed infrared spectrometer, FT-IR) (ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum 100) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่

พื้นผิวด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (ยี่ห้อ Axis Ultra รุ่น DLD)

#### 3.5.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสง

ทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีจนถึงแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) (ยี่ห้อ Thermo-Orion รุ่น AquaMate 8000) และศึกษาค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยูวี-วิสิเบิลแบบการสะท้อนแสงกระจาย (UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, UV-Vis DRS) (ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2600i)

#### 3.5.5 การตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุน

ตรวจสอบพื้นที่ผิวและรูพรุนโดยวิธีการดูดซับและคายการดูดซับก๊าซด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุน (Surface area and porosity analyzer, BET) (ยี่ห้อ Altamira Instruments รุ่น TOP-200)

#### 3.5.6 การวิเคราะห์สมบัติการถ่ายเทประจุไฟฟ้า

ตรวจสอบสมบัติการถ่ายเทประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) (ยี่ห้อ Metrohm Autolab รุ่น PGSTAT302N) เพื่อศึกษาค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุและประสิทธิภาพการแยกและเคลื่อนที่ของคู่ประจุอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดจากแสง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

### 3.6 การย่อยสลายสีย้อม

#### 3.6.1 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม

บิสม์ทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยวิธีการต่าง ๆ ได้รับการทดสอบเพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมอินทรีย์ต้นแบบสองชนิด ได้แก่ อินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

ในแต่ละการทดลอง นำบิสม์ทออกซีไอโอไดต์ปริมาณ 0.050 กรัม กระจายตัวในสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น  $5.0 \times 10^{-5}$  โมลาร์ สำหรับอินดิโกคาร์มิน และ  $2.5 \times 10^{-5}$  โมลาร์ สำหรับเมทิลีนบลู ปริมาตร 50 มิลลิลิตร กวนสารแขวนลอยในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อสร้างสมดุลการดูดซับ-คายตัว จากนั้นเริ่มต้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้หลอดไฟให้แสงที่มองเห็นได้ PHILIPS TLD 18W/865 ระหว่างการทดลอง ทำการสุ่มเก็บตัวอย่างปริมาตร 3–5 มิลลิลิตร ทุก 15 นาที ตลอดระยะเวลาการฉายแสงทั้งหมด 60 นาที ตัวอย่างแต่ละชุดจะถูกนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยก

อนุภาคและสารละลาย จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยูวี-วิสิเบิล ที่ความยาวคลื่นสูงสุด 610 นาโนเมตร สำหรับอินดิโกคาร์มีน และ 664 นาโนเมตร สำหรับเมทิลีนบลู

ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีถูกคำนวณโดยใช้สมการต่อไปนี้

$$\text{ประสิทธิภาพการย่อยสลาย (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (20)$$

และค่าคงที่การย่อยสลายสีย้อม ( $k$ ) คำนวณได้จาก

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (21)$$

โดยที่  $C_0$  และ  $C$  คือความเข้มข้นของสีย้อมก่อนทำการทดลอง และความเข้มข้น ณ เวลา  $t$  ใด ๆ ในหน่วยนาที ตามลำดับ

### 3.6.2 การทดสอบปริมาณอนุมูลที่เกิดขึ้น

เพื่อศึกษาชนิดของอนุมูลอิสระที่มีบทบาทหลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดำเนินการทดลองดักจับอนุมูล โดยใช้ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), benzoquinone (BQ) และ butanol เป็นสารดักจับไฮโดรเจน ( $H^+$ ), อนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ ( $O_2^{\cdot-}$ ), และอนุมูลไฮดรอกซิล ( $OH^{\cdot}$ ) ตามลำดับ ในแต่ละการทดลอง เติมสารละลายสารดักจับที่เลือกปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุบิสมาทออกซีไอโอไดด์และสารละลายสีย้อม หลังจากกวนในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อสร้างสมดุลการดูดซับ-คายตัว จากนั้นเริ่มต้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ ทำการสุ่มเก็บตัวอย่างปริมาตร 3–5 มิลลิลิตร ทุก 15 นาที ตลอดระยะเวลาการฉายแสงทั้งหมด 60 นาที ตัวอย่างแต่ละชุดจะถูกนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกอนุภาคและสารละลาย จากนั้นวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ยูวี-วิสิเบิล และติดตามประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อมเพื่อประเมินบทบาทของอนุมูลอิสระแต่ละชนิด

### 3.6.3 ประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยนำบิสมาทออกซีไอโอไดด์ที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมแล้วมาหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซ้ำมคืน และนำมาทดสอบการย่อยสลายสีย้อมซ้ำ

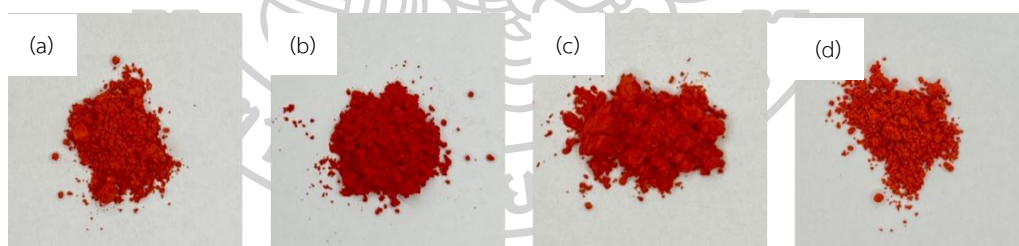
## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และอภิปรายผล

4.1. การสังเคราะห์บิสมีทออกซีไอโอไดต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.1.1. ลักษณะทางกายภาพของผงบิสมีทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

บิสมีทออกซีไอโอไดต์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส พบว่ามีลักษณะเป็นผงสีส้มแดงดังแสดงในภาพที่ 5 สีของผงที่เหมือนกันในทุกอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อรูปลักษณ์ภายนอกของผงบิสมีทออกซีไอโอไดต์อย่างไรก็ตาม ความสม่ำเสมอของสีบ่งชี้ว่า สัดส่วนองค์ประกอบและเฟสของผลิตภัณฑ์มีความคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ที่ระบุว่าบิสมีทออกซีไอโอไดต์มีสีส้มแดงเป็นลักษณะเฉพาะ เนื่องจากโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบ (อยู่ในช่วงประมาณ 1.73–2.0 อิเล็กตรอนโวลต์) คุณสมบัติดังกล่าวช่วยให้บิสมีทออกซีไอโอไดต์ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างหรือองค์ประกอบแม้จะสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม แม้ว่ารูปลักษณ์ภายนอกจะไม่เปลี่ยนแปลง แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อาจมีผลต่อคุณสมบัติที่สำคัญอื่น ๆ เช่น การจัดเรียงผลึก ขนาดอนุภาค และลักษณะทางสัณฐานวิทยา ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป



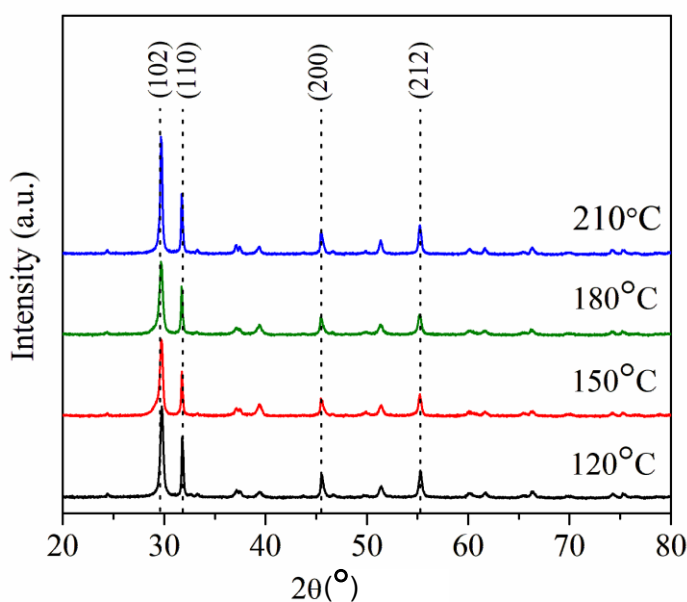
ภาพที่ 5 ลักษณะทางกายภาพของผงบิสมีทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) 120, (b) 150, (c) 180 และ (d) 210 องศาเซลเซียส

4.1.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของบิสมีทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

โครงสร้างผลึกของตัวอย่างบิสมีทออกซีไอโอไดต์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียสได้รับการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยใช้รังสีคอปเปอร์ ( $\text{Cu K}\alpha$ ) ซึ่งมีความยาวคลื่น 0.15406 นาโนเมตร รูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างที่เตรียมที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียสแสดงในภาพที่ 6 การวัด

ครอบคลุมช่วงมุม  $2\theta$  ตั้งแต่  $10^\circ$  ถึง  $80^\circ$  ซึ่งครอบคลุมตำแหน่งพีคสำคัญของบิสมีทออกไซด์ไอโอไดต์ พีคการเลี้ยวเบนที่ตรวจพบสามารถระบุได้ว่ามีความสอดคล้องกับระนาบผลึก (002), (102), (110), (112), (200), (212), (004) และ (114) ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 10-0445 [22, 35] ผลการวิเคราะห์ยืนยันว่าตัวอย่างทั้งหมดเป็นเฟสบริสุทธิ์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลและไม่พบพีคของเฟสอื่นหรือสิ่งเจือปนในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา เมื่อพิจารณาความคมชัดและความเข้มของพีคของการเลี้ยวเบน พบว่าความเข้มของสัญญาณและความคมชัดของพีคมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ซึ่งสะท้อนถึงระดับผลึกที่ดีขึ้นและการเติบโตของผลึกที่สม่ำเสมอมากขึ้น ความคมชัดที่เพิ่มขึ้นนี้ยังบ่งชี้ถึงการลดข้อบกพร่องในโครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวที่มีระเบียบมากยิ่งขึ้น ขนาดของผลึก (crystallite size) ได้รับการคำนวณโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ตามสมการที่ (10)

ผลการคำนวณขนาดผลึกแสดงในตารางที่ 2 พบว่าขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น สะท้อนให้เห็นถึงการเติบโตของผลึกที่ได้รับพลังงานความร้อนเพียงพอในการเพิ่มการเคลื่อนที่และการจับกลุ่มของอะตอม ซึ่งส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความเป็นระเบียบสูงขึ้น [36] นอกจากนี้การลดขนาดของข้อบกพร่องและความบิดเบี้ยวในโครงสร้างยังช่วยเสริมสร้างความสมบูรณ์ของผลึกอีกด้วย ความเป็นผลึกที่ดีขึ้นนี้มีผลโดยตรงต่อสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของวัสดุ เนื่องจากโครงสร้างผลึกที่มีระเบียบสามารถลดโอกาสการดักจับของพาหะประจุ (charge carrier traps) เพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายเทประจุ (charge transfer) และลดโอกาสการรวมตัวใหม่ (recombination) ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pairs) ส่งผลให้สมรรถนะของวัสดุในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ดีขึ้น นอกจากนี้ตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบนในทุกตัวอย่างยังคงที่และไม่แสดงการที่ชัดเจน แสดงถึงเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกและความคงตัวขององค์ประกอบเคมีในทุกช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา



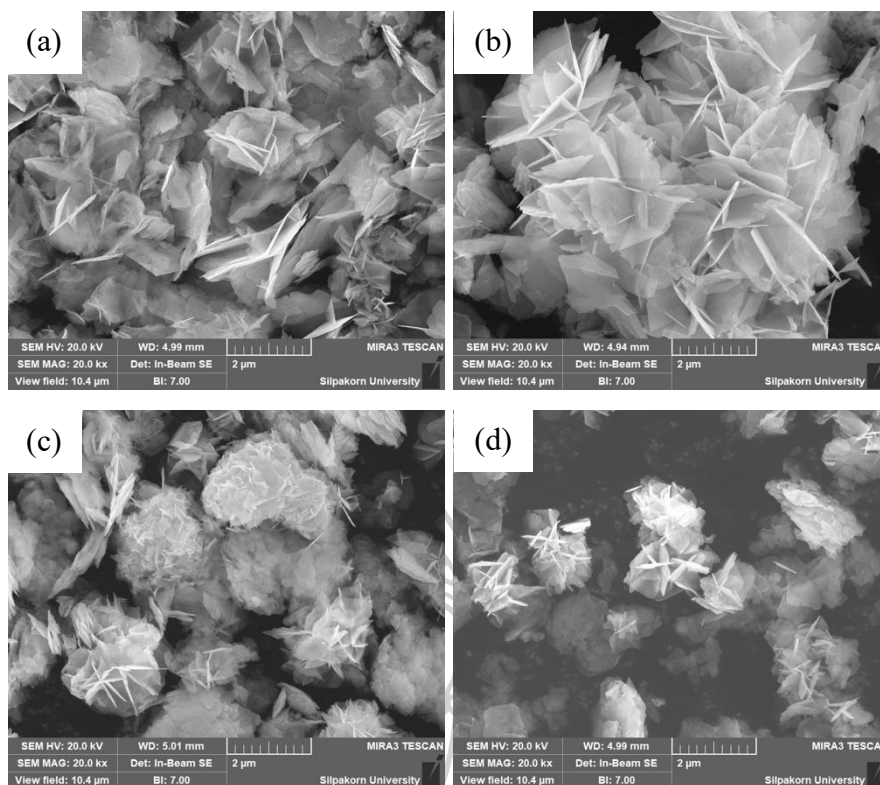
ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิส്മัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตารางที่ 2 ขนาดผลึกของบิส്മัทออกซีไอโอไดต์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

| ตัวอย่าง | ขนาดผลึก (nm) |
|----------|---------------|
| 120°C    | 31.63         |
| 150°C    | 34.51         |
| 180°C    | 37.95         |
| 210°C    | 47.44         |

#### 4.1.3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิส്മัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของบิส്മัทออกซีไอโอไดต์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส ได้ดำเนินการโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน ผลการถ่ายภาพแสดงไว้ในภาพที่ 7 (a)-(d) จากผลการวิเคราะห์ พบว่าที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่นผลึกบางขนาดเล็กที่กระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและจับกลุ่มกันแบบหลวม ๆ การก่อตัวของผลึกในลักษณะ

นี้บ่งชี้ว่าพลังงานความร้อนที่ได้รับยังไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการเติบโตของผลึกอย่างเต็มที่ ส่งผลให้ผลึกมีขนาดเล็กและมีการจับกลุ่มที่ไม่แน่นอนหนา [23] เมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 150 องศาเซลเซียส รูปแบบสัณฐานวิทยาที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยพบการรวมตัวของแผ่นผลึกขนาดใหญ่ขึ้นและเริ่มมีการจัดเรียงตัวที่หนาแน่นมากขึ้น สิ่งนี้สะท้อนถึงการเพิ่มขึ้นของพลังงานความร้อนที่เอื้อต่อการเจริญเติบโตของผลึกและการจับกลุ่มของผลึกที่มีระเบียบมากขึ้น สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส และ 210 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนแปลงที่เด่นชัด โดยผลึกได้รวมตัวกันเป็นโครงสร้างแบบทรงกลมคล้ายดอกไม้ (hierarchical flower-like microspheres) ซึ่งประกอบด้วยแผ่นผลึกที่ซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบและมีความหนาแน่นสูง การก่อตัวของโครงสร้างเชิงลำดับชั้นนี้บ่งชี้ถึงการเติบโตของผลึกที่มีความเสถียรและสมบูรณ์มากขึ้น การเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิสามารถอธิบายได้จากกลไกการเติบโตของผลึกที่พึ่งพาพลังงานความร้อน กล่าวคือ ที่อุณหภูมิต่ำ โมเลกุลในสารละลายมีพลังงานเคลื่อนที่ต่ำ ส่งผลให้ผลึกมีขนาดเล็กและมีการจับกลุ่มอย่างหลวม ในขณะที่อุณหภูมิสูงช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนและโมเลกุลในสารละลาย ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวและรวมตัวของผลึกเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนและมีระเบียบมากขึ้น นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยายังส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ โดยโครงสร้างแบบแผ่นบางที่รวมตัวเป็นทรงกลมคล้ายดอกไม้ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่สามารถสัมผัสกับโมเลกุลของสารปนเปื้อนในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ พื้นที่ผิวที่สูงขึ้นนี้ส่งเสริมประสิทธิภาพในการดูดซับและถ่ายเทพาหะประจุ ซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมรรถนะการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็นได้



ภาพที่ 7 ภาพถ่าย FE-SEM ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ (a) 120, (b) 150, (c) 180 และ (d) 210 องศาเซลเซียส

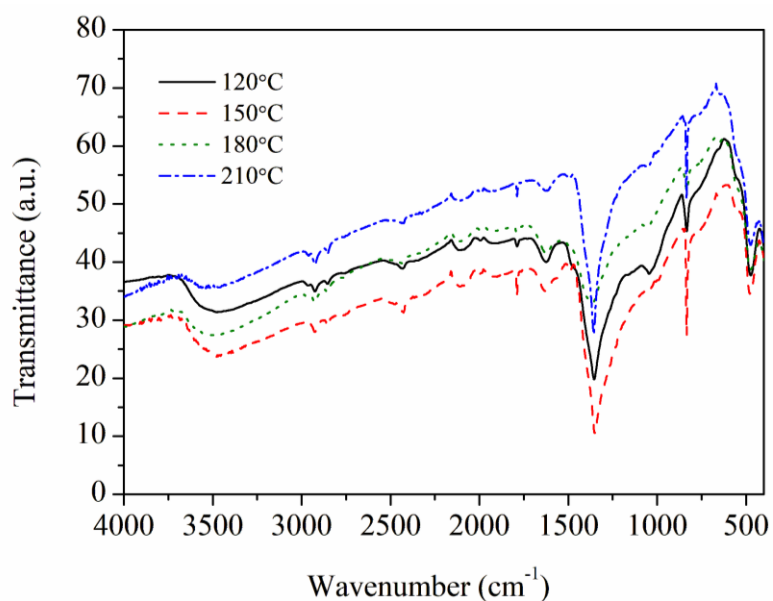
#### 4.1.4. การศึกษาสมบัติทางเคมีของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

##### 4.1.4.1. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี (FT-IR)

ได้ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะเชิงโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค FT-IR spectroscopy ดังแสดงในภาพที่ 8 จากผลการทดลองพบแถบการสั่นในช่วงเลขคลื่น  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะ Bi-O, Bi-O-I และ Bi-O-Bi ภายในโครงข่ายผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ [13] ช่วยยืนยันการเกิดเฟสของบิสมัทออกซีไอโอไดต์และสะท้อนถึงลักษณะของพันธะทางเคมีภายในโครงข่าย นอกจากนี้ยังพบแถบการดูดกลืนกว้างในช่วง  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H และแถบราว  $1600\text{ cm}^{-1}$  ที่สัมพันธ์กับการสั่นแบบงอของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) [37, 38] สัญญาณเหล่านี้แสดงถึงการมีอยู่ของโมเลกุลน้ำและหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็น active site สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ พิค

ที่ตรวจพบที่ประมาณ  $1420\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะในโครงผลึกแบบเตตระโกนอลของ บิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ [39] ขณะเดียวกันยังพบแถบการดูดกลืนอ่อน ๆ ที่ราว  $1720\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) [31] ที่อาจเกิดจากการดูดซับ  $\text{CO}_2$  จากบรรยากาศหรือสารอินทรีย์ ตกค้างจากกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังพบแถบการสั่นแบบยืดของพันธะ  $\text{C}-\text{H}$  ในช่วงคลื่นของสารประเภท aliphatic ที่บริเวณ  $2871\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$  [40] ซึ่งอาจสะท้อนถึงการปนเปื้อนจากคาร์บอนในสิ่งแวดล้อมหรือการดูดซับของสารอินทรีย์บนพื้นผิววัสดุ

แนวโน้มที่สังเกตได้จากผล FT-IR คือความเข้มของแถบที่สัมพันธ์กับหมู่  $-\text{OH}$  จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น โดยบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น  $120$  องศาเซลเซียสจะมีแถบกว้างและไม่ชัดเจน สะท้อนถึงการมีสิ่งเจือปนในระดับสูงและการตกผลึกที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง ในทางตรงกันข้ามบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ที่  $210$  องศาเซลเซียส แสดงแถบที่ชัดเจนและแคบ สะท้อนถึงระดับการตกผลึกและความเป็นระเบียบของโครงสร้างที่ดียิ่งขึ้น ซึ่งแนวโน้มดังกล่าวสอดคล้องกับผลจาก XRD ที่พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์ช่วยส่งเสริมการตกผลึกและโครงสร้างผลึกที่มีระเบียบมากขึ้น [22] การลดลงของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวที่อุณหภูมิสูงยังชี้ให้เห็นถึงความเข้มข้นของตำหนิที่ลดลง ซึ่งอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกประจุได้ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าหมู่  $-\text{OH}$  จะเป็นแหล่ง active site ที่ดีในการย่อยสลายสารอินทรีย์ แต่หากมีมากเกินไปอาจทำให้เกิดการรวมตัวของประจุใหม่ (charge recombination) ซึ่งลดทอนประสิทธิภาพลงได้ [38, 41] ดังนั้น การควบคุมอุณหภูมิในการสังเคราะห์ให้เหมาะสมจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการปรับสมดุลระหว่างความเป็นผลึกและเคมีพื้นผิวของวัสดุเพื่อให้ได้สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สูงที่สุด



ภาพที่ 8 FT-IR-spectrum ของบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

#### 4.1.4.2. การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

เพื่อยืนยันองค์ประกอบธาตุของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมเอ็กซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) ซึ่งต่อพ่วงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน ผลการวิเคราะห์ยืนยันว่าตัวอย่างประกอบด้วยธาตุบิสมัท, ไอโอดีน และออกซิเจนโดยไม่มีสัญญาณของสิ่งเจือปนหรือธาตุแปลกปลอมอื่น ๆ องค์ประกอบที่ตรวจพบมีความสอดคล้องกับองค์ประกอบทางทฤษฎีของบิสมัทออกไซด์ซึ่งยืนยันถึงความบริสุทธิ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ [36] แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 องค์ประกอบของธาตุที่ตรวจวิเคราะห์โดยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

| ตัวอย่าง | บิสมัท<br>(Atomic%) | ไอโอดีน<br>(Atomic%) | ออกซิเจน<br>(Atomic%) |
|----------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| 120°C    | 30.23               | 24.69                | 45.08                 |
| 150°C    | 28.23               | 35.45                | 36.32                 |
| 180°C    | 35.73               | 34.36                | 29.91                 |
| 210°C    | 33.27               | 26.31                | 40.41                 |

การคงอยู่ขององค์ประกอบบิสมัท ไอโอดีน และออกซิเจน ในสัดส่วนที่เหมาะสมในทุกตัวอย่าง บ่งชี้ว่าสภาวะการสังเคราะห์แม้จะเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แต่ไม่ส่งผลต่อองค์ประกอบเชิงโมเลกุลของวัสดุ ความเสถียรเชิงองค์ประกอบนี้ช่วยส่งเสริมสมบัติทางการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากความบริสุทธิ์สูงช่วยลดการสร้างจุดดักจับประจุ (charge trapping sites) ที่อาจเป็นต้นเหตุของการรวมตัวใหม่ของประจุ (recombination) ซึ่งเป็นผลเสียต่อประสิทธิภาพของวัสดุ

#### 4.1.5. การศึกษาสมบัติทางแสงของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

สมบัติทางแสงและพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส ได้รับการวิเคราะห์โดยเทคนิคการสเปกโตรสโกปีแบบการสะท้อนแสงกระจายอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์รุ่น Shimadzu UV-2600i ในช่วงความยาวคลื่น 300–800 นาโนเมตร ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างทั้งหมดสามารถดูดกลืนแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้ (visible region) โดยมีขอบการดูดกลืนแสง (absorption edge) ปรากฏชัดเจนในช่วงประมาณ 600–700 นาโนเมตรแสดงดังภาพที่ 9 ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของสารกึ่งตัวนำประเภทแบนด์แคบ (narrow band gap semiconductors) ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่มองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเปรียบเทียบสเปกตรัมของตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า ขอบการดูดกลืนแสงมีแนวโน้มเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นลง (blue shift) เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความ

เปลี่ยนแปลงในระดับจุลภาคของโครงสร้างผลึก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเพิ่มระดับความเป็นผลึกและการลดลงของข้อบกพร่องภายในผลึกที่มักเกิดขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ข้อมูลจากการวิเคราะห์ XRD และ FTIR ที่รายงานในหัวข้อก่อนหน้านี้สนับสนุนข้อสังเกตดังกล่าว โดยแสดงให้เห็นถึงการเติบโตของผลึกที่เด่นชัดขึ้น การลดลงของแถบที่เกี่ยวข้องกับหมู่ไฮดรอกซิล และการเปลี่ยนแปลงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ชัดเจนขึ้นในตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210 องศาเซลเซียส ปรากฏการณ์ blue shift นี้จึงสามารถเชื่อมโยงโดยตรงกับโครงสร้างจุลภาคที่มีการพัฒนาอย่างมีนัยสำคัญ กล่าวคือ วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกที่เป็นระเบียบมากขึ้นและมีข้อบกพร่องน้อยลงจะมีแถบพลังงานที่คมชัดขึ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งขอบการดูดกลืน ทั้งนี้ แม้ว่าผลกระทบของ quantum confinement อาจมีบทบาทในวัสดุระดับนาโน แต่จากข้อมูลขนาดผลึกที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้ซึ่งอยู่ในช่วงมากกว่า 30 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าปรากฏการณ์ดังกล่าวมีผลจำกัดในกรณีนี้ และอิทธิพลหลักที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในพฤติกรรมทางแสงน่าจะมาจากโครงสร้างผลึกที่พัฒนาดีขึ้นเป็นสำคัญ

ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส ถูกคำนวณโดยวิธี Tauc plot ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้สำหรับการประมาณค่าช่องว่างระหว่างแถบของสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะการเปลี่ยนผ่านพลังงานของอิเล็กตรอนระหว่างแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบนำ (conduction band) ดังสมการ

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (22)$$

โดยที่  $\alpha$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)

$h\nu$  คือพลังงานของโฟตอน

$A$  คือค่าคงที่

$E_g$  คือค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน

$m$  คือค่าที่ขึ้นอยู่กับชนิดของการเปลี่ยนผ่านพลังงาน โดยกรณีของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์มีลักษณะการเปลี่ยนผ่านแบบทางตรง (direct transition) จะใช้ค่า  $m=2$  [40, 41]

จากผลการคำนวณ พบว่าค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์มีแนวโน้มคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของการสังเคราะห์ โดยที่ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.91, 1.91, 1.89 และ 1.91 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ แสดงดังภาพที่

10 แม้ว่า การเปลี่ยนแปลงจะอยู่ในช่วงที่ไม่มากนัก แต่แนวโน้มดังกล่าวสะท้อนให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกในระดับจุลภาค ซึ่งรวมถึงการเพิ่มขึ้นของระดับผลึก การลดลงของข้อบกพร่องในโครงสร้างผลึกและการเติบโตของผลึกที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น สิ่งเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงของ electronic band structure ของวัสดุ [42] โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบเช่นบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์

แม้ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่ในบริบทของการใช้งานด้านการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น การเปลี่ยนแปลงของค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเพียง 0.05–0.1 อิเล็กตรอนโวลต์ นั้น สามารถส่งผลกระทบต่อพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและการแยกประจุได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะเมื่อวัสดุมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 1.7–2.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเหมาะสมที่สุดต่อการกระตุ้นด้วยแสงที่มองเห็นได้

นอกจากการคำนวณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแล้ว ยังสามารถประเมินตำแหน่งขอบแถบพลังงาน (band edge positions) ของวัสดุบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ได้โดยใช้ทฤษฎี Mulliken electronegativity ตามสมการ:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (23)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (24)$$

โดยที่  $E_{VB}$  คือศักย์ของแถบเวเลนซ์

$E_{CB}$  คือศักย์ของแถบนำ

$E^e$  คือพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระบนสเกลของอะตอมไฮโดรเจน ซึ่งมีค่าประมาณ 4.5 อิเล็กตรอนโวลต์

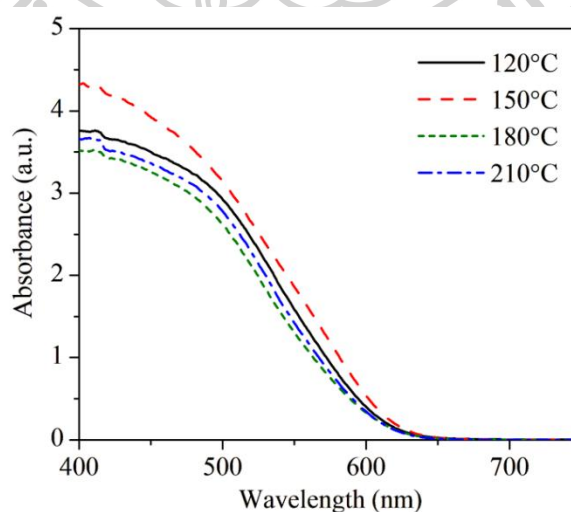
$X$  คือค่าความอิเล็กโตรเนกาติวิตีเชิงสัมบูรณ์ของวัสดุ ซึ่งสำหรับบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์มีค่าประมาณ 5.943 อิเล็กตรอนโวลต์

เมื่อนำค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ได้ไปแทนในสมการ จะได้ค่าแสดงดังตารางที่ 4 ค่าศักย์ของแถบนำและแถบเวเลนซ์ที่คำนวณได้มีความสำคัญอย่างยิ่งในการประเมินศักยภาพของวัสดุบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ในการผลิตอนุมูลออกซิเจนที่มีความว่องไว (Reactive Oxygen Species; ROS) ระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยตำแหน่งของแถบนำมีบทบาทเฉพาะเจาะจงในการกระตุ้นการเกิดของอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ ( $O_2^-$ ) ซึ่งจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยมีเงื่อนไขว่าแถบนำของวัสดุต้องมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าศักย์รีดอกซ์มาตรฐานของปฏิกิริยา  $O_2/O_2^-$  ซึ่ง

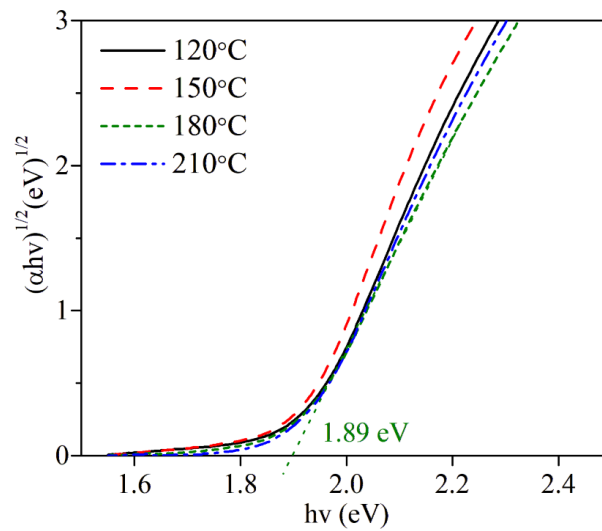
อยู่ที่  $-0.33$  V เทียบกับขั้วอ้างอิง NHE (Normal Hydrogen Electrode) เพื่อให้สามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับโมเลกุล  $O_2$  ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะเดียวกัน ตำแหน่งของแถบเวเลนซ์มีอิทธิพลต่อความสามารถของโฮล ( $h^+$ ) ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงในการขับเคลื่อนกระบวนการออกซิเดชัน โดยเฉพาะการสร้างอนุมูลไฮดรอกซิล ( $\cdot OH$ ) ซึ่งมีปฏิกิริยาเคมีสูงและมีบทบาทสำคัญในการทำลายพันธะของสารอินทรีย์บนพื้นผิววัสดุ การสร้าง  $\cdot OH$  ดังกล่าวสามารถเกิดได้จากไอออน  $OH^-$  (ที่ศักย์  $+1.99$  V vs. NHE) หรือจากโมเลกุล  $H_2O$  (ที่ศักย์  $+2.72$  V vs. NHE) ดังนั้นวัสดุที่มีตำแหน่งแถบเวเลนซ์อยู่ในระดับศักย์ที่เป็นบวกมากเพียงพอจึงมีแนวโน้มในการสร้าง  $\cdot OH$  ได้ดี และแสดงสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น [43]

ตารางที่ 4 ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและค่าศักย์ของแถบนำและแถบเวเลนซ์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

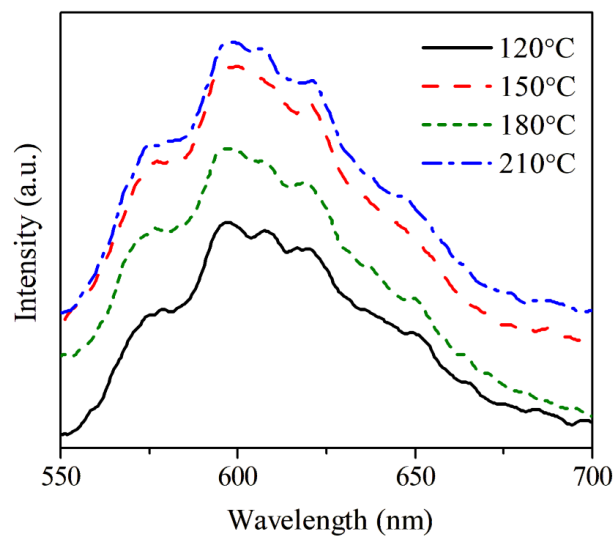
| ตัวอย่าง | ค่าช่องว่างระหว่าง<br>แถบพลังงาน<br>(eV) | ศักย์ของแถบ<br>เวเลนซ์(eV) | ศักย์ของแถบนำ<br>(eV) |
|----------|--|----------------------------|-----------------------|
| 120°C    | 1.91                                     | 2.398                      | 0.488                 |
| 150°C    | 1.91                                     | 2.398                      | 0.488                 |
| 180°C    | 1.89                                     | 2.388                      | 0.498                 |
| 210°C    | 1.91                                     | 2.398                      | 0.488                 |



ภาพที่ 9 สเปกตรัมการสะท้อนแสงกระจายของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ



ภาพที่ 10 กราฟ Tauc สำหรับประมาณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ๆ



ภาพที่ 11 สเปกตรัมการคายแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ทำการวัดสเปกตรัมการคายแสงเพื่อประเมินพฤติกรรมรวมตัวของพาหะประจุ (charge carrier recombination) ในตัวอย่างบิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยกระตุ้นด้วยพลังงาน 400 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 11 จากผลการทดลองพบว่าทุกตัวอย่างแสดงแถบการเปล่งแสงแบบกว้าง (broad

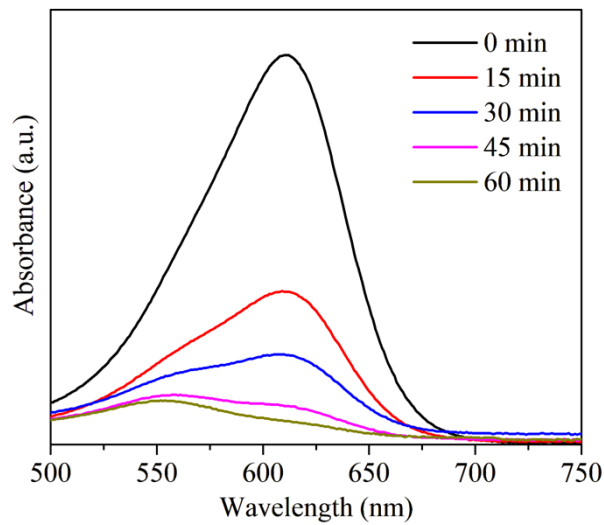
emission band) โดยมีตำแหน่งพีคอยู่ที่ประมาณ 590 นาโนเมตร และ 620 นาโนเมตร ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุบิสมีทออกไซด์ไอโอไดด์ และสามารถสัมพันธ์กับการรวมตัวเชิงรังสี (radiative recombination) ของคู่ประจุอิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง [10] ในบรรดาตัวอย่างที่ศึกษา ตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสแสดงความเข้มของสัญญาณ PL ต่ำที่สุด ซึ่งบ่งชี้ถึงการรวมตัวของพาหะประจุที่ลดลง และประสิทธิภาพในการแยกประจุ (charge separation) ที่ดีขึ้น พฤติกรรมนี้สะท้อนถึงโครงสร้างของวัสดุที่เอื้อต่อการถ่ายเทอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดจากแสงโดยไม่เกิดการรวมตัวกลับก่อนที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารมลพิษ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมรรถนะของวัสดุการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

#### 4.1.6. สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมีทออกไซด์ไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

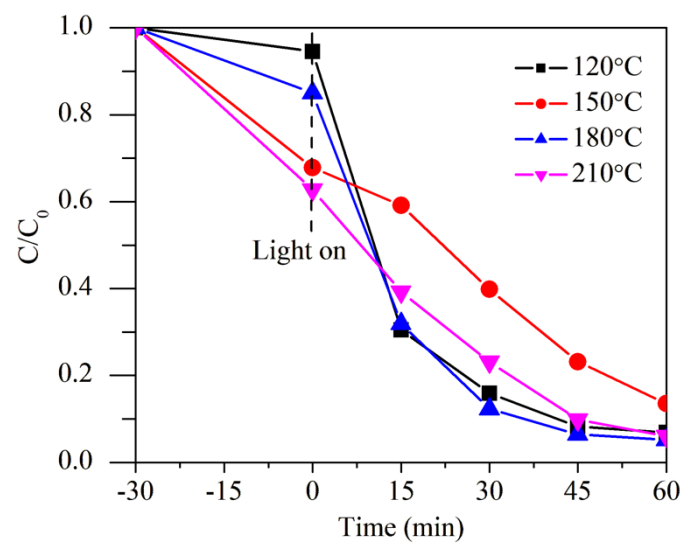
ทำการทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวอย่างบิสมีทออกไซด์ไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลต่างกัน ผ่านกระบวนการย่อยสลายสารอินดิโกคาร์มีน (Indigo Carmine) ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ โดยวัดค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร ซึ่งแสดงในภาพที่ 12 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส สามารถลดค่าการดูดกลืนแสงของสารอินดิโกคาร์มีนได้อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสะท้อนถึงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีที่สูง อย่างไรก็ตาม แม้ในการศึกษานี้จะไม่มี การเก็บข้อมูลค่าพื้นที่ผิวเฉพาะของวัสดุด้วยวิธี BET (Brunauer-Emmett-Teller) แต่สามารถสังเกตความแตกต่างในพฤติกรรมการดูดซับสีในช่วงต้นของปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะในตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และ 210 องศาเซลเซียส ตามที่แสดงในภาพที่ 13 ความแตกต่างนี้อาจเกี่ยวข้องกับโครงสร้างผิวของวัสดุซึ่งเห็นได้จากภาพถ่าย FE-SEM อย่างไรก็ตาม พฤติกรรมการดูดซับเพียงอย่างเดียวยังไม่สามารถอธิบายสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยรวมได้ทั้งหมด เนื่องจากปัจจัยอื่น ๆ เช่น ความเป็นผลึกของวัสดุ และพฤติกรรมการถ่ายเทประจุ (charge transport) ก็มีบทบาทสำคัญร่วมด้วย ภาพที่ 14 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายของตัวอย่างบิสมีทออกไซด์ไอโอไดด์ทั้งสี่อุณหภูมิ โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส แสดงอัตราการสลายสีที่ย่อมสูงที่สุด คือ 94% ภายในระยะเวลา 60 นาที ในขณะที่ภาพที่ 17 แสดงกราฟการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ตามเวลา จากข้อมูลดังกล่าว ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ( $k$ ) ได้ถูกคำนวณโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first-order kinetic model) ซึ่งอาศัยกราฟของ  $\ln(C_0/C)$  เทียบกับเวลา โดยค่าที่ได้คือ 0.0512, 0.0328, 0.0564 และ 0.0479 นาที<sup>-1</sup> สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียสตามลำดับ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่

อุณหภูมิตั้งที่ 180 องศาเซลเซียสมีค่าคงที่อัตราเร็วสูงสุด แสดงถึงสมรรถนะที่ดีที่สุด ขณะที่ตัวอย่างที่อุณหภูมิตั้งที่ 120 องศาเซลเซียสและ 210 องศาเซลเซียส มีสมรรถนะรองลงมา และตัวอย่างที่อุณหภูมิตั้งที่ 150 องศาเซลเซียสมีค่าน้อยที่สุด ความแตกต่างของค่าดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากหลายปัจจัยประกอบกัน เช่น ระดับความเป็นผลึกของวัสดุ การจัดเรียงอนุภาค และปฏิสัมพันธ์ที่พื้นผิววัสดุ ซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการแยกและถ่ายเทพาหะประจุได้อย่างมีนัยสำคัญ

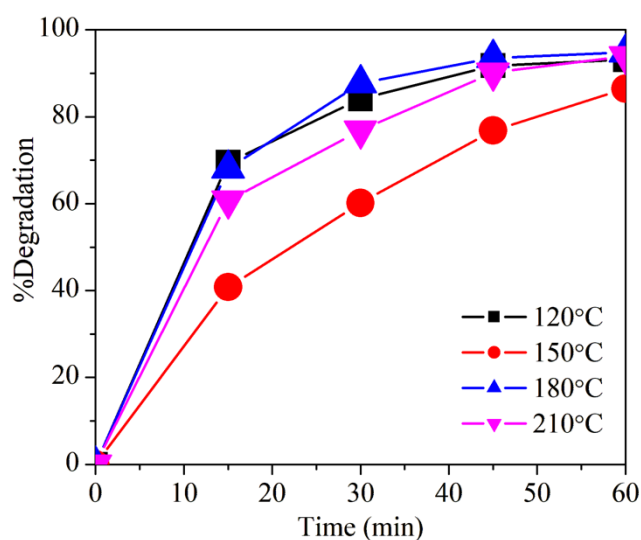
จากข้อมูลจากที่กล่าวมาทั้งหมดพบว่าบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งที่ 180 องศาเซลเซียสมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานต่ำที่สุด คือ 1.89 eV ซึ่งเอื้อต่อการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ในช่วงความยาวคลื่นกว้าง และสามารถเพิ่มจำนวนคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากแสงได้ ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ต่ำลงนี้ยังช่วยส่งเสริมการดูดกลืนโฟตอนและเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นอิเล็กตรอน ทำให้สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของวัสดุดีขึ้นอย่างชัดเจน ในทางกลับกัน แม้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งที่ 210 องศาเซลเซียส จะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดตามภาพถ่ายจาก FE-SEM แต่กลับแสดงความเข้มของสัญญาณการเรืองแสง (PL intensity) สูงที่สุด ซึ่งบ่งชี้ถึงอัตราการรวมตัวของประจุที่สูง ส่งผลให้สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงลดลงจนต่ำกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งที่ 120 องศาเซลเซียส อีกทั้งตัวอย่างที่อุณหภูมิตั้งที่ 120 องศาเซลเซียสแม้จะมีลักษณะของอนุภาคที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มแต่กลับแสดงความเข้มของสัญญาณ PL ต่ำที่สุด ซึ่งแสดงถึงการรวมตัวของประจุที่ลดลงและการแยกประจุที่มีประสิทธิภาพ ส่งผลให้สมรรถนะของตัวอย่างนี้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่า ในขณะที่บิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งที่ 180 องศาเซลเซียส แสดงระดับ PL intensity ปานกลาง และมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบดอกไม้ที่มีความชัดเจน ซึ่งคาดว่าจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเสถียรภาพของการถ่ายเทประจุได้อย่างเหมาะสม ส่งผลให้ตัวอย่างนี้แสดงสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสูงสุดในบรรดาทุกตัวอย่างที่ศึกษา ข้อมูลทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นว่า การควบคุมสมดุลระหว่างประสิทธิภาพการแยกประจุ (charge separation efficiency) และคุณสมบัติของพื้นผิว (surface reactivity) มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการเพิ่มสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของวัสดุ



ภาพที่ 12 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิโกคาร์บินที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดย บิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส



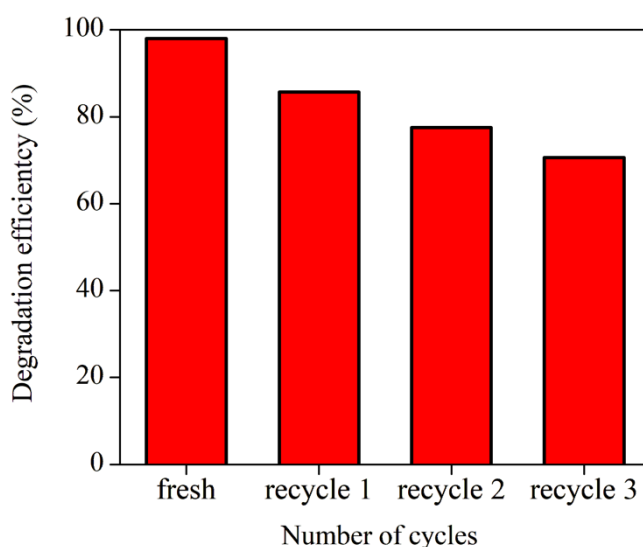
ภาพที่ 13 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ของอินดิโกคาร์บินที่ถูกเร่งด้วยแสงของ บิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างกัน



ภาพที่ 14 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่างกัน

#### 4.1.7. ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ กลับมาใช้ซ้ำ

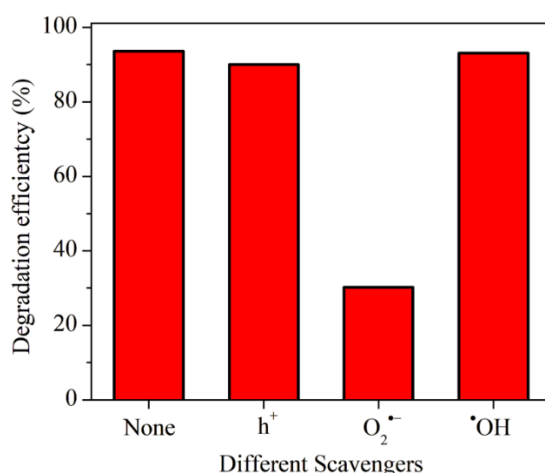
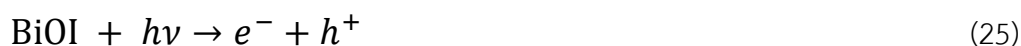
ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ถือเป็นปัจจัยสำคัญอย่างยิ่งต่อการประยุกต์ใช้งานจริงในกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยเฉพาะในบริบทของการบำบัดน้ำเสียที่มีต้นทุนต่ำและยั่งยืน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองต่อเนื่องจำนวนสามรอบตามที่แสดงในภาพที่ 15 พบว่าค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายลดลงจาก 94% ในรอบแรก เหลือ 85.7%, 77.5% และ 70.6% ในรอบที่ 2, 3 และ 4 ตามลำดับ การลดลงของประสิทธิภาพในการใช้งานซ้ำส่วนใหญ่มาจากการสะสมของผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจปิดกั้นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาและลดการดูดกลืนแสง [18] รวมถึงอาจมีการเสื่อมสภาพบางส่วน of โครงสร้างผลึกบิสมัทออกซีไอโอไดด์ซึ่งส่งผลต่อการแยกประจุและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา [44] อย่างไรก็ตาม แม้จะเกิดการลดลงของประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมื่อใช้งานต่อเนื่องหลายรอบ แต่บิสมัทออกซีไอโอไดด์ยังคงสามารถรักษาสรรณะในการเร่งปฏิกิริยาได้ในระดับสูงภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ แสดงให้เห็นถึงศักยภาพของวัสดุนี้ในการประยุกต์ใช้จริงในระบบบำบัดน้ำเสีย



ภาพที่ 15 ประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มิน

#### 4.1.8. กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ พบว่าค่าศักย์ของแถบนำของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส พบว่าตำแหน่งของค่าศักย์ของแถบนำอยู่ที่ประมาณ +0.498 V (เทียบกับ NHE) ซึ่งมีศักย์บวกมากกว่าศักย์รีดอกซ์ของ  $\cdot\text{O}_2/\text{O}_2^-$  (-0.33 V) แสดงว่าอิเล็กตรอนจากแถบนำไม่สามารถรีดิวซ์ออกซิเจนเพื่อสร้าง  $\cdot\text{O}_2^-$  ได้ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ อย่างไรก็ตาม อาจเกิดได้ผ่านกระบวนการอื่นหรือสถานะที่เอื้อ เช่น การกระตุ้นซ้ำหรือกับดักอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกัน ระดับแถบเวเลนซ์ที่ +2.38 V นั้นอยู่ในช่วงศักย์ที่สามารถออกซิไดซ์  $\text{OH}^-$  (ศักย์ประมาณ +1.99 ถึง +2.38 V) ไปสู่  $\cdot\text{OH}$  ได้ ซึ่งส่งผลให้สามารถเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากอิเล็กตรอนและโฮลได้อย่างเหมาะสม โดยเฉพาะกระบวนการสร้าง  $\cdot\text{OH}$  ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการย่อยสลายสารอินทรีย์ เช่น อินดิโกคาร์มิน ซึ่งปรากฏการณ์ลักษณะนี้เคยมีการรายงานในระบบบิสมัทออกซีไอโอไดต์อื่น ๆ เช่นกัน [45]



ภาพที่ 16 ผลของสารดักจับอนุภาคนิวตริ่งต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

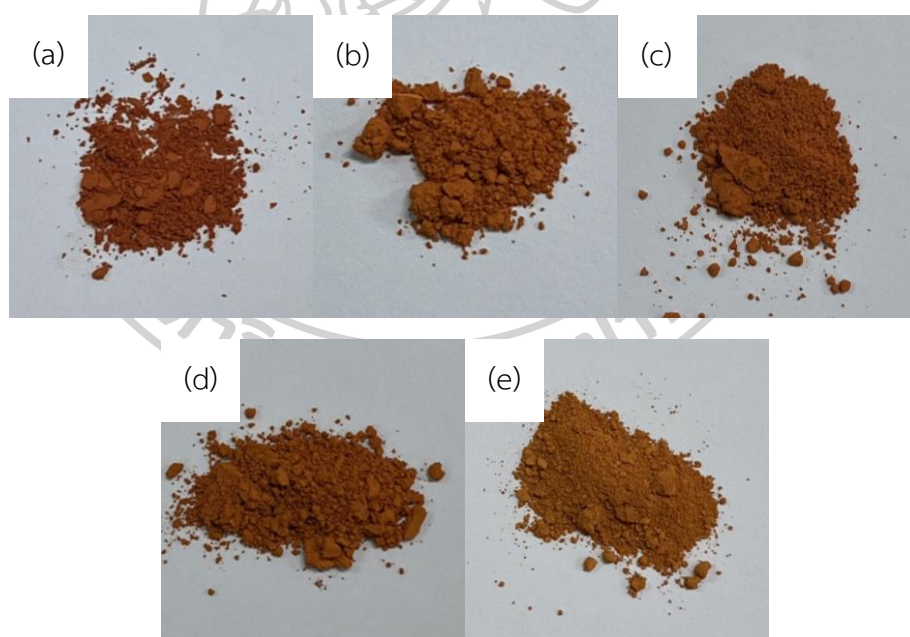
4.2. การสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่น บริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

4.2.1. ลักษณะทางกายภาพของบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

ตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ถูกปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลได้แก่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 ภาพถ่ายของบิสมัทออกไซด์ได้จากแต่ละสถานะแสดงไว้ในภาพที่ 17

จากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า บิสมัทออกไซด์ที่ได้จากการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่ต่างกันมีลักษณะสีแตกต่างกันเล็กน้อย โดยตัวอย่างที่ใช้ น้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (1:0) มีสีแดงอมน้ำตาล ในขณะที่ตัวอย่างที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเพียงอย่างเดียว (0:1) มีลักษณะสีส้มอ่อนอมเหลือง ความแตกต่างของสีอาจสะท้อนถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผลึก เช่น ขนาดอนุภาค ระดับผลึก หรือการเปลี่ยนแปลงในความหนาแน่นของ

ตำแหน่งข้อบกพร่อง ซึ่งสามารถส่งผลต่อพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและคุณสมบัติทางแสงของวัสดุได้ การเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่เกิดจากการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลสามารถอธิบายได้จากผลของตัวทำละลายต่อกลไกการเกิดนิวเคลียสและการเจริญเติบโตของผลึกในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล โดยทั่วไป ตัวทำละลายจะมีบทบาทสำคัญในหลายด้าน ได้แก่ การละลายไอออนตั้งต้น [46] การควบคุมอัตราการเกิดนิวเคลียส [47] การแพร่ของไอออนในสารละลาย [48] และการควบคุมลักษณะของผลึกที่ก่อตัวขึ้นในภายหลัง [49] ในกรณีของเอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูงกว่ากลั่นบริสุทธิ์อย่างมาก [50] และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (intermolecular interactions) ที่เด่นชัด [51] จึงมีแนวโน้มชะลอการแพร่ของไอออนในสารละลาย [52] ส่งผลให้การเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ และส่งเสริมให้ผลึกมีเวลาในการเจริญเติบโตอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น นอกจากนี้เอทิลีนไกลคอลยังสามารถทำหน้าที่เป็น structure-directing agent ได้ [53] ซึ่งส่งผลต่อทิศทางการเติบโตและทำให้เกิดโครงสร้างเฉพาะ เช่น แผ่น (nanosheets) [54] หรือดอกไม้ (flower-like structures) [25] ในระดับนาโน

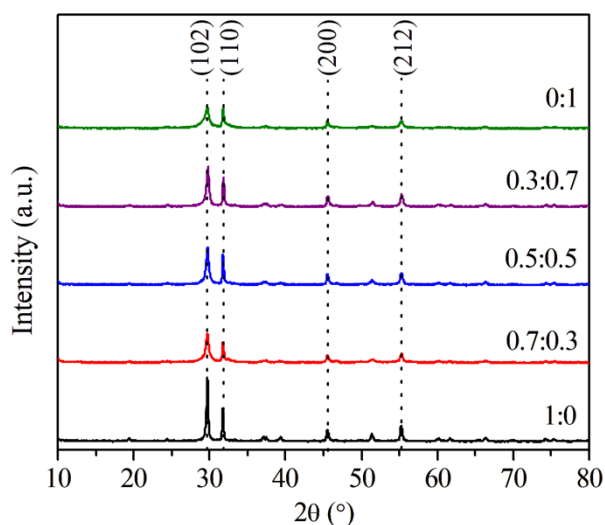


ภาพที่ 17 ลักษณะทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับกลอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล (a) 1:0, (b) 0.7:0.3, (c) 0.5:0.5, (d) 0.3:0.7 และ (e) 0:1

4.2.2. การศึกษาสมบัติทางกายภาพของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometry (XRD)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 แสดงไว้ในภาพที่ 18 ผลลัพธ์จากการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างมีพีคการเลี้ยวเบนหลักที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ  $29.6^\circ$ ,  $31.7^\circ$ ,  $45.3^\circ$  และ  $55.5^\circ$  ซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นพีคที่เกิดจากระนาบผลึก (102), (110), (200) และ (212) ตามลำดับ โดยสอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบบิสมัทออกซีไอโอไดต์ในระบบผลึกแบบเตตระโกนอล จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข No. 10-0445 และไม่พบพีคที่บ่งชี้ถึงสิ่งเจือปนหรือเฟสอื่นในช่วงมุมที่ศึกษา แสดงถึงความบริสุทธิ์ของเฟสในทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ แม้ว่าผลของการเลี้ยวเบนจะใกล้เคียงกันในแง่ของตำแหน่งพีค แต่ความแตกต่างด้านความเข้มและความคมชัดของพีคระหว่างแต่ละตัวอย่างมีความชัดเจน โดยเฉพาะพีคที่ระนาบ (102) ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ  $2\theta \approx 29.6^\circ$  ได้ถูกเลือกใช้เป็นพีคหลักในการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ด้วยสมการของ Scherrer ตามสมการ (10) ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนเพียงแค่อเอทิลีนไกลคอลมีขนาดผลึกเฉลี่ยสูงที่สุดคือประมาณ 75.11 นาโนเมตร ขณะที่ตัวอย่าง 0.5:0.5 มีขนาดผลึกเฉลี่ยต่ำสุดที่ประมาณ 38 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม แม้ตัวอย่าง 0:1 จะมีความยาวผลึกเฉลี่ยมากที่สุด แต่จากภาพ XRD พบว่าความเข้มของพีคและความคมชัดโดยรวมกลับต่ำกว่าตัวอย่างอื่นอย่างเห็นได้ชัด พีคของระนาบ (102) มีความสูงต่ำและมีความกว้างมากกว่าตัวอย่างอื่น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างดังกล่าวมีระดับผลึกต่ำกว่าที่คาดไว้จากค่าขนาดผลึกที่ได้ อาจเกิดจากการจัดเรียงตัวของผลึกที่ไม่เป็นระเบียบ หรือมีความพร่องภายในโครงสร้าง

การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อลักษณะโครงสร้างผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ทั้งในด้านขนาดผลึกและระดับผลึก ความเข้มและความคมชัดของพีคในผลวิเคราะห์ XRD บ่งชี้ว่าเอทิลีนไกลคอลมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเจริญเติบโตของผลึก โดยทำหน้าที่เป็นตัวกำหนดทิศทาง (structure-directing agent) [53] ส่งผลให้ได้ผลึกที่มีลักษณะเฉพาะ ซึ่งจะมีผลต่อสมบัติเชิงแสง [55] และสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุในลำดับถัดไป



ภาพที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล ตารางที่ 5 ขนาดผลึกของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

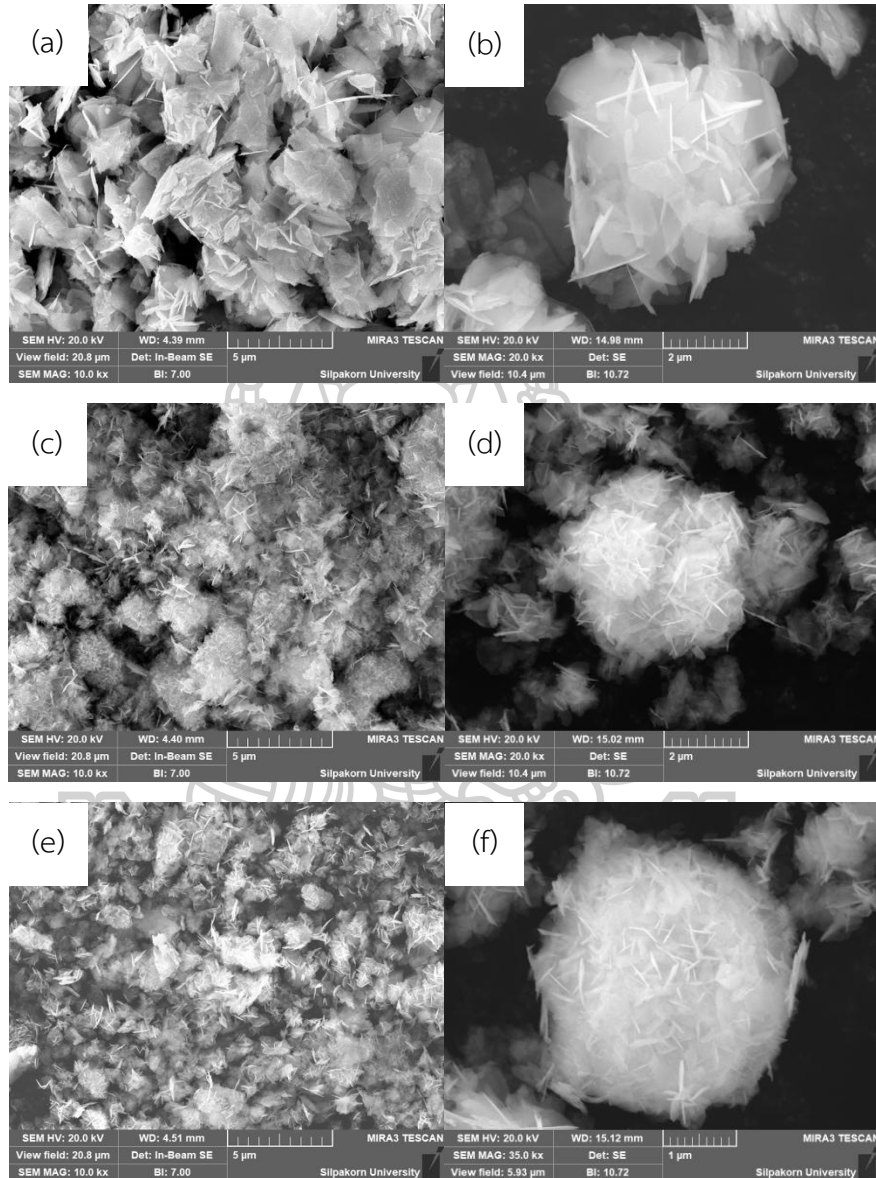
| ตัวอย่าง | ขนาดผลึก (nm) |
|----------|---------------|
| 1:0      | 47.45         |
| 0.7:0.3  | 63.27         |
| 0.5:0.5  | 37.96         |
| 0.3:0.7  | 54.25         |
| 0:1      | 75.95         |

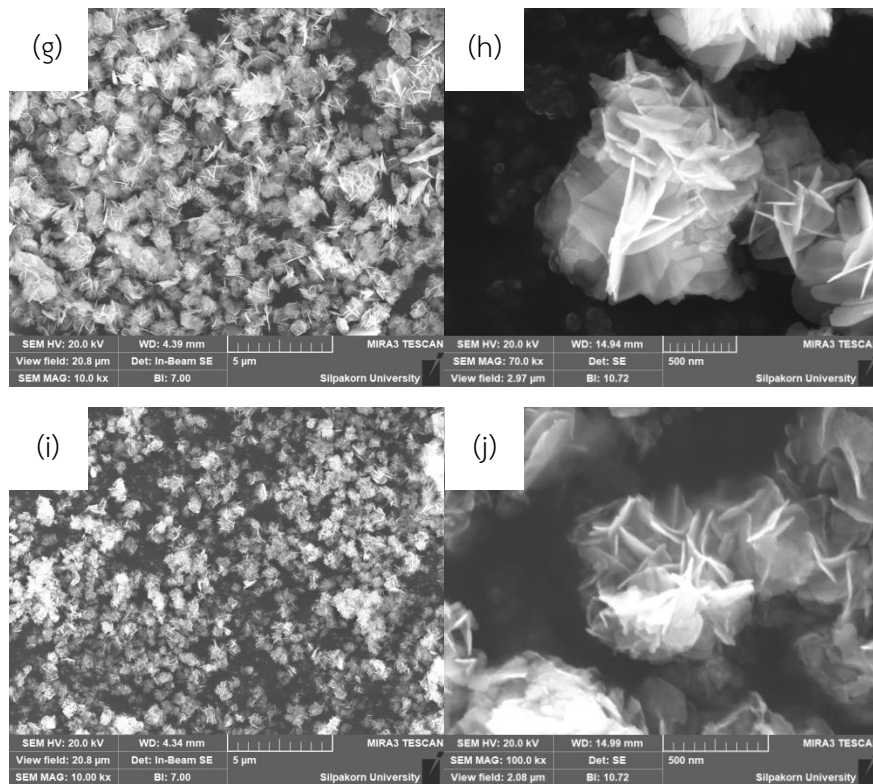
4.2.3. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

ภาพที่ 19 แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน พบว่าอัตราส่วนของตัวทำละลายมีผลอย่างชัดเจนต่อสัณฐานวิทยา ลักษณะการเจริญเติบโต และการจัดเรียงตัวของผลึกบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ ซึ่งสามารถแบ่งลักษณะเด่นออกเป็นสองกลุ่มตามพฤติกรรมของตัวทำละลาย คือ กลุ่มที่มีน้ำ

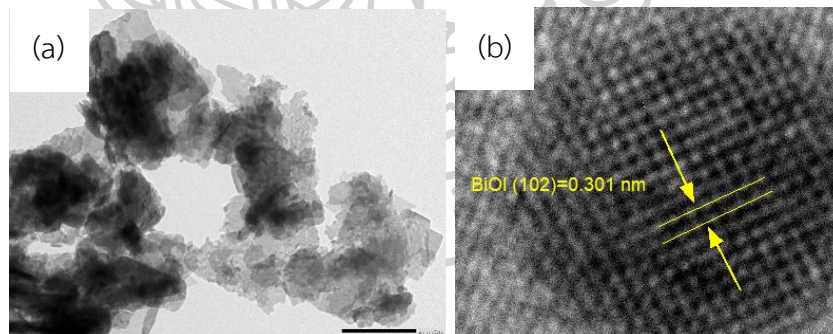
กลั่นบริสุทธิ์เป็นหลักและกลุ่มที่มีเอทิลีนไกลคอลเป็นหลัก โดยแต่ละกลุ่มส่งผลต่อโครงสร้างที่เกิดขึ้นอย่างแตกต่างกัน ทั้งนี้ บทบาทของเอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีความหนืดสูงกว่าน้ำกลั่นบริสุทธิ์และมีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับพื้นผิวของผลึก ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกลไกการเกิดผลึกและทิศทางการเจริญเติบโต ในสภาวะที่ใช้น้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (1:0) พบว่าผลึกบิสมัทออกซีไอโอไดด์มีแนวโน้มเกิดเป็นแผ่นบางขนาดใหญ่ เรียงตัวซ้อนทับกันในลักษณะที่ค่อนข้างหลวม ไม่มีความสมมาตรหรือโครงสร้างชัดเจน ลักษณะเช่นนี้อาจเกิดจากอัตราการเกิดนิวเคลียสและการเจริญเติบโตของผลึกที่รวดเร็วเกินไป ซึ่งเป็นผลจากความสามารถของน้ำในการละลายไอออนตั้งต้นและแพร่ไอออนอย่างรวดเร็ว ทำให้ผลึกมีเวลาในการจัดเรียงตัวน้อย และเติบโตอย่างไร้ทิศทาง เมื่อเติมเอทิลีนไกลคอลเข้าไปในระบบ เช่น ในอัตราส่วน 0.7:0.3 และ 0.5:0.5 พบการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานอย่างชัดเจน โดยผลึกแผ่นบางของบิสมัทออกซีไอโอไดด์เริ่มรวมตัวกันอย่างมีทิศทางเป็นโครงสร้างคล้ายดอกไม้ (flower-like microspheres) ที่มีความหนาแน่นมากขึ้น และมีการเรียงตัวอย่างเป็นระบบ ลักษณะดอกไม้เหล่านี้เกิดจากการที่เอทิลีนไกลคอลเข้าไปยึดเกาะกับพื้นผิวผลึกบางส่วนในระหว่างการสังเคราะห์ ส่งผลให้การเติบโตของผลึกในแต่ละทิศทางไม่เท่ากัน และนำไปสู่การจัดเรียงตัวในลักษณะซ้อนศูนย์กลาง ซึ่งส่งผลต่อการควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาค [56] อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลมากขึ้น เช่น อัตราส่วน 0.3:0.7 และ 0:1 พบว่ารูปร่างของผลึกยังคงอยู่ในลักษณะคล้ายแผ่นบางเช่นเดิม แต่มีแนวโน้มกระจายตัวมากขึ้น โดยเฉพาะในตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนเพียงแค่อเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย (0:1) พบว่าแผ่นผลึกมีลักษณะกระจายตัวอย่างหลวมเป็นอิสระจากกัน ไม่มีการรวมตัวเป็นดอกไม้ที่เด่นชัดเหมือนในสภาวะเอทิลีนไกลคอลผสมในระดับกลาง แม้อาจรวมจะดูไม่หนาแน่น แต่ลักษณะการกระจายตัวที่ดีนี้กลับถือเป็นข้อดีอย่างมาก เนื่องจากช่วยลดปัญหาการรวมกลุ่มของอนุภาค (agglomeration) และเปิดพื้นที่ผิวสัมผัสให้สามารถเข้าถึงได้จากสารละลายมากยิ่งขึ้น โครงสร้างแผ่นบางที่กระจายตัวดีนี้จึงมีศักยภาพในการเพิ่มจำนวนบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยา (active sites) ได้มากกว่าสภาพที่อนุภาคจับตัวกันแน่น ส่งผลดีต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ต้องอาศัยการสัมผัสของอนุภาคกับแสงและสารมลพิษอย่างทั่วถึง นอกจากนี้ ลักษณะการเปิดโล่งของโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่ได้จากเอทิลีนไกลคอลยังส่งเสริมการแพร่ของแสงเข้าไปยังโครงสร้างภายในได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มโอกาสในการสร้างประจุไฟฟ้าและลดการรวมตัวกลับของอิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดจากแสง [57] อีกทั้งยังช่วยให้สารอินทรีย์ในสารละลายสามารถเข้าสู่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ความ

สมดุระหว่างการกระจายตัวที่ดีและลักษณะโครงสร้างที่เปิดโล่งจึงทำให้ตัวอย่าง 0:1 มีแนวโน้มให้สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่โดดเด่นที่สุดในกลุ่ม





ภาพที่ 19 ภาพถ่าย FE-SEM ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล (a)-(b) 1:0, (c)-(d) 0.7:0.3, (e)-(f) 0.5:0.5, (g)-(h) 0.3:0.7 และ (i)-(j) 0:1ที่กำลังขยายต่างกัน



ภาพที่ 20 (a) ภาพถ่าย TEM และ (b) HRTEM ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1

ภาพ TEM ในภาพที่ 20(a) พบว่าอนุภาคของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่นบางที่เชื่อมต่อกันและซ้อนทับกัน โดยมีขนาดประมาณ 100–300 นาโนเมตร ในหลายจุด การจัดเรียงของแผ่นนาโนเหล่านี้ก่อให้เกิดบริเวณรูพรุนในโครงสร้าง ซึ่งอาจเป็นผลดีต่อการดูดซับโมเลกุลของสารอินทรีย์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวของ

อนุภาคที่ค่อนข้างดี ซึ่งบ่งบอกถึงการควบคุมสัณฐานวิทยาได้อย่างมีประสิทธิภาพจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเอทิลีนไกลคอล ซึ่งมีความหนืดสูงกว่า ทำให้ชะลอการแพร่ของไอออนในสารละลาย และสนับสนุนการเติบโตของผลึกแบบแผ่นบางอย่างสม่ำเสมอ

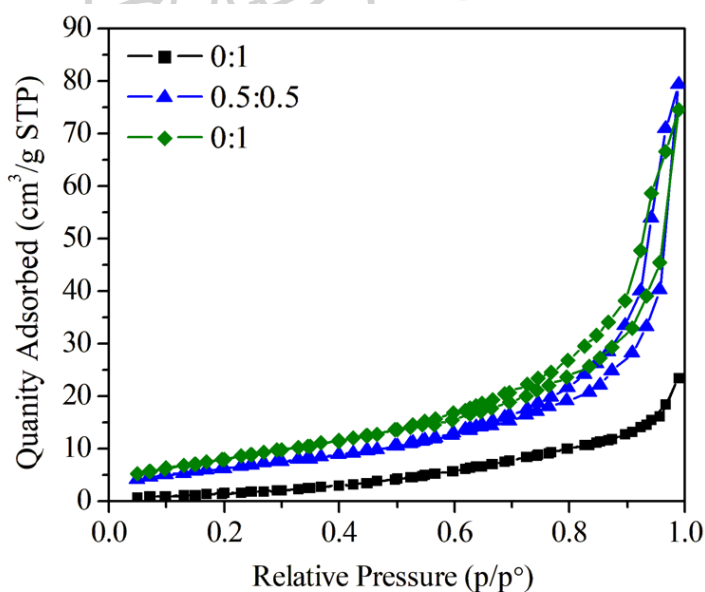
ภาพ HRTEM ในภาพที่ 20(b) แสดงให้เห็นโครงสร้างผลึกชัดเจน โดยมีระยะระนาบประมาณ 0.301 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (102) ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ [29] การปรากฏของ lattice fringes ชัดเจนนี้แสดงถึงระดับการตกผลึก (crystallinity) ที่ดีของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ ในภาพ HRTEM ยังพบว่าพื้นผิวของบิสมัทออกซีไอโอไดต์มีการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบโดยไม่พบ defect หรือความบิดเบือนของผลึกอย่างชัดเจน การปรากฏของ lattice fringes อย่างต่อเนื่องและเป็นระเบียบนี้ ชี้ให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกคุณภาพสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแยกประจุ (charge separation) และลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล  $e^-/h^+$  ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

จากผลการวิเคราะห์การดูดซับและการคายไนโตรเจน พบว่าอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อลักษณะของวัสดุบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่ โดยค่าพื้นที่ผิวเฉพาะ (BET surface area), ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเอทิลีนไกลคอลที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งจะสะท้อนถึงบทบาทของเอทิลีนไกลคอลในการปรับโครงสร้างของวัสดุในระดับนาโน

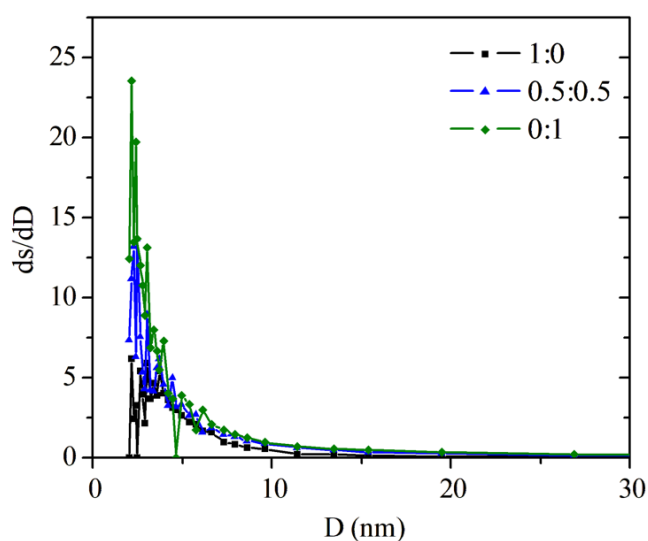
ตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยน้ำกลั่นเพียงอย่างเดียว (1:0) จะแสดงค่าพื้นที่ผิวดำต่ำที่สุด คือ 7.73 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาตรรูพรุนเพียง 0.0015 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 0.77 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงการรวมตัวกันอย่างหนาแน่นของอนุภาคและมีโครงสร้างภายในที่ปิดทึบรูพรุนภายในเข้าถึงได้น้อย ขณะที่ตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0.5:0.5 แสดงให้เห็นว่าการเติมเอทิลีนไกลคอลเข้าไปสามารถปรับปรุงความพรุนของวัสดุได้อย่างชัดเจน [58] โดยให้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็น 24.26 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 1.26 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างที่เปิดมากขึ้นและมีการเชื่อมต่อของรูพรุนที่ดีขึ้น และสำหรับตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 แสดงคุณสมบัติที่ดีที่สุดในกลุ่ม โดยมีค่าพื้นที่ผิวสูงถึง 31.63 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.0098 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 1.23 นาโนเมตร ลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย FE-SEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างแผ่นบางที่กระจายตัวดี ทำให้เกิดรูพรุน

ภายในมากและสามารถเข้าถึงได้ง่าย การกระจายตัวของแผ่นผลึกช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในเชิงโครงสร้าง ส่งผลให้เกิดการดูดซับแสงและสารอินทรีย์ได้ดีขึ้น [59]

ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนของแสดงดังภาพที่ 21 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงลักษณะของ Type IV curve พร้อมกับ hysteresis loop แบบ H3 [60] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุน ซึ่งมักเกิดจากการเรียงตัวของโครงสร้างแผ่นบางเช่นเดียวกับที่พบในวัสดุบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ จากการวิเคราะห์การแจกแจงขนาดรูพรุนด้วยวิธี BJH (pore size distribution) ในภาพที่ 22 พบว่าตัวอย่างทุกตัวมีรูพรุนขนาดอยู่ในช่วง mesoporous (2–5 นาโนเมตร) โดยเฉพาะตัวอย่าง 0:1 ซึ่งแสดงความเข้มของการแจกแจงรูพรุนสูงกว่าตัวอย่างอื่นอย่างชัดเจน บ่งชี้ถึงความหนาแน่นของรูพรุนที่เข้าถึงได้มากกว่า การปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุในระดับนี้มีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดูดซับ โดยพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นช่วยเพิ่มจำนวนตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาทั้งในด้านการดูดซับโมเลกุลสีย้อมและการดูดกลืนโฟตอนเพื่อกระตุ้นการสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล ในขณะที่รูพรุนระดับนาโนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการแพร่ของโมเลกุลภายในโครงสร้าง [61] และส่งเสริมการแยกประจุได้ดีขึ้น [62]



ภาพที่ 21 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ-คายไนโตรเจนของบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล



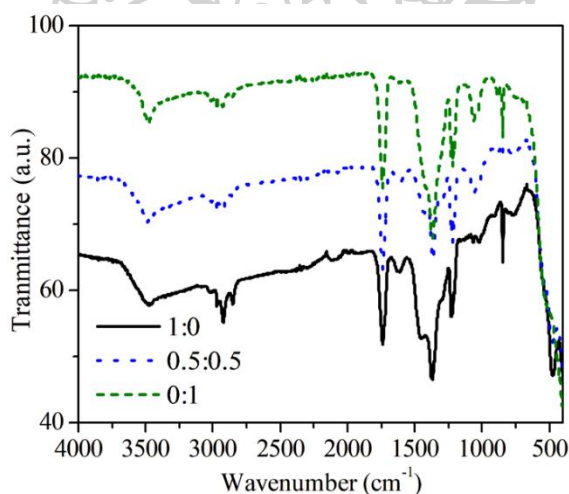
ภาพที่ 22 การแจกแจงขนาดรูพรุนแบบ BJH ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

#### 4.2.4. การศึกษาสมบัติทางเคมีของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

##### 4.2.4.1. เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี (FT-IR)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในภาพที่ 23 พบว่าสเปกตรัมของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน มีตำแหน่งของแถบดูดกลืนที่สำคัญคล้ายคลึงกัน โดยแสดงลักษณะเฉพาะของพันธะในโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดต์อย่างชัดเจน ในช่วงบริเวณ เลขคลื่น  $400-700\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะ Bi-O, Bi-O-I และ Bi-O-Bi ภายในโครงข่ายผลึกของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ [13] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุบิสมัทออกซีไอโอไดต์โครงสร้างผลึกที่มีองค์ประกอบของ  $\text{Bi}^{3+}$  และ I เชื่อมโยงกันผ่านออกซิเจนภายในชั้นผลึก อธิบายได้ว่าเป็นการสั่นของโลหะกับออกซิเจนในโครงสร้างแบบเตตระโกนอล แถบดูดกลืนที่ปรากฏในช่วง  $1380-1650\text{ cm}^{-1}$  สัมพันธ์กับการสั่นของกลุ่ม -OH [37, 38] แบบ bending ซึ่งมักเกี่ยวข้องกับน้ำที่ดูดซับบนผิวของวัสดุ หรืออาจเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ ข้อมูลจากช่วงนี้แสดงให้เห็นถึงปริมาณกลุ่มไฮดรอกซิลที่ต่างกันระหว่างตัวอย่าง โดยเฉพาะในตัวอย่างที่ใช้เพียงน้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (1:0) จะมีแถบดูดกลืนที่เด่นชัดที่สุดในช่วงนี้ แสดง

ว่ามีปริมาณหมู่ OH ที่ดูดซับไว้บนพื้นผิวมากกว่าตัวอย่างอื่น ช่วงความยาวคลื่น  $2900\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  ปรากฏแถบดูดกลืนกว้างซึ่งสามารถระบุได้ว่าเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของพันธะ O-H จากโมเลกุลน้ำหรือกลุ่มไฮดรอกซิลที่ดูดซับไว้ในตัวอย่าง [37, 38] เช่นเดียวกับแถบที่ช่วงกลางของสเปกตรัม การปรากฏของแถบในบริเวณนี้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดในตัวอย่างที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายหลัก (0:1) แสดงถึงปริมาณของกลุ่มไฮดรอกซิลหรือความชื้นที่ลดลง ซึ่งอาจเกิดจากผลของเอทิลีนไกลคอลที่มีคุณสมบัติช่วยควบคุมการเกิดโครงสร้างผลึกอย่างเป็นระเบียบ และลดการดูดซับของน้ำบนผิววัสดุได้ดีกว่าน้ำกลั่นบริสุทธิ์ ความเข้มของแถบ Bi-O ที่ช่วง  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในตัวอย่างที่มีสัดส่วนเอทิลีนไกลคอลมากขึ้น โดยเฉพาะในตัวอย่าง 0:1 ที่แถบดูดกลืนในช่วงนี้มีความคมชัดสูงที่สุด สะท้อนถึงระดับผลึกที่ดีขึ้นและโครงสร้างภายในที่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อมีการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายหลัก ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ XRD และ FE-SEM ก่อนหน้านี้

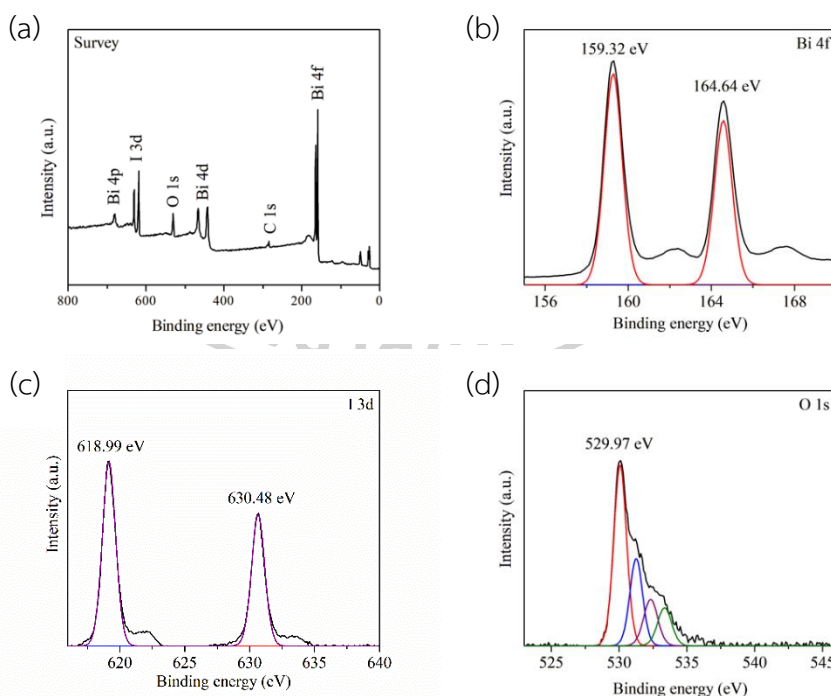


ภาพที่ 23 IR-spectrum ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

#### 4.2.4.2. การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

การศึกษาสถานะออกซิเดชันขององค์ประกอบในบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ภาพรวมของสเปกตรัมแบบ Survey (ช่วงพลังงาน 0–800 อิเล็กตรอนโวลต์) แสดงในภาพที่ 24 ให้เห็นพีคที่สอดคล้องกับธาตุหลักในโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ได้แก่ Bi, I, และ O โดยตรวจพบพีคของ

Bi 4f, Bi 4d, Bi 4p, I 3d และ O 1s อย่างชัดเจน [63] รวมถึงพีคของ C 1s ซึ่งมักเกิดจากการปนเปื้อนของคาร์บอนบนพื้นผิววัสดุจากสิ่งแวดล้อม เมื่อวิเคราะห์สเปกตรัมเฉพาะของ Bi 4f (b) พบพีคคู่แบบ spin-orbit splitting ที่ตำแหน่ง 159.32 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 164.64 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถกำหนดได้ว่าเป็น Bi 4f<sub>7/2</sub> และ Bi 4f<sub>5/2</sub> ตามลำดับ [63] ซึ่งเป็นค่าที่สอดคล้องกับสถานะออกซิเดชันของ Bi<sup>3+</sup> ในโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดต์แสดงให้เห็นว่าไม่มีสัญญาณของ Bi<sup>0</sup> หรือ Bi โลหะที่พื้นผิว ซึ่งบ่งชี้ถึงความบริสุทธิ์ของเฟสบิสมัทออกซีไอโอไดต์ ในสเปกตรัมของ I 3d (c) ปรากฏพีคคู่ที่ตำแหน่ง 618.99 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 630.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับ I 3d<sub>5/2</sub> และ I 3d<sub>3/2</sub> ตามลำดับ [64] โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าวเป็นค่าปกติของไอโอไดต์ (I) แสดงว่าสถานะออกซิเดชันของไอโอดีนในบิสมัทออกซีไอโอไดต์คงที่และอยู่ในรูป I<sup>-</sup> สำหรับพีคของ O 1s (d) พบว่าการแยกพีคเป็นหลายองค์ประกอบย่อย โดยพีคหลักที่ตำแหน่ง 529.97 อิเล็กตรอนโวลต์ มักสอดคล้องกับออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างของ Bi-O ในบิสมัทออกซีไอโอไดต์ [65] ขณะที่พีคย่อยในช่วงค่าพลังงานที่สูงขึ้น (ประมาณ 531–534 อิเล็กตรอนโวลต์) อาจเกิดจากกลุ่มไฮดรอกซิลออกซิเจนที่ดูดซับจากบรรยากาศ หรือสิ่งปนเปื้อนอินทรีย์เล็กน้อยที่เกาะอยู่บนพื้นผิววัสดุ



ภาพที่ 24 สเปกตรัม X-ray Photoelectron Spectroscopy ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 (a) สเปกตรัม Survey, (b) พีคย่อยของ Bi 4f, (c) พีคย่อยของ I 3d และ (d) พีคย่อยของ O 1s

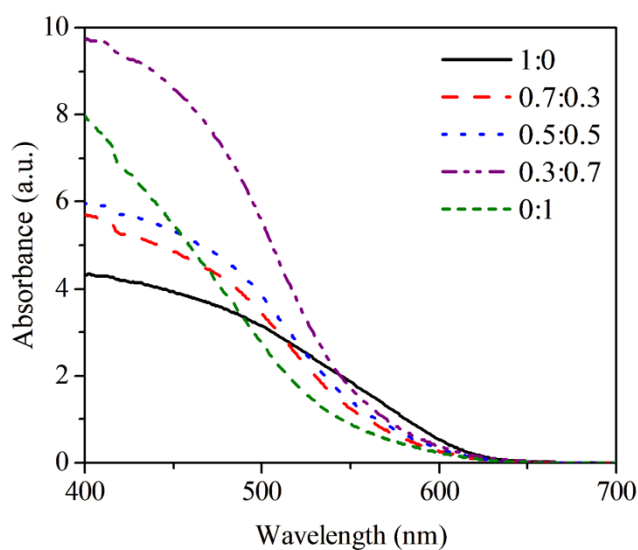
#### 4.2.5. การศึกษาสมบัติทางแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

ทำการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน โดยใช้เทคนิค UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) ผลการวัดแสดงในภาพที่ 25 พบว่าทุกตัวอย่างมีค่าการดูดกลืนแสงสูงในช่วงความยาวคลื่น 400–600 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงที่ตามองเห็นได้ บ่งชี้ว่าวัสดุนี้สามารถดูดกลืนพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสงทั้งธรรมชาติและประดิษฐ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างตัวอย่าง พบว่าตัวอย่างที่น้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (1:0) มีค่าการดูดกลืนแสงสูงที่สุดในบริเวณความยาวคลื่นต่ำ ขณะที่ตัวอย่าง 0.5:0.5 และ 0:1 ยังแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่สูงอย่างเพียงพอ โดยมีความแตกต่างในรายละเอียดซึ่งสะท้อนถึงความแตกต่างของสัณฐานวิทยาและระดับผลึกที่เกิดขึ้นจากการปรับองค์ประกอบของตัวทำละลาย

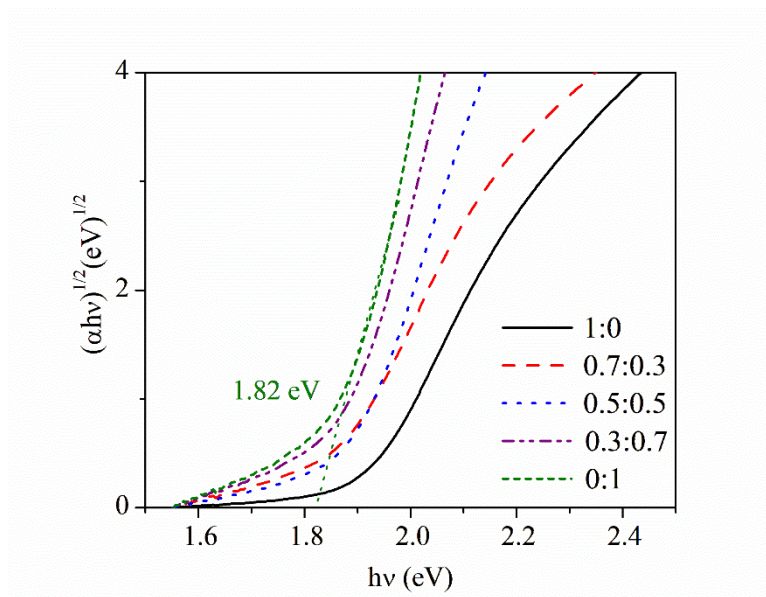
ค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ถูกคำนวณจากกราฟ Tauc plot ดังแสดงในภาพที่ 26 โดยใช้สมการ (22) จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่างบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่ใช้น้ำกลั่นบริสุทธิ์ล้วน (1:0) มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.91 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ตัวอย่าง 0.5:0.5 และ 0:1 มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.83 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 1.82 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยแม้ว่าจะมีการปรับสัดส่วนของเอทิลีนไกลคอลอย่างต่อเนื่อง แต่ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ได้กลับไม่แสดงแนวโน้มที่ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงนี้ไม่ได้เป็นเชิงเส้น และอาจเป็นผลจากปัจจัยโครงสร้างที่ซับซ้อน เช่น ระดับความเป็นผลึก, ขนาดผลึก, ความหนาแน่นของตำหนิภายในผลึก และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในโครงสร้าง ซึ่งล้วนมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมทางแสงของวัสดุในลักษณะไม่เป็นเส้นตรง นอกจากนี้ ยังได้คำนวณค่าตำแหน่งของแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยใช้ทฤษฎี Mulliken electronegativity ตามสมการ (23)-(24) จากการคำนวณค่าตำแหน่งของแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน โดยอิงจากค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ได้จาก Tauc plot และใช้ทฤษฎี Mulliken electronegativity พบว่าตำแหน่งแถบวาเลนซ์ และแถบนำมีการเปลี่ยนแปลงในช่วงแคบ ๆ ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่ลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไกลคอล ตัวอย่างที่ใช้เพียงน้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียวมีค่าแถบวาเลนซ์และแถบนำเท่ากับ 2.398 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 0.488 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ขณะที่ตัวอย่างที่มีเอทิลีน

ไกลคอลผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ เช่น 0.5:0.5 หรือ 0:1 มีค่าที่เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยค่าแถบวาเลนซ์ลดลงเล็กน้อยเหลือประมาณ 2.353–2.358 อิเล็กตรอนโวลต์ และค่าแถบนำยั้บขึ้นเล็กน้อยเป็น 0.528–0.533 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงในตารางที่ 6

การเลื่อนของตำแหน่งแถบวาเลนซ์ไปทางศักย์ที่ลบมากขึ้น (เป็นศักย์รีดิวซ์ที่แรงขึ้น) เมื่อเพิ่มปริมาณ เอทิลีนไกลคอลถือเป็นผลดีต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากแถบนำไปยังโมเลกุลของ  $O_2$  ที่ผิววัสดุมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ซึ่งเอื้อต่อการสร้างอนุมูล  $\cdot O_2^-$  ซึ่งเป็นชนิดที่ออกฤทธิ์หลักในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในระบบนี้ นอกจากนี้ การที่แถบวาเลนซ์ยังคงมีศักย์สูงพอสมควร (มากกว่า +2.3 อิเล็กตรอนโวลต์) แสดงว่าวัสดุยังมีศักยภาพเพียงพอในการสร้าง  $\cdot OH$  ผ่านการออกซิไดซ์  $H_2O$  หรือ  $OH^-$  ได้เช่นกัน แม้จากการทดลองพบว่าบทบาทของ  $\cdot OH$  อาจไม่เด่นเท่า  $\cdot O_2^-$  ก็ตาม



ภาพที่ 25 สเปกตรัมการสะท้อนแสงกระจายของตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 26 กราฟ Tauc สำหรับประมาณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 6 ค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานและค่าศักย์ของแถบนำและแถบเวเลนซ์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน

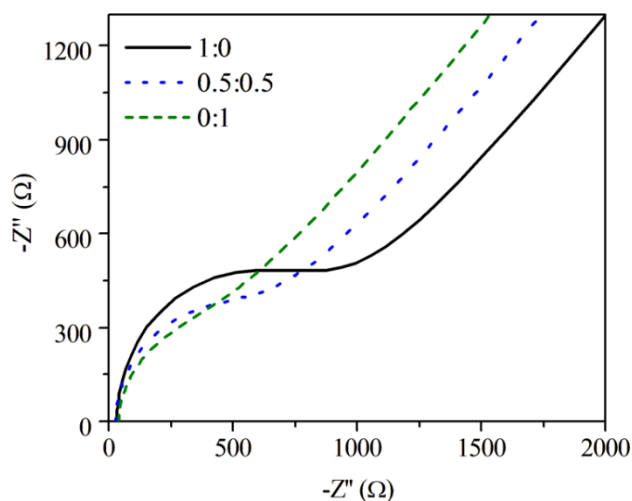
| ตัวอย่าง | ค่าช่องว่างระหว่าง<br>แถบพลังงาน<br>(eV) | ค่าศักย์ของแถบเวเลนซ์<br>(eV) | ค่าศักย์ของแถบนำ<br>(eV) |
|----------|--|-------------------------------|--------------------------|
| 1:0      | 1.91                                     | 2.398                         | 0.488                    |
| 0.7:0.3  | 1.83                                     | 2.358                         | 0.528                    |
| 0.5:0.5  | 1.83                                     | 2.358                         | 0.528                    |
| 0.3:0.7  | 1.82                                     | 2.353                         | 0.533                    |
| 0:1      | 1.82                                     | 2.353                         | 0.533                    |

#### 4.2.6. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

เพื่อประเมินความสามารถในการแยกและถ่ายเทประจุไฟฟ้าของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่

แตกต่างกัน ได้ทำการวัดด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) โดยแสดงผลในรูปแบบ Nyquist plot ดังภาพที่ 27 ซึ่งแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของตัวอย่างในช่วงความถี่ต่าง ๆ ลักษณะของกราฟที่ได้ประกอบด้วยกึ่งวงกลมที่ตำแหน่งความถี่สูง ซึ่งสัมพันธ์กับค่าความต้านทานการถ่ายเทประจุ และเส้นตรงลาดเอียงที่ความถี่ต่ำซึ่งแสดงถึงการแพร่ของไอออนในสารละลาย ตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอดีนที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 แสดงค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุต่ำที่สุด คือ  $599.37 \Omega$  ซึ่งสะท้อนถึงประสิทธิภาพในการถ่ายเทประจุที่ดีที่สุดในกลุ่ม สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างที่ได้จากผล BET และ FE-SEM ซึ่งแสดงว่ามีพื้นที่ผิวสูง โครงสร้างแผ่นบางกระจายตัวดี และมีรูพรุนภายในจำนวนมากซึ่งเอื้อต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนภายในระบบ [66] ในขณะที่ตัวอย่างที่มีอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0.5:0.5 แสดงค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุเท่ากับ  $880.22 \Omega$  ซึ่งอยู่ในระดับปานกลาง โดยโครงสร้างของตัวอย่างนี้มีลักษณะดอกไม้ที่สมมาตรและมีความเป็นผลึกดี แต่ยังคงมีการจัดเรียงที่อาจจำกัดการเคลื่อนที่ของประจุภายในระดับหนึ่ง ส่วนตัวอย่างที่ใช้น้ำกลั่นบริสุทธิ์เพียงอย่างเดียว (1:0) แสดงค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุสูงสุดที่  $1035.9 \Omega$  ซึ่งบ่งชี้ว่าการถ่ายเทประจุภายในวัสดุเกิดขึ้นได้ช้ากว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่มีเอทิลีนไกลคอล ทั้งนี้อาจเกิดจากการรวมตัวของแผ่นผลึกขนาดใหญ่แบบไร้ทิศทาง ทำให้เกิดการกระจายตัวของประจุได้ไม่ทั่วถึง และเพิ่มโอกาสในการรวมตัวกลับของคู่ประจุอิเล็กตรอน-โฮล

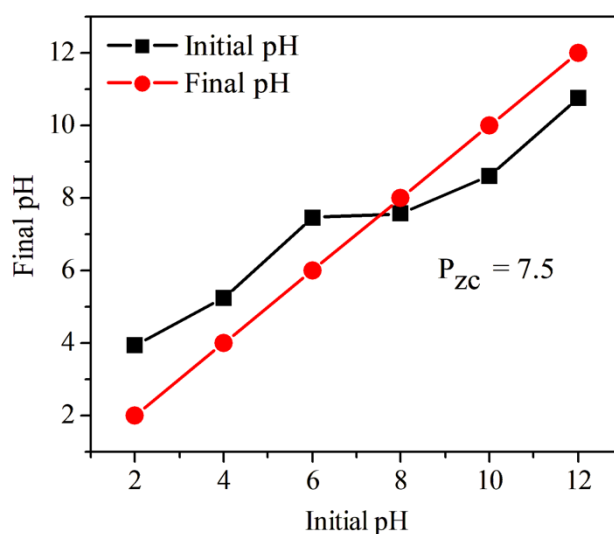
ข้อมูลจาก EIS แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเอทิลีนไกลคอลไม่เพียงแต่มีบทบาทในการควบคุมสัณฐานวิทยาของวัสดุ แต่ยังมีอิทธิพลโดยตรงต่อการลดค่าความต้านทานในการถ่ายเทประจุ [67] ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง กล่าวคือ โครงสร้างที่โปร่งเปิดมีรูพรุนขนาดนาโน และการกระจายตัวที่ดีจากเอทิลีนไกลคอล จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเส้นทางการไหลของประจุ ส่งผลให้ตัวอย่างบิสมัทออกไซด์ไอโอดีนที่สังเคราะห์ด้วยเอทิลีนไกลคอลเพียงอย่างเดียว จะแสดงสมรรถนะทางไฟฟ้าเคมีที่โดดเด่นที่สุดในกลุ่มการทดลองนี้



ภาพที่ 27 กราฟ Nyquist ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

#### 4.2.7. การหาค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์

จากการวิเคราะห์ค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์ของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 แสดงดังภาพที่ 28 พบว่าค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์มีค่าประมาณ 7.5 ซึ่งได้จากจุดที่กราฟของค่า pH เริ่มต้นและค่า pH สุดท้ายตัดกัน โดยที่ค่าดังกล่าวสะท้อนถึงสภาพประจุของผิววัสดุในสภาวะต่าง ๆ กล่าวคือ เมื่อค่า pH ของสารละลายต่ำกว่า 7.5 ผิวของวัสดุจะมีแนวโน้มเป็นประจุบวก ในขณะที่เมื่อค่า pH สูงกว่า 7.5 ผิวของวัสดุจะเปลี่ยนไปมีแนวโน้มเป็นประจุลบ [68] ข้อมูลนี้มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการประยุกต์ใช้บิสมัทออกซีไอโอไดต์ในระบบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไป เนื่องจากลักษณะของประจุผิวมีผลโดยตรงต่อพฤติกรรมการดูดซับของโมเลกุลเป้าหมาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีประจุ เช่น สีย้อมอินดิโกคาร์มีนหรือเมทิลีนบลู ซึ่งมักมีลักษณะเป็นประจุลบ พื้นผิวของวัสดุที่มีประจุบวกจะสามารถดูดซับโมเลกุลเหล่านี้ได้ดีขึ้นผ่านแรงยึดเหนี่ยวทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งช่วยเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิววัสดุอย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ ลักษณะประจุผิวยังมีผลต่อการเคลื่อนที่ของพาหะประจุภายในวัสดุในระหว่างกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้น ค่าค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์ที่วัดได้จึงสามารถใช้เป็นแนวทางในการกำหนดช่วง pH ที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานบิสมัทออกซีไอโอไดต์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยเฉพาะในสภาวะที่เป็นกรดอ่อนถึงเป็นกลางซึ่งวัสดุจะมีประจุบวกและสามารถดูดซับสารมลพิษได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด



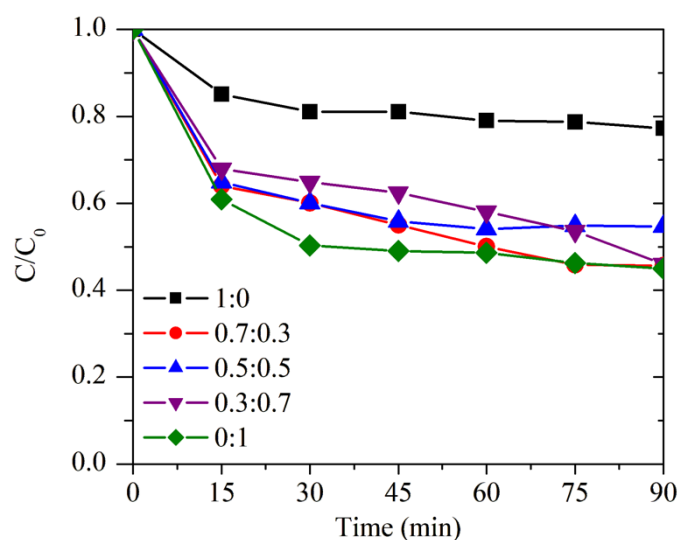
ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH เริ่มต้นและค่า pH สุดท้ายของบิสมัทออกซีไคลด์ เพื่อใช้ในการหาค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์

#### 4.2.8. สมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทออกซีไคลด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

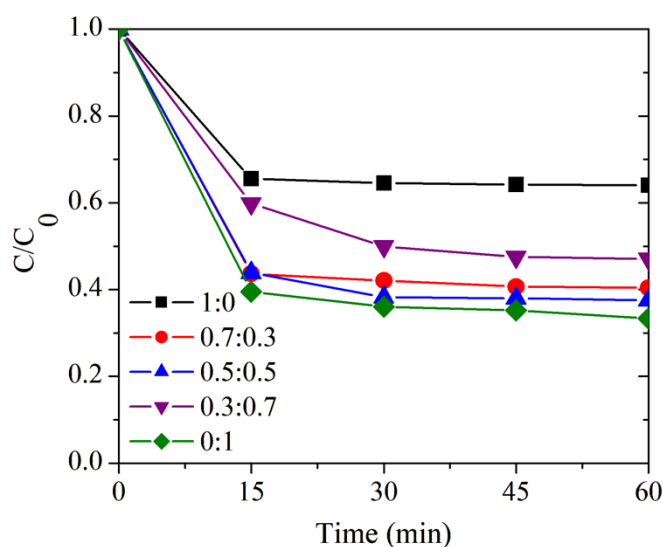
##### 4.2.8.1 การทดสอบการดูดซับของสีย้อมในที่มีด

ก่อนการทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับของบิสมัทออกซีไคลด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่างกันที่มีต่อสีย้อมอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลู โดยวางในที่มีดเพื่อป้องกันการกระตุ้นด้วยแสง ทั้งนี้เพื่อให้มั่นใจว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการทดลองหลักเป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแท้จริง มิใช่จากการดูดซับเพียงอย่างเดียว จากผลการทดลอง พบว่าทั้งสองสีย้อมมีพฤติกรรมการดูดซับที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน แม้จะใช้วัสดุตัวเร่งชนิดเดียวกัน ในกรณีของอินดิโกคาร์มินในภาพที่ 29 การลดลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  เป็นไปอย่างรวดเร็วในช่วง 15–30 นาทีแรก โดยเฉพาะในตัวอย่างที่มีสัดส่วนเอทิลีนไกลคอลสูง ซึ่งอัตราส่วน  $C/C_0$  ลดลงต่ำกว่า 0.5 อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการดูดซับของวัสดุที่ดีมาก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากปัจจัยด้านพื้นผิว เช่น พื้นผิวจำเพาะที่สูงและรูพรุนจำนวนมาก รวมถึงแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตระหว่างผิววัสดุที่เป็นประจุบวกกับโมเลกุลของอินดิโกคาร์มินซึ่งมีลักษณะเป็นประจุลบ ในขณะที่สีย้อมเมทิลีนบลูในภาพที่ 30 ซึ่งมีลักษณะเป็นประจุบวก กลับมีพฤติกรรมการดูดซับที่น้อยกว่า โดยอัตราส่วน  $C/C_0$  ของตัวอย่าง

ทั้งหมดลดลงน้อยกว่ากรณีของอินดิโกคาร์มีนอย่างเห็นได้ชัด และมีแนวโน้มเข้าสู่ภาวะคงที่ที่ระดับสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตระหว่างผิวของวัสดุที่มีแนวโน้มเป็นประจุบวกในช่วง pH ปกติ กับสีย้อมเมทิลีนบลูที่เป็นประจุบวกเช่นกัน ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันลดลง แม้ว่าค่าการดูดซับของเมทิลีนบลูจะน้อยกว่าอินดิโกคาร์มีนแต่ทั้งสองกรณีแสดงให้เห็นแนวโน้มชัดเจนว่าระบบเริ่มเข้าสู่สมดุลการดูดซับภายในเวลา 30 นาที ดังนั้น ในการทดสอบสมรรถนะการย่อยสลายที่ตามมา จึงเลือกใช้เวลา 30 นาทีสำหรับการกวนในที่มืดก่อนเริ่มฉายแสง เพื่อให้เกิดสมดุลของการดูดซับและลดอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในระยะต้นของปฏิกิริยา



ภาพที่ 29 ผลการดูดซับของสีย้อมอินดิโกคาร์มีนโดยใช้บิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่างกัน



ภาพที่ 30 ผลการดูดซับของสีย้อมเมทิลีนบลูโดยใช้บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่างกัน

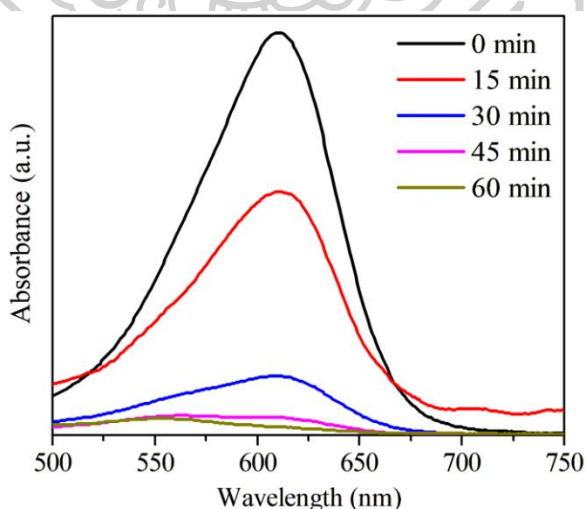
#### 4.2.8.2 สมรรถนะการย่อยสลายสีย้อม

ทำการทดสอบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล โดยเลือกใช้สีย้อมอินดิโกคาร์มีนและเมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์ต้นแบบในการทดสอบ ภายใต้การฉายแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ โดยควบคุมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้คงที่ที่ 0.050 กรัม ต่อปริมาตรสารละลาย 50 มิลลิลิตร และตรวจวัดความเข้มแสงของสีย้อมที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 610 นาโนเมตรสำหรับอินดิโกคาร์มีน และ 664 นาโนเมตรสำหรับเมทิลีนบลู

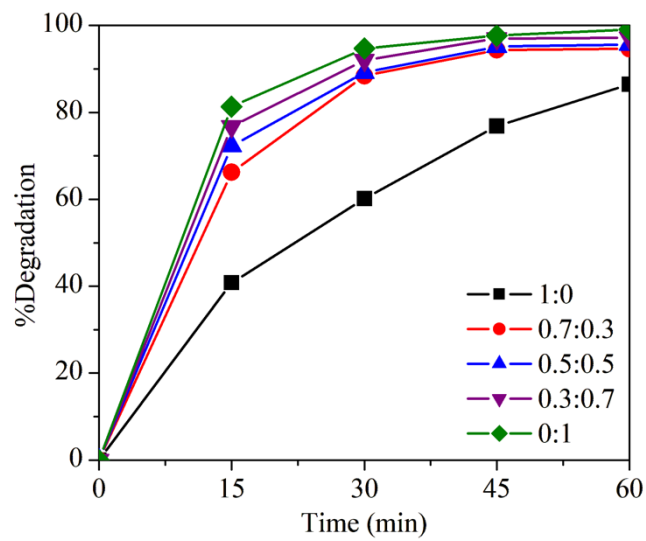
จากรูปที่ 31-33 พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมได้ดีที่สุดในกลุ่ม โดยในการทดสอบกับอินดิโกคาร์มีน พบว่าสามารถย่อยสลายได้มากถึง 99.11% ภายในเวลา 60 นาที ขณะที่ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ( $k$ ) ที่ได้จากการพล็อตสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเอทิลีนไกลคอลที่ใช้ โดยได้ค่า  $k$  เท่ากับ 0.0341, 0.0399, 0.0507, 0.0623 และ 0.0767  $\text{min}^{-1}$  สำหรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 ตามลำดับ ซึ่งสะท้อนว่าเอทิลีนไกลคอลมีบทบาทสำคัญในการเร่งปฏิกิริยา ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูในภาพ 34-36 ซึ่งเลือกทดสอบเฉพาะบางตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง 0:1 ยังคงให้ผลดีที่สุด โดยมีค่า  $k$  เท่ากับ 0.0060  $\text{min}^{-1}$  ซึ่งสูงกว่า

ตัวอย่าง 1:0 และ 0.5:0.5 คือ  $0.0040$  และ  $0.0028 \text{ min}^{-1}$  ตามลำดับ อย่างชัดเจน แม้เมทิลีนบลูจะมีโครงสร้างโมเลกุลที่เสถียรกว่าและมีแนวโน้มย่อยสลายได้ยากกว่าอินดิโกคาร์มินก็ตาม

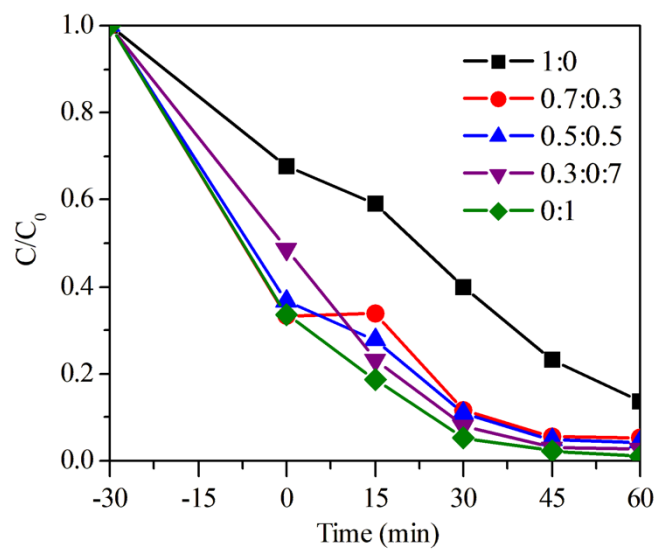
เมื่อพิจารณาในภาพรวม ปัจจัยหลายประการที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ล้วนสอดคล้องกัน ตั้งแต่ข้อมูลจาก XRD และ FE-SEM ที่แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างนี้มีผลึกที่เป็นระเบียบดี รูปร่างแผ่นบางขนาดนาโนที่กระจายตัวได้ดี ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเอื้อต่อการเคลื่อนที่ของประจุ ข้อมูลจาก BET ยืนยันเพิ่มเติมว่ามีพื้นที่ผิวเฉพาะสูงที่สุด ( $31.62$  ตารางเมตรต่อกรัม) และมีปริมาตรรูพรุนที่มากที่สุดในกลุ่ม ทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลของสารมลพิษได้มาก และเกิดปฏิกิริยาได้ทั่วถึงยิ่งขึ้น ในด้านคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ผลจาก EIS แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง 0:1 มีค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุต่ำที่สุดที่  $599.37 \Omega$  ซึ่งบ่งชี้ถึงการแยกประจุที่มีประสิทธิภาพ และอัตราการรวมตัวกลับของอิเล็กตรอน-โฮลที่ต่ำลง ส่วนการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่ามีความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวสูง ซึ่งช่วยในการดักจับประจุและกระตุ้นการเกิดอนุมูลออกซิแดนต์ XPS ยืนยันสถานะออกซิเดชันของ  $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{I}^-$  ที่ถูกต้อง โดยไม่มีการปนเปื้อนที่ผิว ซึ่งเอื้อต่อการถ่ายเทประจุระหว่างผิวสัมผัสของวัสดุและสารละลาย ขณะที่ผลจาก UV-Vis DRS ยังระบุว่าตัวอย่างนี้มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบที่สุด ( $1.86$  อิเล็กตรอนโวลต์) ซึ่งส่งผลให้สามารถดูดซับแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น และเพิ่มการกระตุ้นให้เกิดประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวได้มากขึ้น



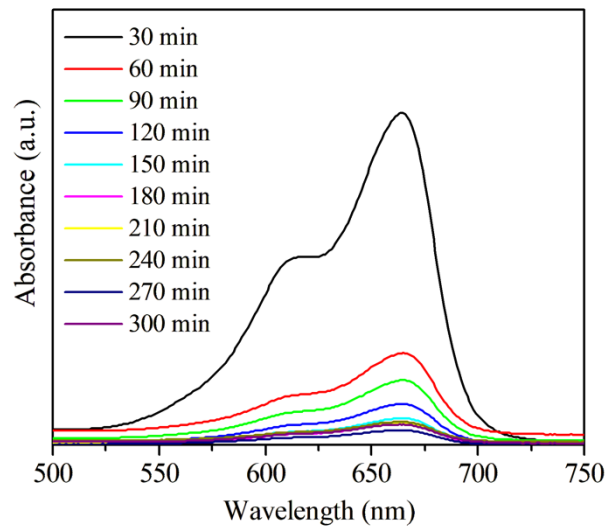
ภาพที่ 31 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายอินดิโกคาร์มินที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1



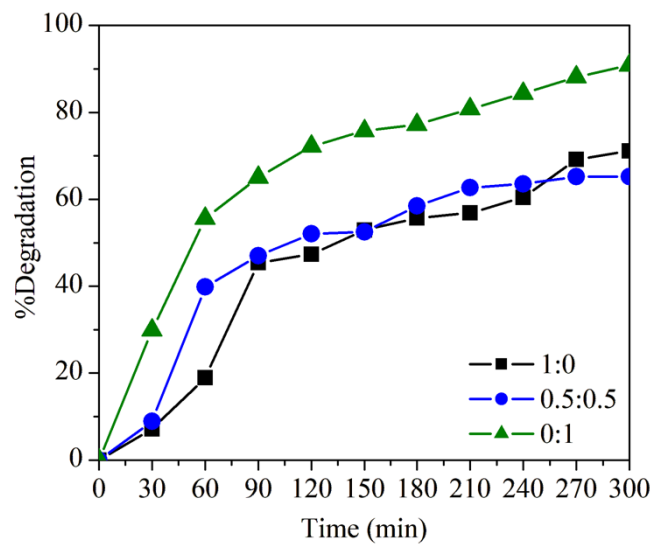
ภาพที่ 32 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสฟีนอลเอไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล



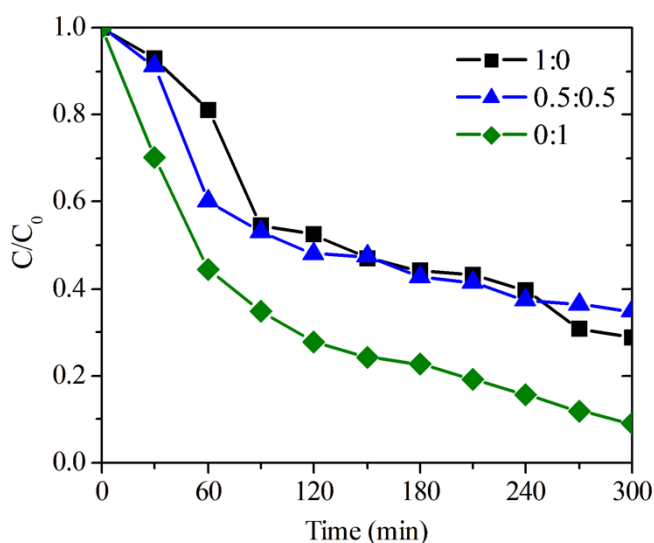
ภาพที่ 33 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ของอินดิโกคาร์มินที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสฟีนอลเอไอโอดีที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธ์และเอทิลีนไกลคอล



ภาพที่ 34 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดย  
 บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และ  
 เอทิลไกลคอล 0:1



ภาพที่ 35 ประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วน  
 ของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลไกลคอล

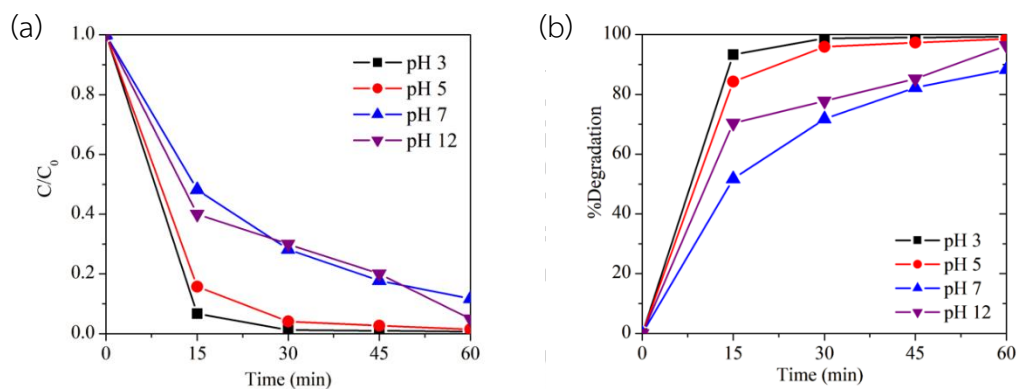


ภาพที่ 36 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล

#### 4.2.8.3. สมรรถนะการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูในสภาวะ pH ต่าง ๆ

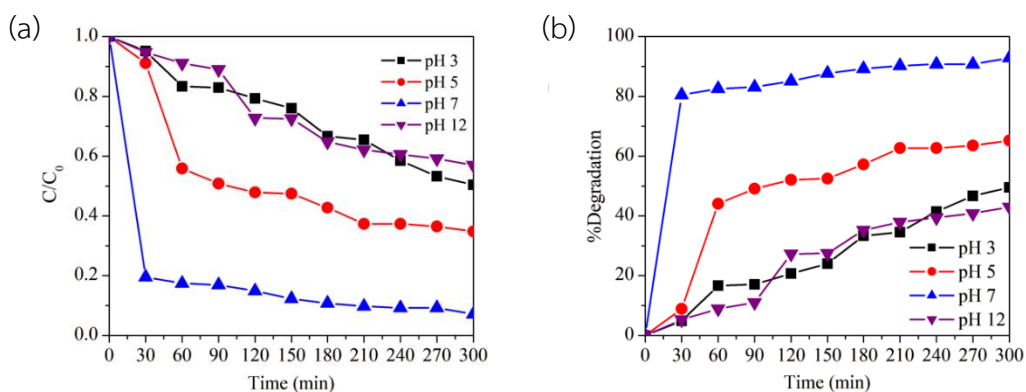
เพื่อศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง ที่ส่งผลต่อสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ได้ทำการทดสอบการย่อยสลายของสีย้อมอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูภายใต้สภาวะ pH 3, 5, 7 และ 12 สำหรับกรณีของอินดิโกคาร์มิน แสดงในภาพที่ 37 พบว่าตัวเร่งมีประสิทธิภาพการย่อยสลายที่ดีที่สุดที่สุดในสภาวะกรดอ่อน (pH 3 และ 5) โดยสามารถย่อยสลายได้มากกว่า 95% ภายในเวลา 60 นาที ในขณะที่ที่ pH 7 และ 12 ประสิทธิภาพลดลงอย่างชัดเจน โดยเฉพาะ pH 7 ซึ่งเป็นกลาง ประสิทธิภาพการย่อยสลายอยู่ที่ประมาณ 88% เท่านั้น แนวโน้มนี้สามารถอธิบายได้จากลักษณะประจุของสีและผิวของวัสดุบิสมัทออกซีไอโอไดต์ซึ่งจากข้อมูลค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์มีผิวเป็นประจุบวกในสภาวะที่  $pH < 7$  ดังนั้นจึงสามารถดูดซับอินดิโกคาร์มินซึ่งเป็นสีย้อมประจุลบได้ดีในสภาวะเป็นกรด การดูดซับที่ดีนำไปสู่การถ่ายเทประจุและการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ขณะที่ในสภาวะที่ pH สูงกว่าค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์ ผิวของวัสดุมีแนวโน้มเป็นประจุลบ ซึ่งลดแรงยึดเหนี่ยวกับสีย้อมและประสิทธิภาพโดยรวม

ในทางกลับกัน กรณีของเมทิลีนบลูซึ่งเป็นสีย้อมประจุบวก แสดงในภาพที่ 38 แสดงผลตรงกันข้าม โดยมีประสิทธิภาพสูงสุดในสภาวะ pH 7 (มากกว่า 90% ภายใน 300 นาที) และลดลงในสภาวะที่เป็นกรดหรือด่างจัด โดยเฉพาะที่ pH 3 และ pH 12 ที่ประสิทธิภาพการย่อยสลายลดลงต่ำกว่า 60% ผลที่ได้สะท้อนถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างผิวของบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์กับโมเลกุลของสี โดยที่ pH 7 เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าจุดประจุผิวเป็นศูนย์ของบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ซึ่งทำให้พื้นผิววัสดุไม่เกิดแรงผลักรับกับเมทิลีนบลูที่เป็นประจุบวกมากนัก และยังสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ต่างจากในสภาวะที่ผิวเป็นประจุบวก (pH ต่ำ) หรือประจุลบมาก (pH สูง) ซึ่งเกิดแรงผลักระหว่างผิววัสดุและโมเลกุลสี ส่งผลให้การดูดซับและการถ่ายเทประจุลดลง



ภาพที่ 37 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการสลายอินดิโกคาร์มินใน pH ต่าง ๆ

(a) การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  (b) ประสิทธิภาพการย่อยสลาย

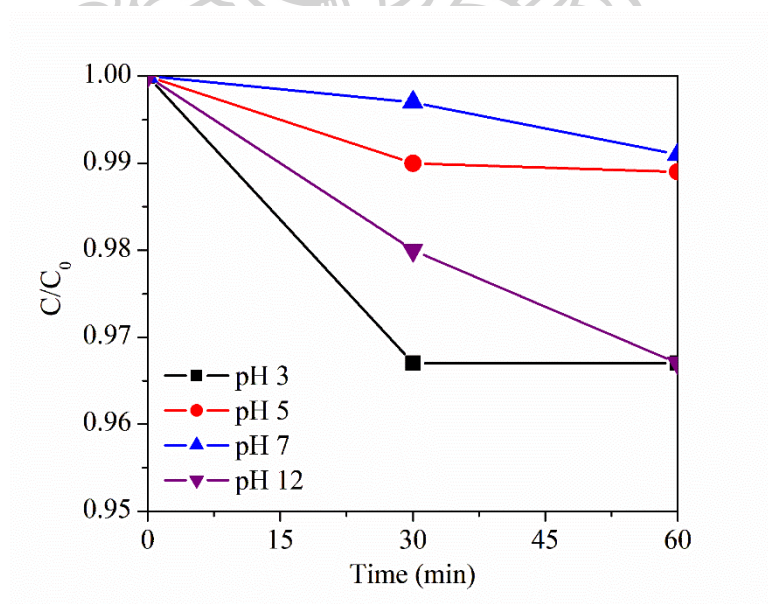


ภาพที่ 38 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการสลายเมทิลีนบลูใน pH ต่าง ๆ

(a) การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  (b) ประสิทธิภาพการย่อยสลาย

#### 4.2.8.4. สมรรถนะการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินสภาวะ pH ต่าง ๆ ในแสงที่มองเห็นได้

จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ของสีย้อมอินดิโกคาร์มินภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้โดยไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์พบว่ ความเข้มข้นของสีย้อมในทุกสภาวะ pH มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยตลอดช่วงเวลาทดสอบ 60 นาที ดังแสดงในภาพที่ 39 ซึ่งอัตราส่วน  $C/C_0$  ส่วนใหญ่อยู่ใกล้เคียง 1.00 ตลอดระยะเวลาการทดลอง แสดงให้เห็นว่าสีย้อมไม่สามารถย่อยสลายได้เองในสภาวะที่มีแสงเพียงอย่างเดียว แม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่ pH 3 และ 12 ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสีย้อมเล็กน้อย แต่โดยรวมแล้วไม่มีแนวโน้มของการลดลงอย่างมีนัยสำคัญของความเข้มข้นของสีย้อม ทั้งนี้ยืนยันได้ว่ากระบวนการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินที่พบในการทดลองก่อนหน้านี้ เกิดจากผลของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสงที่มีบิสมัทออกไซด์เป็นตัวเร่งโดยตรง มิใช่ผลจากการสลายตัวด้วยแสงหรือสภาวะ pH เอง ผลดังกล่าวจึงสนับสนุนความถูกต้องของข้อมูลและกลไกที่เสนอไว้ในบทก่อนหน้านี้ โดยต่อยอดถึงบทบาทของตัวเร่งบิสมัทออกไซด์ในการสร้างอนุมูลอิสระที่มีประสิทธิภาพภายใต้แสงที่มองเห็นได้



ภาพที่ 39 การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วน  $C/C_0$  ในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินสภาวะ pH ต่าง ๆ ในแสงที่มองเห็นได้

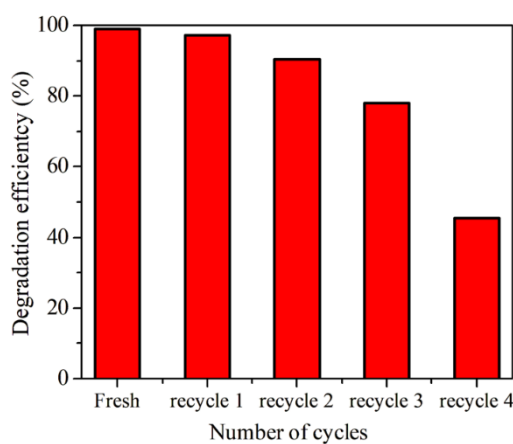
#### 4.2.9. ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลกลับมาใช้ซ้ำ

การศึกษาความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์กลับมาใช้ซ้ำ เป็นอีกหนึ่งประเด็นสำคัญที่สะท้อนถึงความเหมาะสมของวัสดุต่อการใช้งานจริง โดยเฉพาะในระบบที่ต้องการความต่อเนื่องและความยั่งยืน ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ตัวอย่าง บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 มาทดสอบการย่อยสลายสีย้อม 2 ชนิด คืออินดิโกคาร์มินในภาพที่ 40 และเมทิลีนบลูในภาพที่ 41 ภายใต้แสงที่มองเห็นได้เพื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพของวัสดุในระบบที่แตกต่างกัน

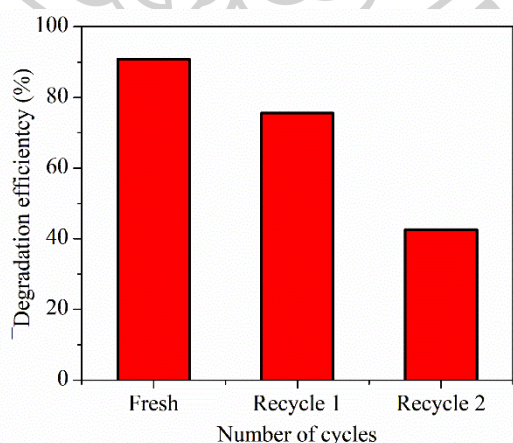
จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ 0:1 แสดงความเสถียรได้ดีมากในระบบของอินดิโกคาร์มิน โดยยังคงรักษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้เกิน 90% ติดต่อกันถึงสามรอบ (99.11%, 97.29% และ 90.38%) ซึ่งถือว่าอยู่ในระดับที่น่าพึงพอใจ แม้ว่าประสิทธิภาพจะเริ่มลดลงในรอบถัดไป (78.08% และ 45.44%) แต่การคงระดับที่สูงได้ถึงสามรอบแรกก็เพียงพอที่จะสะท้อนถึงความเสถียรของวัสดุในระยะสั้นได้เป็นอย่างดี จุดเด่นที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์นี้มีเสถียรภาพสูงน่าจะมาจากโครงสร้างผลึกที่แข็งแรง พื้นผิวสัมผัสที่สูง การแยกประจุไฟฟ้าได้ดี และ active sites บนผิววัสดุที่ไม่ถูกทำลายภายใต้แสง ในขณะที่ระบบของเมทิลีนบลูแม้จะเริ่มต้นด้วยประสิทธิภาพที่ค่อนข้างสูงเช่นกัน (90.83% ในรอบแรก) แต่กลับลดลงอย่างรวดเร็วในรอบถัดมา (75.58% และ 42.77%) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากลักษณะของโมเลกุลเมทิลีนบลูที่ซับซ้อนและมีความเสถียรทางเคมีสูงกว่าอินดิโกคาร์มิน ทำให้มีแนวโน้มเกิดการดูดซับแบบถาวรหรือสะสมตัวกลางที่ผิววัสดุได้มากกว่า อีกทั้งลักษณะเป็นประจุบวกของเมทิลีนบลู อาจเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิววัสดุได้แรง จนส่งผลต่อการเข้าถึงของแสงหรือยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาในรอบถัดไป

การลดลงของประสิทธิภาพในการใช้ซ้ำในระบบทั้งสองสีย้อมจึงอาจเกิดจากหลายปัจจัยร่วมกัน เช่น การสะสมของสารตัวกลางจากการย่อยสลาย การดูดซับของโมเลกุลสีที่ไม่สามารถกำจัดออกได้ การจับตัวรวมกันของอนุภาคในระหว่างขั้นตอนกักเก็บ และความเป็นไปได้ในการเกิดการเสื่อมสภาพของพื้นผิวภายใต้แสงอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาภาพรวมแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกซีไอโอไดต์ 0:1 ยังแสดงศักยภาพที่ดีในแง่ของความทนทาน โดยเฉพาะในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มิน ซึ่งสามารถรักษาประสิทธิภาพได้สูงถึงสามรอบติดต่อกัน ซึ่งถือว่าเป็นผลลัพธ์ที่น่าพอใจและเหนือกว่าวัสดุ Bi-based บางกลุ่มที่มีรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ แม้ว่าจะยังมี

ข้อจำกัดในระยะยาว โดยเฉพาะในกรณีของสีย้อมที่มีโครงสร้างซับซ้อนอย่างเมทิลีนบลู แต่การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ 0:1 ก็แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเอทิลีนไกลคอลมีบทบาทสำคัญในการช่วยเพิ่มความทนทานของวัสดุทั้งในด้านโครงสร้างและการทำงาน สำหรับการพัฒนาในขั้นต่อไป อาจพิจารณาวิธีการปรับปรุงเพิ่มเติม เช่น การเคลือบผิวเพื่อป้องกันการย่อยสลาย การออกแบบวัสดุผสม หรือการสร้าง heterojunction กับวัสดุอื่น ๆ เพื่อช่วยลดการสะสมของสารตัวกลาง และรักษาสภาพของตัวเร่งให้มีความเสถียรภาพต่อการใช้งานซ้ำในระยะยาวมากขึ้น



ภาพที่ 40 ประสิทธิภาพของบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มิน



ภาพที่ 41 ประสิทธิภาพของบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ในการนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

4.2.10. กลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1

#### 4.2.10.1 การทดสอบการดักจับอนุมูลอิสระ

เพื่อศึกษากลไกของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้มีการดำเนินการทดสอบดักจับชนิดของอนุมูลอิสระโดยใช้สารดักจับเฉพาะเจาะจง ได้แก่ เบนโซควิโนโนนสำหรับ  $\cdot\text{O}_2^-$  บิวทานอลสำหรับ  $\cdot\text{OH}$  และ EDTA สำหรับ  $\text{h}^+$  ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 42 ชี้ชัดว่า อนุมูลซูเปอร์ออกไซด์มีบทบาทสำคัญสูงสุดในกระบวนการย่อยสลายอินดิโกคาร์มีน

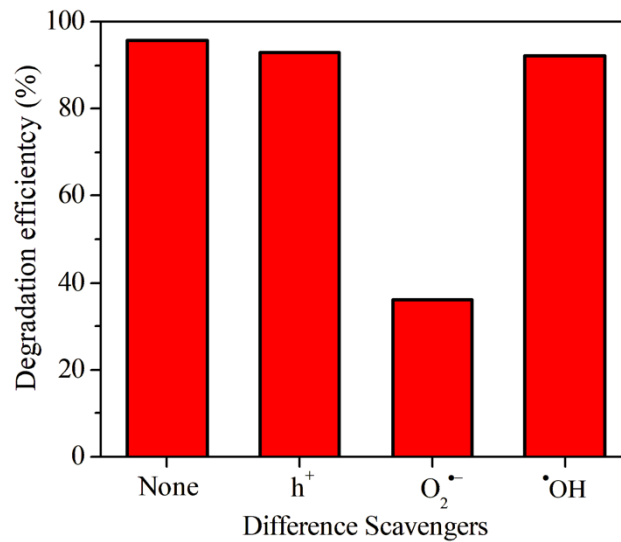
จากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 พบว่าตำแหน่งของค่าศักย์ของแถบนำอยู่ที่ประมาณ +0.533 V (เทียบกับ NHE) ซึ่งมีศักย์บวกมากกว่าศักย์รีดอกซ์ของ  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  (-0.33 V) แสดงว่าอิเล็กตรอนจากแถบนำไม่สามารถรีดิวซ์ออกซิเจนเพื่อสร้าง  $\cdot\text{O}_2^-$  ได้ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ อย่างไรก็ตาม อาจเกิดได้ผ่านกระบวนการอื่นหรือสถานะที่เอื้อ เช่น การกระตุ้นซ้ำหรือกับดักอิเล็กตรอน ในขณะเดียวกัน ระดับแถบเวเลนซ์ที่ +2.353 V นั้นอยู่ในช่วงศักย์ที่สามารถออกซิไดซ์  $\text{OH}^-$  (ศักย์ประมาณ +1.99 ถึง +2.38 V) ไปสู่  $\cdot\text{OH}$  ได้ ซึ่งส่งผลให้สามารถเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากอิเล็กตรอนและโฮลได้อย่างเหมาะสม โดยเฉพาะกระบวนการสร้าง  $\cdot\text{OH}$  ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการย่อยสลายสารอินทรีย์ เช่น อินดิโกคาร์มีน

กลไกโดยรวมของกระบวนการนี้สามารถสรุปได้ว่า แสงที่ตกกระทบพื้นผิวของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ทำให้เกิดอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบนำ ทำให้เกิดคู่ประจุ  $e^-/\text{h}^+$  โดย  $e^-$  ที่แถบนำจะถูกถ่ายเทไปยัง  $\text{O}_2$  เพื่อสร้าง  $\cdot\text{O}_2^-$  ซึ่งเป็นอนุมูลออกซิแดนต์หลักที่เข้าไปทำลายพันธะในโมเลกุลของสีย้อมตามลำดับขั้น ดังสมการที่ (7)–(9) ด้านล่าง:

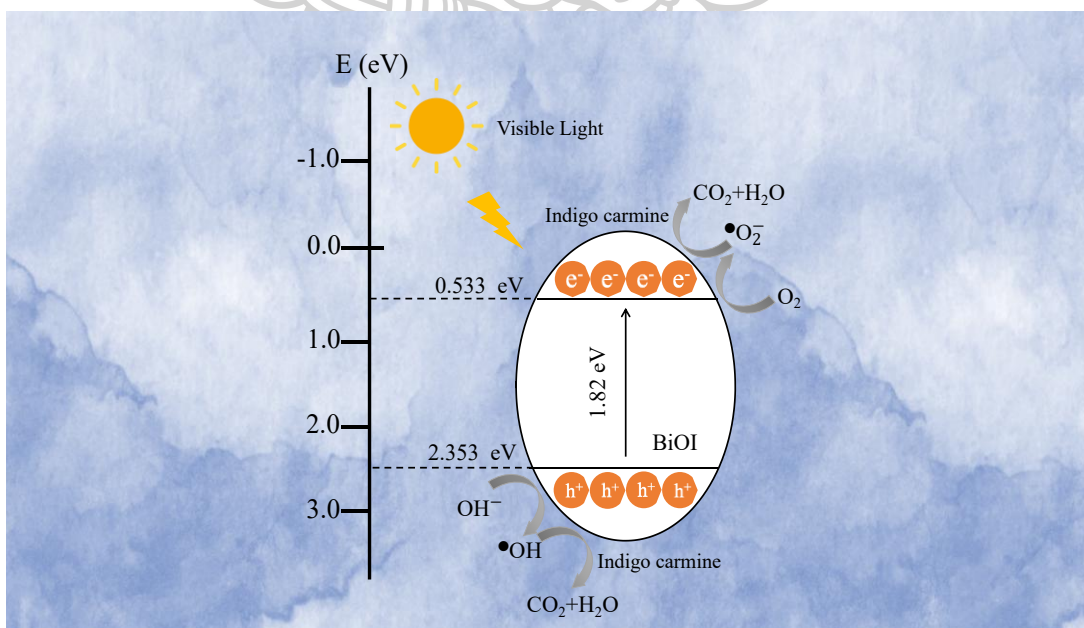


จากข้อมูลทั้งหมดสามารถสรุปได้อย่างชัดเจนว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 มีความสามารถในการสร้าง  $\cdot\text{O}_2^-$  ได้อย่างมีประสิทธิภาพภายใต้แสงที่มองเห็น และนั่นคือกลไกหลักใน

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในระบบนี้ โดยบทบาทของ  $\cdot\text{OH}$  และ  $\text{h}^+$  มีส่วนร่วมเพียงเล็กน้อย โดยสามารถสรุปผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดังภาพที่ 43



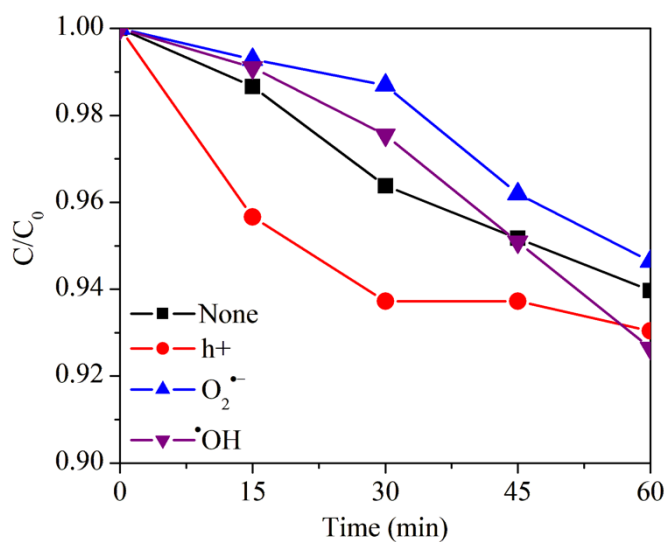
ภาพที่ 42 ผลของสารดักจับอนุมูลชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มีนของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1



ภาพที่ 43 กลไกกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1

#### 4.2.10.2 การทดสอบการดักจับอนุมูลอิสระของตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะแสงที่มองเห็นได้

เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของการทดลองดักจับอนุมูลอิสระภายใต้แสงก่อนหน้า ได้มีการทดลองเพิ่มเติมโดยทำการทดสอบอนุมูลอิสระในสภาวะที่มีด เพื่อยืนยันว่าในกรณีที่ไม่มีแสง ไม่มีปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดขึ้น และอนุมูลต่าง ๆ ที่เติมเข้าไปไม่ได้ส่งผลต่อการย่อยสลายของสีย้อมด้วยตัวเอง จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 44 พบว่าอัตราส่วน  $C/C_0$  ของทุกระบบ (ทั้งไม่เติมสารดักจับ และที่เติม scavenger สำหรับ  $\cdot O_2$ ,  $\cdot OH$  และ  $h^+$ ) มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นตลอดช่วงเวลา 60 นาที โดยไม่มีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าในสภาวะที่มีด อนุมูลที่เติมเข้าไปไม่สามารถก่อให้เกิดการย่อยสลายของสีย้อมได้ และไม่เกิดกระบวนการรีดอกซ์ใด ๆ โดยไม่มีแสงเป็นตัวกระตุ้น ข้อมูลนี้สนับสนุนว่าการย่อยสลายที่พบในการทดลองดักจับอนุมูลภายใต้แสงในที่สว่าง เป็นผลจากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างแท้จริง โดยอนุมูลอิสระต่าง ๆ ต้องอาศัยพลังงานจากแสงเพื่อถูกกระตุ้นให้ทำปฏิกิริยา การทดลองในที่มืดนี้จึงมีบทบาทสำคัญในการควบคุมตัวแปรและยืนยันความถูกต้องของผลการวิเคราะห์กลไกที่เสนอไปก่อนหน้านี้



ภาพที่ 44 ผลของสารดักจับอนุมูลชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 ภายในที่มืด

เพื่อให้เข้าใจสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้อย่างครอบคลุมยิ่งขึ้น จึงได้มีการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายของบิสมัทออกซีไอโอไดต์กับวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคยมีการรายงานในงานวิจัยก่อนหน้า ดังแสดงในตารางที่ 7 ผลการเปรียบเทียบชี้ให้เห็นอย่างชัดเจนว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ในงานนี้ ซึ่งใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นหนึ่งในตัวทำละลาย มีประสิทธิภาพการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้สูงถึง 99% ภายในเวลาเพียง 60 นาที ซึ่งถือว่ามีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อเทียบกับวัสดุอื่นที่ถูกรศึกษาในบริบทเดียวกัน ไม่ว่าจะเป็น  $\text{TiO}_2\text{:AC}$ ,  $\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ni-BaMo}_3\text{O}_{10}$  หรือ  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ที่แม้บางชนิดจะมีค่าการย่อยสลายที่ใกล้เคียงกัน แต่ใช้เวลานานกว่าอย่างมีนัยสำคัญ เช่น  $\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$  ที่ย่อยสลายได้ 98% แต่ต้องใช้เวลารวมถึง 180 นาที ในขณะที่บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ในงานนี้สามารถทำได้ดีกว่าในเวลาเพียงหนึ่งในสามเท่านั้น

นอกจากนี้บิสมัทออกซีไอโอไดต์ในงานวิจัยนี้ยังมีจุดเด่นที่เหนือกว่าในแง่ของกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และไม่ต้องอาศัยการเติมโลหะหรือการดัดแปรทางเคมีอื่น ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ โดยใช้เพียงกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเอทิลีนไกลคอลเท่านั้น ยิ่งไปกว่านั้น บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทิลีนไกลคอลยังมีคุณสมบัติในการใช้งานซ้ำที่โดดเด่น โดยสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในการย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้ถึง 3 รอบ โดยที่ยังคงประสิทธิภาพการย่อยสลายได้มากกว่า 90% ในแต่ละรอบ แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการใช้งานจริงในระยะยาวได้ดีกว่าวัสดุอื่นที่ไม่มีรายงานด้านนี้อย่างชัดเจน ตารางที่ 7 ตารางการเปรียบเทียบสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดต่าง ๆ

| วัสดุ                           | ของเสียดัวอย่าง | ความเข้มข้น          | ประสิทธิภาพการย่อยสลาย | อ้างอิง |
|---------------------------------|-----------------|----------------------|------------------------|---------|
| BiOI                            | อินดิโกคาร์มิน  | $5 \times 10^{-5}$ M | 99% ใน 60 นาที         | งานนี้  |
| BiOI                            | อินดิโกคาร์มิน  | 20 mg/L              | 93% ใน 90 นาที         | [9]     |
| $\text{TiO}_2\text{:AC}$        | อินดิโกคาร์มิน  | $5 \times 10^{-5}$ M | 71% ใน 90 นาที         | [33]    |
| $\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$    | อินดิโกคาร์มิน  | 20 mg/L              | 40% ใน 180 นาที        | [34]    |
| $\text{Ni-BaMo}_3\text{O}_{10}$ | อินดิโกคาร์มิน  | 20 mg/L              | 98% ใน 180 นาที        | [34]    |
| $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$       | อินดิโกคาร์มิน  | 30 mg/L              | 94% ใน 120 นาที        | [69]    |
| BiOI                            | Rhodamine B     | $1 \times 10^{-5}$ M | 81% ใน 90 นาที         | [44]    |

## บทที่ 5

### สรุปผล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาผลของการปรับเงื่อนไขการสังเคราะห์ ได้แก่ การเปลี่ยนอุณหภูมิ (120, 150, 180 และ 210 องศาเซลเซียส) และการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลที่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา พื้นที่ผิว สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าเคมี และสมรรถนะในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้

ในส่วนของการสังเคราะห์โดยการปรับอุณหภูมิ พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส ให้โครงสร้างผลึกชัดเจนที่สุดตามผลการวิเคราะห์ด้วย XRD และมีลักษณะทางสัณฐานแบบทรงกลมคล้ายดอกไม้ตามภาพจาก FE-SEM ซึ่งเอื้อต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวและการดูดซับแสงอย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ ยังแสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่เหมาะสมคือ 1.89 อิเล็กตรอนโวลต์ และค่าการเรืองแสงของประจุในระดับปานกลาง ซึ่งบ่งชี้ว่ามีการรวมตัวของประจุในระดับที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยสีย้อมอินดิโกคาร์มิน แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่ 180 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลาย โดยสามารถกำจัดได้ถึง 94 เปอร์เซ็นต์ภายใน 60 นาที และมีค่าคงที่อัตราเร็วสูงสุดเท่ากับ 0.0564 ต่อ นาที

ในส่วนของการสังเคราะห์โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน อัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 แสดงลักษณะทางสัณฐานเป็นแผ่นบางเรียงตัวกัน อย่างหลวม มีการกระจายตัวดี ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวเฉพาะสูงสุดคือ 31.63 ตารางเมตรต่อกรัม และมีค่าความต้านทานต่อการถ่ายเทประจุต่ำที่สุดคือ 599.37 โอห์ม ตามผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET และ EIS ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังแสดงค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานต่ำที่สุดที่ 1.82 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อนำบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่าง ๆ ไปทดสอบสมรรถนะในการย่อยสลายสีย้อมอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลู พบว่าบิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอล 0:1 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยสามารถย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้ถึง 99.11 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 60

นาที่ และสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ 90.8 เปอร์เซ็นต์ภายในเวลา 300 นาที การศึกษาการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำยังแสดงให้เห็นว่าวัสดุสามารถรักษาประสิทธิภาพได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ถึง 3 รอบการใช้งานต่อเนื่องโดยไม่มีสัญญาณของการเสื่อมสภาพชัดเจนสำหรับอินดิโกคาร์มิน

ผลการวิจัยโดยรวมชี้ให้เห็นว่าทั้งอุณหภูมิและอัตราส่วนของตัวทำละลายมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อคุณสมบัติของบิสมัทออกซีไอโอไดด์โดยเฉพาะในด้านโครงสร้างผลึก การกระจายตัวของอนุภาค สมบัติทางแสง และสมรรถนะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำกลั่นบริสุทธิ์และเอทิลีนไกลคอลต่าง 0:1 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเงื่อนไขที่ให้ผลดีที่สุดเมื่อพิจารณาทั้งด้านสมรรถนะ ประสิทธิภาพการแยกประจุ และเสถียรภาพในระยะยาว จึงสามารถใช้เป็นแนวทางในการออกแบบและพัฒนาวัสดุเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพสูงสำหรับการบำบัดน้ำเสียในสภาวะแสงที่มองเห็นได้

#### ข้อเสนอแนะ

- ควรศึกษาอิทธิพลของสารเติมแต่งต่อโครงสร้าง ผลึก และสมรรถนะของบิสมัทออกซีไอโอไดด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกประจุและยืดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา
- บิสมัทออกซีไอโอไดด์มีลักษณะเกาะกลุ่มกันนั้น ดังนั้นควรใช้สารชะลอการทำปฏิกิริยา เพื่อลดการรวมตัวกัน และเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส



## รายการอ้างอิง

- [1] S. Jang *et al.*, "Application of Various Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts for Air and Water Pollution Environmental Remediation," *Catalysts*, vol. 10, no. 2, p. 195, 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4344/10/2/195>.
- [2] O. Al-Madanat, Y. AlSalka, W. Ramadan, and D. W. Bahnemann, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for the Transformation of Aromatic Water Pollutants into Fuels," *Catalysts*, vol. 11, no. 3, p. 317, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/3/317>.
- [3] K. Singsumphan *et al.*, "Low-voltage electrophoretic deposition of silver nanoparticles on ZnO nanorods thin films for enhanced visible-light photocatalysis," *Optik*, vol. 322, p. 172179, 2025/03/01/ 2025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2024.172179>.
- [4] M. Aiempanakit *et al.*, "Enhancement of visible light-responsive photocatalytic efficiency by using a laccase acid-modified titanium dioxide photocatalyst," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 33, no. 06, pp. 541-549, 2022.
- [5] F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. van Sittert, and P. P. Govender, "Recent progress in the development of semiconductor-based photocatalyst materials for applications in photocatalytic water splitting and degradation of pollutants," *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 7, p. 1700006, 2017.
- [6] X. Ren *et al.*, "Band gap engineering of BiOI via oxygen vacancies induced by graphene for improved photocatalysis," *New Journal of Chemistry*, 10.1039/C8NJ05538F vol. 43, no. 3, pp. 1523-1530, 2019, doi: 10.1039/C8NJ05538F.
- [7] H. Liu, W. Cao, Y. Su, Y. Wang, and X. Wang, "Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 111, pp. 271-279, 2012.
- [8] M. Arumugam and M. Y. Choi, "Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation," *Journal of Industrial and*

- Engineering Chemistry*, vol. 81, pp. 237-268, 2020/01/25/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.013>.
- [9] M. R. Elamin, K. H. Ibnaouf, N. Y. Elamin, F. A. Adam, A. H. Alolayan, and B. Y. Abdulkhair, "Spontaneous Adsorption and Efficient Photodegradation of Indigo Carmine under Visible Light by Bismuth Oxyiodide Nanoparticles Fabricated Entirely at Room Temperature," *Inorganics*, vol. 10, no. 5, p. 65, 2022.
- [10] Y. Bu, J. Xu, Y. Li, Q. Liu, and X. Zhang, "Enhanced photocatalytic activity of BiOI under visible light irradiation by the modification of MoS<sub>2</sub>," *RSC Advances*, vol. 7, no. 67, pp. 42398-42406, 2017.
- [11] M. Chakraborty, K. K. Bera, S. Chatterjee, A. Ghosh, and S. K. Bhattacharya, "Synthesis of mesoporous BiOI flower and facile in-situ preparation of BiOI/BiOCl mixture for enhanced photocatalytic degradation of toxic dye, Rhodamine-B," *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 8, p. 100077, 2021/12/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100077>.
- [12] J.-w. Zhao, Z.-q. Wei, S.-p. Huang, L. Li, and J.-h. Ma, "Photocatalytic properties of bismuth oxyiodide nanomaterials with different morphologies," *Desalination and Water Treatment*, vol. 281, pp. 287-295, 2023/01/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29150>.
- [13] W. W. Lee *et al.*, "Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms," *RSC Advances*, vol. 5, no. 30, pp. 23450-23463, 2015.
- [14] H. Liu, C. Yang, J. Huang, J. Chen, J. Zhong, and J. Li, "Ionic liquid-assisted hydrothermal preparation of BiOI/BiOCl heterojunctions with enhanced separation efficiency of photo-generated charge pairs and photocatalytic performance," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 113, p. 107806, 2020.
- [15] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and K. Dai, "Effects of Hydrothermal Temperature on the Microstructures of BiVO<sub>4</sub> and Its Photocatalytic O<sub>2</sub> Evolution Activity under Visible Light," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 11, pp. 4685-4691, 2009/06/01 2009, doi: 10.1021/ic900064m.

- [16] S. Wang *et al.*, "Fabrication of a novel bifunctional material of BiOI/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewater," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 168, pp. 448-457, 2015.
- [17] B. Q. L. Low *et al.*, "2D/2D heterojunction of BiOBr/BiOI nanosheets for in situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production and activation toward efficient photocatalytic wastewater treatment," *Small Methods*, vol. 8, no. 3, p. 2301368, 2024.
- [18] M. A. M. Yusoff, S. S. Imam, I. Shah, and R. Adnan, "Photocatalytic activity of bismuth oxyiodide nanospheres and nanoplates in the degradation of ciprofloxacin under visible light," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 8, p. 0850g5, 2019.
- [19] J. Florez-Rios, M. Santana-Aranda, J. Quiñones-Galván, A. Escobedo-Morales, A. Chávez-Chávez, and A. Pérez-Centeno, "Alternative Bi precursor effects on the structural, optical, morphological and photocatalytic properties of BiOI nanostructures," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 1, p. 015912, 2020.
- [20] T. Gupta, J. Cho, and J. Prakash, "Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities," *Materials Today Chemistry*, vol. 20, p. 100428, 2021.
- [21] R. He, S. Cao, J. Yu, and Y. Yang, "Microwave-assisted solvothermal synthesis of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> hierarchical architectures with high photocatalytic performance," *Catalysis Today*, vol. 264, pp. 221-228, 2016/04/15/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.029>.
- [22] H. Li, Q. Jia, Y. Cui, and S. Fan, "Photocatalytic properties of BiOI synthesized by a simple hydrothermal process," *Materials Letters*, vol. 107, pp. 262-264, 2013/09/15/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.019>.
- [23] Z. A. Zulkifli, K. A. Razak, and W. N. W. A. Rahman, "The effect of reaction temperature on the particle size of bismuth oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method," in *AIP conference proceedings*, 2018, vol. 1958, no. 1: AIP Publishing.
- [24] F. Huang, H. Zhang, and J. F. Banfield, "Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS," *Nano letters*, vol. 3, no. 3, pp. 373-378, 2003.

- [25] S. Ashoka, G. Nagaraju, C. Tharamani, and G. Chandrappa, "Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of flower like ZnO architectures," *Materials Letters*, vol. 63, no. 11, pp. 873-876, 2009.
- [26] F. Schmitz, R. Bhatia, F. Lamberti, S. Meloni, and T. Gatti, "Heavy pnictogens-based perovskite-inspired materials: Sustainable light-harvesters for indoor photovoltaics," *APL Energy*, vol. 1, no. 2, 2023.
- [27] Z. Zulkifli, K. Razak, and W. Rahman, *The effect of reaction temperature on the particle size of bismuth oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method*. 2018, p. 020007.
- [28] H. Song *et al.*, "Effect of ethylene glycol concentration on the morphology and catalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Catalysis Communications*, vol. 97, pp. 23-26, 2017.
- [29] Q. Wang *et al.*, "Fabrication of visible-light-active Bi/BiOI-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with enhanced photocatalytic activity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 548, pp. 255-264, 2019/07/15/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.044>.
- [30] L. Song, S. Zhang, and Q. Wei, "Porous BiOI sonocatalysts: hydrothermal synthesis, characterization, sonocatalytic, and kinetic properties," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, no. 3, pp. 1193-1197, 2012.
- [31] A. C. Mera, A. Martínez-de la Cruz, E. Pérez-Tijerina, M. Meléndrez, and H. Valdés, "Nanostructured BiOI for air pollution control: Microwave-assisted synthesis, characterization and photocatalytic activity toward NO transformation under visible light irradiation," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 88, pp. 20-27, 2018.
- [32] L. Zhang and Y.-J. Zhu, "ZnO micro-and nano-structures: microwave-assisted solvothermal synthesis, morphology control and photocatalytic properties," *Applied Physics A*, vol. 97, pp. 847-852, 2009.
- [33] A. Subramani, K. Byrappa, S. Ananda, K. Lokanatha Rai, C. Ranganathaiah, and M. Yoshimura, "Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO<sub>2</sub> impregnated activated carbon," *Bulletin of materials science*, vol. 30, pp. 37-41, 2007.

- [34] S. K. Ray, D. Dhakal, and S. W. Lee, "Visible light driven Ni–BaMo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> photocatalyst for Indigo Carmine degradation: Mechanism and pathways," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 105, p. 104697, 2020/01/01/2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104697>.
- [35] A. C. Mera *et al.*, "Improvement of the BiOI photocatalytic activity optimizing the solvothermal synthesis," *Solid State Sciences*, vol. 63, pp. 84-92, 2017.
- [36] H. H. Yang, K.-Y. Hsiao, F.-Y. Liu, C.-C. Chen, and I.-C. Chen, "Vibrational structures of iodine-vacancy bismuth oxyiodides using temperature-dependent low-wavenumber Raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 128, no. 1, pp. 563-570, 2023.
- [37] A. C. Mera, C. Rodríguez, M. Meléndrez, and H. Valdés, "Synthesis and characterization of BiOI microspheres under standardized conditions," *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 944-954, 2017.
- [38] S. Bhattacharjee *et al.*, "Nanoparticles incorporated graphene-based durable cotton fabrics," *Carbon*, vol. 166, pp. 148-163, 2020/09/30/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.029>.
- [39] J. Wang, M. Zhang, J. Meng, Q. Li, and J. Yang, "Single-and few-layer BiOI as promising photocatalysts for solar water splitting," *RSC advances*, vol. 7, no. 39, pp. 24446-24452, 2017.
- [40] M. E. Riebe, D. I. Foustoukos, A. Steele, G. Cody, B. Mysen, and L. Nittler, "The effects of atmospheric entry heating on organic matter in interplanetary dust particles and micrometeorites," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 540, p. 116266, 2020.
- [41] J. Bai *et al.*, "Enhancement of Solar-Driven Photocatalytic Activity of BiOI Nanosheets through Predominant Exposed High Energy Facets and Vacancy Engineering," *Small*, vol. 16, no. 5, p. 1904783, 2020.
- [42] L. Dou, D. Ma, J. Chen, J. Li, and J. Zhong, "F127-assisted hydrothermal preparation of BiOI with enhanced sunlight-driven photocatalytic activity originated from the effective separation of photo-induced carriers," *Solid State*

*Sciences*, vol. 90, pp. 1-8, 2019/04/01/ 2019, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.010>.

- [43] L. Ye, K. Deng, F. Xu, L. Tian, T. Peng, and L. Zan, "Increasing visible-light absorption for photocatalysis with black BiOCl," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10.1039/C1CP22876E vol. 14, no. 1, pp. 82-85, 2012, doi: 10.1039/C1CP22876E.
- [44] P. Intaphong, A. Phuruangrat, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst," *Materials Letters*, vol. 213, pp. 88-91, 2018/02/15/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.014>.
- [45] X. xu *et al.*, "Mechanisms for  $\cdot\text{O}_2^-$  and  $\cdot\text{OH}$  Production on Flowerlike BiVO<sub>4</sub> Photocatalysis Based on Electron Spin Resonance," *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, 03/26 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00064.
- [46] R. Poirier, D. Pasquier, A. Lambert, M. Corral Valero, D. Uzio, and C. Garnero, "Solvent Key Parameters for the Wet Chemical Synthesis of the Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> Solid Electrolyte," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 128, no. 28, pp. 11477-11486, 2024.
- [47] K.-J. Wu, C. Edmund, C. Shang, and Z. Guo, "Nucleation and growth in solution synthesis of nanostructures—from fundamentals to advanced applications," *Progress in Materials Science*, vol. 123, p. 100821, 2022.
- [48] M. Lopez, B. Kipling, and H. L. Yeager, "Ionic diffusion and selectivity of a cation exchange membrane in nonaqueous solvents," *Analytical Chemistry*, vol. 49, no. 4, pp. 629-632, 1977.
- [49] M. Lahav and L. Leiserowitz, "The effect of solvent on crystal growth and morphology," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 7, pp. 2245-2253, 2001.
- [50] W. Hayduk and V. K. Malik, "Density, viscosity, and carbon dioxide solubility and diffusivity in aqueous ethylene glycol solutions," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 16, no. 2, pp. 143-146, 1971.
- [51] A. Jindal and S. Vasudevan, "Conformation of ethylene glycol in the liquid state: intra-versus intermolecular interactions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 22, pp. 5595-5600, 2017.

- [52] S. A. Sukhishvili, Y. Chen, J. D. Müller, E. Gratton, K. S. Schweizer, and S. Granick, "Surface diffusion of poly (ethylene glycol)," *Macromolecules*, vol. 35, no. 5, pp. 1776-1784, 2002.
- [53] O. Gorbunova, O. Baklanova, T. Gulyaeva, M. Trenikhin, and V. Drozdov, "Poly (ethylene glycol) as structure directing agent in sol–gel synthesis of amorphous silica," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 190, pp. 146-151, 2014.
- [54] F. Liu *et al.*, "Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of graphene sheets supporting CdS nanospheres for quenched photoluminescence," *Materials science in semiconductor processing*, vol. 16, no. 2, pp. 429-434, 2013.
- [55] M. R. Parra and F. Z. Haque, "Poly (Ethylene Glycol)(PEG)-assisted shape-controlled synthesis of one-dimensional ZnO nanorods," *Optik*, vol. 126, no. 18, pp. 1562-1566, 2015.
- [56] S. Ahmed, J. Pan, M. N. Ashiq, D. Li, P. Tang, and Y. Feng, "Ethylene glycol-assisted fabrication and superb adsorption capacity of hierarchical porous flower-like magnesium oxide microspheres for phosphate," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 6, no. 8, pp. 1952-1961, 2019.
- [57] H. Lin, C. Zhou, J. Cao, and S. Chen, "Ethylene glycol-assisted synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties of BiOI microflowers," *Chinese Science Bulletin*, vol. 59, pp. 3420-3426, 2014.
- [58] Y. Jin *et al.*, "Development of ethylene glycol-based gelcasting for the preparation of highly porous SiC ceramics," *Ceramics International*, vol. 46, no. 6, pp. 7896-7902, 2020.
- [59] F. Chen, P. Fang, Y. Gao, Z. Liu, Y. Liu, and Y. Dai, "Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO<sub>2</sub>-based nanosheet by adsorption–photocatalytic degradation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 204, pp. 107-113, 2012.
- [60] P. T. Tanev and L. T. Vlaev, "An attempt at a more precise evaluation of the approach to mesopore size distribution calculations depending on the degree of pore blocking," *Journal of colloid and interface science*, vol. 160, no. 1, pp. 110-116, 1993.

- [61] A. Ip, J. Barford, and G. McKay, "Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area," *Journal of colloid and interface science*, vol. 337, no. 1, pp. 32-38, 2009.
- [62] F. Chen, T. Ma, T. Zhang, Y. Zhang, and H. Huang, "Atomic-level charge separation strategies in semiconductor-based photocatalysts," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 10, p. 2005256, 2021.
- [63] Y. Wang *et al.*, "Novel visible-light-driven S-doped carbon dots/BiOI nanocomposites: improved photocatalytic activity and mechanism insight," *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 7282-7293, 2017.
- [64] K. Wang *et al.*, "Synthesis and visible light catalytic performance of BiOI/carbon nanofibers heterojunction," *Catalysts*, vol. 12, no. 12, p. 1548, 2022.
- [65] S. Wang *et al.*, "Iodine-Deficient BiO<sub>1.2</sub>O<sub>6</sub> Coupling with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Degradation of Volatile Organic Compounds under Simulated Sunlight Irradiation," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 21, pp. 4874-4881, 2019.
- [66] R. M. Matiur, A. Abuelwafa, M. Noman, S. Kato, N. Kishi, and T. Soga, "Electrochemical impedance spectroscopy characterization of a bismuth oxyiodide (BiOI) Electrochemical cell in terms of various morphologies," *Journal of Electronic Materials*, vol. 50, no. 7, pp. 4058-4065, 2021.
- [67] Y. Liu, Y. Zhang, G. Ma, Z. Wang, K. Liu, and H. Liu, "Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 88, pp. 519-525, 2013.
- [68] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 426, pp. 209-212, 2014.
- [69] C. Sánchez Trinidad, A. Martínez-De la Cruz, and E. López Cuéllar, "Photocatalytic degradation of indigo carmine by hydrothermally synthesized Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> in presence of EDTA," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, pp. 792-799, 2015.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล

นายสรวิชญ์ เกื้อนบางยาง

วุฒิการศึกษา

พ.ศ. 2556-2562 ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนกระทุ่มแบน"วิเศษสมุทคุณ"

พ.ศ. 2562-2566 ระดับปริญญาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ จังหวัดนครปฐม

พ.ศ. 2566-ปัจจุบัน ระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะ

วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

จังหวัดนครปฐม

