



การออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ แบบ 1.1

ภาควิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่ง
ปฏิกิริยาดำยแสง



โดย
นางสาววรรษญา อติมาวุเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ แบบ 1.1

ภาควิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2567

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

DESIGN AND TAILORING OF BIOI STRUCTURES FOR ENHANCED
PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Doctor of Philosophy PHYSICS
Department of PHYSICS
Academic Year 2024
Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
โดย	นางสาววรัญญา อติมาญเลิศ
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ แบบ 1.1
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. ชีวิตา สุวรรณชวลิต

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

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

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ดร. มนฤดี เลี้ยงรักษา)

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

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

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

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อิศระ มะศิริ)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุมามัลย์ บรรเทือง)

640730003 : ฟิสิกส์ แบบ 1.1

คำสำคัญ : บิสมัทออกซีไอโอไดด์ การสังเคราะห์วัสดุที่ได้จาก BiOI การแลกเปลี่ยนไอออน ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาดำยแสง เฮเทอโรจันชัน การย่อยสลายด้วยแสงที่มองเห็นได้ อินดิโกคาร์มิน

นางสาว วรรณญา อติมาญเลิศ: การออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างบิสมัทออกซีไอโอไดด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำยแสง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพของวัสดุกึ่งตัวนำที่ทำหน้าที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำยแสงภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยมุ่งเน้นการออกแบบและปรับแต่งโครงสร้างของบิสมัทออกซีไอโอไดด์ทั้งในระดับโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยา การวิจัยประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก ขั้นตอนแรกศึกษาผลของตัวทำละลายต่อการเกิดผลึก โดยควบคุมอัตราส่วนระหว่างน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอล พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนที่เท่ากันจะได้สารที่มีโครงสร้างคล้ายดอกไม้ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และสามารถย่อยสลายสารอินดิโกคาร์มินได้ถึงร้อยละ 97 ภายในหนึ่งชั่วโมงภายใต้แสงที่มองเห็น ซึ่งมีค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาสูงกว่ากรณีใช้น้ำปราศจากไอออนเพียงอย่างเดียวประมาณ 3.7 เท่า สำหรับขั้นตอนที่สอง ได้นำบิสมัทออกซีไอโอไดด์ที่ได้มาใช้เป็นต้นแบบในการสร้างเฮเทอโรจันชันร่วมกับบิสมัทออกไซด์และซิลเวอร์ไอโอไดด์ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ในเตรตที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดลองพบว่าตัวอย่างที่มีสัดส่วนมวลของสารตั้งต้นและซิลเวอร์ในเตรตเท่ากันสามารถย่อยสลายอินดิโกคาร์มินได้ถึงร้อยละ 99 ภายในสามสิบนาที โดยมีค่าคงที่อัตราเร็วสูงกว่าบิสมัทออกซีไอโอไดด์ประมาณ 1.6 เท่า และสูงกว่าซิลเวอร์ไอโอไดด์ที่ใช้เพียงอย่างเดียวถึง 40 เท่า การศึกษากลไกของปฏิกิริยาผ่านการดักจับอนุมูลอิสระระบุว่าอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์และไฮดรอกซิลเป็นชนิดอนุมูลหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการย่อยสลาย สอดคล้องกับโครงสร้างแถบพลังงานที่แสดงลักษณะการถ่ายโอนประจุแบบชั้นบันได ซึ่งช่วยยับยั้งการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน งานวิจัยนี้จึงเสนอแนวทางการออกแบบวัสดุเร่งปฏิกิริยาดำยแสงชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างปรับแต่งได้ โดยใช้วิธีการที่ประหยัดพลังงาน สามารถควบคุมได้ และเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียด้วยแสงที่มองเห็นได้

640730003 : Major PHYSICS

Keyword : Bismuth oxyiodide BiOI-derived materials Ion exchange synthesis

Heterojunction photocatalyst Visible-light photodegradation Indigo carmine

MISS Varunya ATIMAYULERD : Design and Tailoring of BiOI Structures for Enhanced Photocatalytic Performance Thesis advisor : Assistant Professor Montri Aiempanakit, Ph.D.

This research aims to enhance the performance of semiconducting materials functioning as photocatalysts under visible-light irradiation by designing and tailoring the structure of bismuth oxyiodide at both the crystallographic and morphological levels. The study consists of two main stages. In the first stage, the effect of solvent composition on crystallization was investigated by adjusting the volume ratio between deionized water and ethylene glycol. A 1:1 ratio yielded flower-like microstructures with a high specific surface area, resulting in excellent photocatalytic activity with up to 97% degradation of indigo carmine under visible light. In the second stage, the as-prepared bismuth oxyiodide was used as a structural template for constructing a heterojunction with bismuth oxide and silver iodide via a room-temperature ion-exchange process using silver nitrate. The optimal sample, prepared with an equal mass ratio of the precursors and silver nitrate, achieved 99% degradation within 30 minutes and exhibited a reaction rate constant 1.6 times higher than that of bismuth oxyiodide. Reactive species trapping experiments and band structure analysis confirmed that superoxide radicals and photogenerated holes were primarily responsible for the degradation via a Z-scheme charge transfer mechanism. This work proposes a strategy for developing visible-light-responsive photocatalysts with controllable structures through energy-efficient, scalable synthesis methods for wastewater treatment applications.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. มนตรี เอี่ยมพนากิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์คอยให้คำปรึกษา ให้ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์และการจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์ อันเป็นผลให้การดำเนินการจัดทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดี

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. ชีวิตา สุวรรณชวลิต ผู้เป็นที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่ให้การช่วยเหลือและแนะนำในเรื่องการวางแผนดำเนินงานวิจัย จัดหาวัสดุอุปกรณ์สำหรับทำการทดลอง ตลอดจนให้คำปรึกษาในการตรวจสอบและวิเคราะห์ผลการทดลอง อันเป็นผลให้การดำเนินการจัดทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงอย่างดี

ขอขอบพระคุณ ดร.มนฤดี เลี้ยงรักษา ผศ. ดร.อิสระ มะศิริ รศ. ดร.สุมาลย์ บรรเทิง และ ผศ. ดร. ขวรัตน์ ศิริวงษ์ ที่กรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำเกี่ยวกับการทำวิจัยและปรับปรุงการจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

นอกจากนี้ ขอขอบพระคุณทุนอธิการบดีของมหาวิทยาลัยศิลปากรที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

สุดท้ายขอขอบคุณเพื่อนร่วมแลปและบุคลากรภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากรทุกท่านที่ให้คำแนะนำในเรื่องต่าง ๆ จนทำให้ผู้วิจัยสามารถดำเนินการจัดทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

วรัญญา อติมาวุเลิศ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา	2
1.3 สมมติฐานของการวิจัย	2
1.4 ขอบเขตการวิจัย	3
1.5 ขั้นตอนการวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process)	5
2.1.1 หลักการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	5
2.1.2 พลังงานแสง (light energy)	6
2.1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (types of catalysts)	6
2.1.4 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic reaction mechanism)	8
2.1.5 การเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 (first order reaction)	10
2.1.6 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	10
2.1.7 วิธีปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	12

2.2 บิสมัทออกซีไอโอไดด์ (Bismuth oxyiodide).....	16
2.3 บิสมัทออกไซด์ (Bismuth oxide).....	17
2.4 ซิลเวอร์ไอโอไดด์ (Silver iodide).....	18
2.5 การตกตะกอนอย่างง่าย (simple precipitation).....	18
2.6 การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange).....	19
2.7 สีย้อม (dye).....	19
2.7.1 สีย้อมอินดิโกคาร์มีน (indigo carmine: IC).....	20
2.7.2 สีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue: MB).....	20
2.8 เครื่องมือที่ใช้ในการวัดวิเคราะห์.....	21
2.8.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ติดตั้ง อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (energy dispersive X-ray spectrometer).....	21
2.8.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy) ..	22
2.8.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันหรือเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction).....	22
2.8.4 เครื่องวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดส เปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy).....	24
2.8.5 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอน ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy).....	26
2.8.6 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller) ..	26
2.8.7 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) และเทคนิค diffuse reflectance spectrophotometer.....	28
2.8.8 เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (photoluminescence spectrometer).....	30
2.8.9 เครื่องวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy).....	31
2.9 ทบทวนวรรณกรรม.....	32

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	36
3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	36
3.1.1 วัสดุอุปกรณ์.....	36
3.1.2 สารเคมี.....	37
3.2 ขั้นตอนการทดลอง.....	38
3.2.1 การเตรียม BiOI ด้วยวิธีตกตะกอน	38
3.2.2 การเตรียม Bi ₂ O ₃ /AgI ที่ปรับแต่งโครงสร้างของ BiOI ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต	39
3.2.3 การเตรียม AgI ด้วยวิธีตกตะกอน.....	40
3.2.4 การเตรียม Bi ₂ O ₃ ด้วยวิธีการตกตะกอน.....	40
3.2.5 การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	40
3.2.6 การทดสอบชนิดของอนุมูลอิสระ (photogenerated active species).....	41
3.2.7 การทดสอบหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (point of zero charge, pH _{pzc}).....	41
3.2.8 การเตรียมกระจก FTO.....	41
3.2.9 การเตรียมฟิล์ม BiOI.....	42
3.3 การวิเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะ	42
3.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD.....	42
3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วย FE-SEM ที่ติดตั้งอุปกรณ์ EDS และ TEM.....	43
3.3.3 การวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR	43
3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย XPS	43
3.3.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุน	43
3.3.6 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางแสงด้วย UV-Vis และเทคนิค DRS.....	43
3.3.7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปีด้วยเครื่อง PL	43
3.3.8 การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง EIS.....	44

บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	45
4.1 ผลการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์.....	45
4.1.1 ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและเคมีฟิสิกส์ของ BiOI	45
4.1.2 ประสิทธิภาพและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ BiOI.....	55
4.1.3 สมบัติทางไฟฟ้าและประจุของพื้นผิวของ BiOI	61
4.2 ผลการปรับแต่งโครงสร้างของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับ ซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน Bi ₂ O ₃ /AgI.....	65
4.2.1 ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและเคมีฟิสิกส์ของ BiOI ที่ปรับแต่งโครงสร้างด้วย AgNO ₃	65
4.2.2 ประสิทธิภาพและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ BiOI ที่ปรับแต่งด้วย AgNO ₃	73
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	80
5.1 ผลของสัดส่วนตัวทำละลายต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของ BiOI	80
5.2 การเปลี่ยนเฟส BiOI เป็น Bi ₂ O ₃ /AgI ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน	80
รายการอ้างอิง	83
ประวัติผู้เขียน.....	97



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเรดิคอลต่าง ๆ	9
ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางกายภาพของ BiOI	17
ตารางที่ 3 คุณสมบัติทางกายภาพของ Bi ₂ O ₃	17
ตารางที่ 4 คุณสมบัติทางกายภาพของ AgI.....	18
ตารางที่ 5 ขนาดผลึกของตัวอย่าง BiOI คำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์	47
ตารางที่ 6 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง BiOI_1 ถึง BiOI_5.....	53
ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างในระบบสีย้อมที่แตกต่างกัน.....	61
ตารางที่ 8 ขนาดผลึกของตัวอย่าง BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI คำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์	67
ตารางที่ 9 องค์ประกอบเชิงอะตอมของ บิสมัท ออกซิเจน ไอโอดีน และเงินของแต่ละตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์ EDS.....	69
ตารางที่ 10 สรุปประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างในระบบสีย้อมที่แตกต่างกัน	76

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 1 เส้นทางของการเกิดปฏิกิริยาทั่วไป (เส้นสีดำ) และการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีแดง).....	5
ภาพที่ 2 รอยต่อประเภท 1	14
ภาพที่ 3 รอยต่อประเภท 2	14
ภาพที่ 4 รอยต่อประเภท 3	15
ภาพที่ 5 โครงสร้างแบบ Z-scheme	16
ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแบบผลึกเดี่ยว (ซ้าย) และพหุผลึก (ขวา).....	22
ภาพที่ 7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก	23
ภาพที่ 8 รูปแบบวิเคราะห์ผลโดยเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน	24
ภาพที่ 9 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและแผ่รังสี	31
ภาพที่ 10 ขั้นตอนการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์	38
ภาพที่ 11 ขั้นตอนการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่ปรับแต่งด้วยซิลเวอร์ไนเตรต	39
ภาพที่ 12 ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็นได้ด้วยตาของ (a) BiOI_1 (b) BiOI_2 (c) BiOI_3 (d) BiOI_4 และ (e) BiOI_5	46
ภาพที่ 13 กราฟ XRD ของตัวอย่าง BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตรของ DI:EG ที่แตกต่างกัน	46
ภาพที่ 14 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร DI:EG ที่แตกต่างกัน	47
ภาพที่ 15 ภาพ FE-SEM ของ BiOI (a) BiOI_1, (b) BiOI_2, (c) BiOI_3, (d) BiOI_4 และ (e) BiOI_5 (f) ภาพ TEM ของ BiOI_3 (g) ภาพ HRTEM ที่แสดงระยะ lattice fringes ของ BiOI_3 ..	50
ภาพที่ 16 (a) ภาพการทำแผนที่ FE-SEM-EDS ของ BiOI_3 (b-d) แผนที่องค์ประกอบธาตุของบิสมัทออกซิเจน และไอโอดีน ตามลำดับ และ (e) สเปกตรัม EDS ของ BiOI_3	50
ภาพที่ 17 XPS patterns ของ BiOI (a) Survey spectrum, (b) Bi 4f, (c) O 1s และ (d) I 3d ...	52

ภาพที่ 18 (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (b) การกระจายพื้นที่ผิวรูพรุนของตัวอย่าง BiOI	53
ภาพที่ 19 (a) สเปกตรัม UV-Vis ของ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนปริมาตร DI:EG ที่แตกต่างกัน (ข) กราฟของ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ เทียบกับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่ใช้สำหรับประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงาน	54
ภาพที่ 20 (a) การดูดซับและการย่อยสลาย IC ด้วยแสงโดยใช้ตัวอย่าง BiOI (b) สเปกตรัม UV-Vis ของสารละลาย IC ที่ขึ้นกับเวลา ภายใต้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงของ BiOI_3.....	56
ภาพที่ 21 (a) กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของการย่อยสลาย IC ของ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 (b) ค่า k ของ BiOI	56
ภาพที่ 22 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของ BiOI_3 สำหรับการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้.....	57
ภาพที่ 23 (a) สเปกตรัม XRD และ (b)-(c) ภาพ FE-SEM ของ BiOI_3 ก่อนและหลังการใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงเป็นครั้งที่ 5	57
ภาพที่ 24 ผลกระทบของสารดักจับอนุมูลอิสระชนิดต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้โดย BiOI_3.....	59
ภาพที่ 25 กลไกสำหรับกระบวนการย่อยสลาย IC โดยใช้ BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้	60
ภาพที่ 26 การหา pH_{pzc} ของ BiOI	63
ภาพที่ 27 สเปกตรัม PL ของ BiOI_1-BiOI_5.....	63
ภาพที่ 28 Nyquist plot ของ BiOI_1-BiOI_5 ที่ได้จากการวัด EIS	64
ภาพที่ 29 ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็นได้ด้วยตาของ (a) BiOI (b) BA-70:30 (c) BA-50:50 (d) BA-30:70 และ (e)AgI.....	66
ภาพที่ 30 กราฟ XRD ของตัวอย่างของ BiOI AgI Bi ₂ O ₃ และเฮเทอโรจังก์ชัน Bi ₂ O ₃ /AgI ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนมวลของ BiOI/AgNO ₃ แตกต่างกัน	67
ภาพที่ 31 FE-SEM ของ (a) BiOI (b) BA-70:30 (c) BA-50:50 (d) BA-30:70 (e) AgI และ (f) Bi ₂ O ₃	68
ภาพที่ 32 (a) ภาพ FE-SEM ของ BA-50:50 โดยแสดงการกระจายตัวของธาตุ (b) บิสมัท (สีส้ม) (c) ออกซิเจน (สีน้ำเงิน) (d) ไโอไดติน (สีเขียว) และ (e) เงิน (สีเหลือง).....	69

ภาพที่ 33 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ซึ่ง สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ BiOI:AgNO ₃ ที่แตกต่างกัน.....	71
ภาพที่ 34 แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุโดยใช้เทคนิค UV-Vis DRS (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ BiOI AgI และเฮเทอโรจังก์ชัน Bi ₂ O ₃ /AgI (b) กราฟ Tauc plots ของ เฮเทอโรจังก์ชัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 ที่ใช้ในการประมาณช่องว่างแถบพลังงาน (c) การคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานของ Bi ₂ O ₃ (สารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานอ้อม) และ AgI (สารกึ่ง ตัวนำชนิดแถบพลังงานตรง).....	72
ภาพที่ 35 (a) การสลายตัวของ IC โดยใช้แสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนของ การสลายตัวของ IC ของ BA-50:50 เมื่อเวลาผ่านไป.....	74
ภาพที่ 36 กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของการย่อยสลาย IC ของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA- 30:70 และ AgI.....	74
ภาพที่ 37 (a) การสลายตัวของ MB ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (b) กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของ การย่อยสลาย MB ของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI.....	75
ภาพที่ 38 ผลการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของ BA-50:50 ภายใต้แสงที่มองเห็นได้.....	77
ภาพที่ 39 ผลกระทบของสารดักจับอนุมูลอิสระชนิดต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลาย IC ภายใต้ การฉายแสงที่มองเห็นได้โดย BA-50:50.....	77
ภาพที่ 40 แผนผังแสดงกลไกการย่อยสลาย IC ด้วยแสงโดย Bi ₂ O ₃ /AgI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็น ได้.....	79

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัญหามลพิษทางน้ำจากสารอินทรีย์สังเคราะห์ โดยเฉพาะจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ การพิมพ์ และการย้อมสี เป็นประเด็นที่ได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากน้ำเสียจากกระบวนการเหล่านี้มีความเข้มข้นสูง ย่อยสลายได้ยาก และก่อให้เกิดผลกระทบต่อมนุษย์ สิ่งมีชีวิตในน้ำ และภาคเกษตรกรรม [1-3] แม้จะมีข้อกำหนดทางกฎหมายให้มีการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ แต่ในทางปฏิบัติยังคงพบปัญหาการปล่อยน้ำเสียโดยไม่ผ่านการบำบัดอย่างเหมาะสม [3] เทคนิคต่าง ๆ เช่น การดูดซับ การย่อยสลายทางชีวภาพ การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และการกรองด้วยเมมเบรน ถูกพัฒนาเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยเฉพาะการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) ซึ่งเป็นวิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ก่อให้เกิดผลพลอยได้ที่เป็นอันตราย [4-8]

วัสดุกึ่งตัวนำอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และสังกะสีออกไซด์ (ZnO) ได้รับความสนใจในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาอย่างยาวนาน แต่ด้วยข้อจำกัดด้านช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง จึงตอบสนองได้เฉพาะช่วงแสงยูวี (ultraviolet) ซึ่งมีอยู่เพียง 5% ของแสงแดด [5, 9-11] ส่งผลให้การพัฒนาระงับปฏิกิริยาที่สามารถทำงานได้ในช่วงแสงที่มองเห็นได้ (visible light) ซึ่งมีสัดส่วนสูงถึง 43% ของพลังงานแสงอาทิตย์ ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน

ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำที่ตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้ บิสมัทออกซีไอโอไดต์ (BiOI) ซึ่งเป็นสารในตระกูลบิสมัทออกซีเฮไลต์ (BiOX ; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{หรือ } \text{I}$) มีคุณสมบัติโดดเด่น เช่น ช่องว่างแถบพลังงานแคบ (~1.8 eV) โครงสร้างผลึกแบบเป็นชั้นที่มี [12, 13] อย่างไรก็ตาม BiOI ยังมีข้อจำกัดจากการรวมตัวกันของประจุอย่างรวดเร็วและความไม่เสถียรของโครงสร้างภายใต้สภาวะน้ำที่มีไอออน [14, 15] เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ BiOI ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย งานวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นการควบคุมลักษณะโครงสร้างพื้นผิวระดับนาโน เช่น การสร้างโครงสร้างคล้ายดอกไม้ที่มีพื้นที่ผิวสูง และการปรับพฤติกรรมการแยกประจุด้วยการสร้างเฮเทอโรจังชัน [16-18] อย่างไรก็ตาม วิธีการสังเคราะห์ที่นิยมในอดีต เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอลหรือโซลโวเทอร์มอล แม้จะให้ผลดี แต่ก็มีข้อจำกัดในด้านความปลอดภัย ค่าใช้จ่าย และระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมสาร [19-21]

จากเหตุผลดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ต้องใช้พลังงานสูง และสามารถควบคุมสัดส่วนของ BiOI ได้โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายระหว่างน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอล [14, 22] โดยคาดหวังให้ได้โครงสร้างคล้ายดอกไม้ที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านเร่งปฏิกิริยาแสง

นอกจากนี้ยังได้มีการปรับแต่งเพิ่มเติมด้วยการนำ BiOI ที่เตรียมได้ไปทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อเปลี่ยนเป็นบิสมัทออกไซด์และซิลเวอร์ไอโอไดด์ ซึ่งสามารถสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน (heterojunction) แบบสองเฟสที่มีการถ่ายโอนประจุแบบชั้นบันได (Z-scheme) ซึ่งช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอน-โฮลและเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ เช่น อินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลู ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [23-25] งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายในการออกแบบ BiOI ที่มีโครงสร้างเหมาะสมผ่านกระบวนการที่ง่าย ประหยัดพลังงาน และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในการบำบัดน้ำเสียภายใต้แสงที่มองเห็น

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. เพื่อพัฒนากระบวนการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์ที่อุณหภูมิห้องด้วยวิธีตกตะกอนอย่างง่าย โดยควบคุมอัตราส่วนของน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอล เพื่อให้ได้สัดส่วนวิทยาแบบดอกไม้ที่มีพื้นที่ผิวสูง
2. เพื่อปรับแต่งโครงสร้างของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ โดยยังคงรูปร่างเดิมไว้บางส่วน
3. เพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา พื้นที่ผิว และสมบัติทางแสงของวัสดุที่เตรียมได้ เพื่อเชื่อมโยงกับประสิทธิภาพการแยกประจุไฟฟ้าและการย่อยสลายของสีย้อมอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูภายใต้แสงที่มองเห็นได้

1.3 สมมติฐานของการวิจัย

การควบคุมอัตราส่วนของน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอลในการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์มีผลต่อรูปร่างของผลึกและพื้นที่ผิว ซึ่งมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นอกจากนี้ การปรับแต่งโครงสร้างด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรตสามารถสร้างเฮเทอโรจังก์ชันของบิสมัทออกไซด์และซิลเวอร์ไอโอไดด์ ที่เอื้อต่อการถ่ายโอนประจุแบบ Z-scheme ซึ่งช่วยลดการรวมตัวของอิเล็กตรอน-โฮล และเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้อย่างมีนัยสำคัญ

1.4 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างง่ายที่อุณหภูมิห้อง โดยปรับอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอล เพื่อควบคุมสัดส่วนวิทยาในระดับนาโนเมตรให้ได้ลักษณะคล้ายดอกไม้ จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปปรับแต่งโครงสร้างผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นบิสมัทออกไซด์และซิลเวอร์ไอโอไดต์ ซึ่งมีแนวโน้มในการสร้างเฮเทอโรจังก์ชันชนิด Z-scheme ที่สามารถแยกประจุได้อย่างมีประสิทธิภาพ

วัสดุที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET พันธะเคมีด้วย FT-IR สมบัติการดูดกลืนแสงด้วย UV-Vis และ UV-Vis DRS สมบัติการแยกตัวของประจุด้วย PL รวมถึงสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี จากนั้นทำการประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้การย่อยสลายอินดิโกคาร์มินและเมทิลีนบลูภายใต้แสงที่มองเห็นได้เป็นตัวแทนของมลพิษอินทรีย์ในน้ำ

1.5 ขั้นตอนการวิจัย

1. ศึกษาวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการออกแบบโครงสร้างของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์และการประยุกต์ใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงภายใต้แสงที่มองเห็นได้

2. ออกแบบการทดลองและจัดเตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์และทดสอบสมบัติต่าง ๆ

3. ดำเนินการทดลอง แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนย่อย ดังนี้:

3.1 สังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ด้วยกระบวนการตกตะกอนอย่างง่าย โดยปรับอัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออน:เอทิลีนไกลคอล ได้แก่ 1:0 0.7:0.3 0.5:0.5 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 ตามลำดับ

3.2 ปรับแต่งโครงสร้างของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชันชนิด $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ โดยควบคุมอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง BiOI:AgNO₃ เป็น 1:0 0.7:0.3 0.5:0.5 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI-BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ตามลำดับ

3.3 ทดสอบประสิทธิภาพของวัสดุที่เตรียมได้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ได้แก่ อินดิโกคาร์บีนและเมทิลีนบลู ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

3.4 วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ ได้แก่ โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี พื้นที่ผิวจำเพาะ พันธะเคมี สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้ เครื่องมือและเทคนิคดังนี้:

- การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) และแบบส่องผ่าน (TEM)
- การวิเคราะห์ธาตุด้วยพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS)
- การวิเคราะห์พันธะด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (FTIR)
- การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)
 - การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis) เทคนิค diffuse reflectance spectrophotometer (DRS) และเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (PL)
- การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี (EIS)

4. เผยแพร่ผลงานวิจัยในรูปแบบบทความวิชาการในวารสารระดับนานาชาติจำนวน 2 ฉบับ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

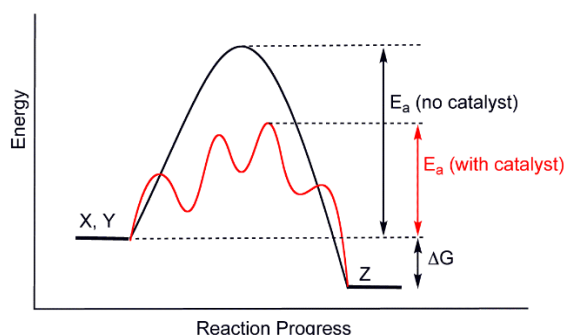
2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process)

2.1.1 หลักการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เส้นทาง (pathway) การเกิดปฏิกิริยาทั่วไป (เส้นสีดำ) สารตั้งต้นจะต้องได้รับพลังงานค่าหนึ่งเพื่อกระตุ้นให้ปฏิกิริยาดำเนินไป พลังงานดังกล่าว เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) เป็นพลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดกลืนพลังงานแสงได้ เพื่อทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเกิดเป็นเส้นทางใหม่ (เส้นสีแดง) ส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วขึ้น โดยกระบวนการดังกล่าวจะไม่ส่งผลต่อปริมาณ และชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น [26] ดังแสดงในภาพที่ 1 [27]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เป็นการเร่งปฏิกิริยาเคมีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้โดยการกระตุ้นด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงสามารถเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีได้ ในทางทฤษฎี กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะต้องมีองค์ประกอบดังนี้ [28]

1. พลังงานแสง ซึ่งมีความมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของสารเร่งปฏิกิริยา
2. สารเร่งปฏิกิริยา
3. เฟสของเหลว (liquid phase) หรือน้ำ
4. ออกซิเจน (oxygen) หรือ อนุมูลอิสระ (oxidants) อื่นๆ



ภาพที่ 1 เส้นทางของการเกิดปฏิกิริยาทั่วไป (เส้นสีดำ) และการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นสีแดง)

โดยทั่วไป ชนิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยา สามารถแบ่งได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

1. สารเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4 Dinitrofluorene โดยใช้ UV/H₂O₂ เป็นต้น

2. สารเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂ เป็นต้น

2.1.2 พลังงานแสง (light energy)

พลังงานแสงที่เรารู้จักกันดีคือ พลังงานแสงจากดวงอาทิตย์ (solar energy) โดยแสงอาทิตย์ที่ส่องลงมายังโลกนั้นจะประกอบไปด้วยแสงยูวี และแสงที่มองเห็นได้ ซึ่งจะมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 200 – 400 และ 380 – 750 นาโนเมตร (nm) ตามลำดับ [28]

แสงยูวีสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ดังนี้

1. คลื่นยาว (long wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 320 – 400 nm
2. คลื่นกลาง (middle wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 280 – 320 nm
3. คลื่นสั้น (short wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 200 – 280 nm

สเปกตรัมของพลังงานแสงอาทิตย์ที่ส่องลงมายังผิวโลกมีความยาวคลื่นช่วงยูวีประมาณ 5% ในขณะที่ช่วงแสงที่มองเห็นได้มีปริมาณแสงมากถึง 43% [29] ทั้งนี้แสงที่มองเห็นได้ ประกอบด้วยแสงสีต่าง ๆ ได้แก่ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสดและแดง หรือสีรุ้งที่เราเห็นแสงสีต่าง ๆ [30] แสงที่เปล่งออกมาจากหลอดฟลูออเรสเซนต์หรือหลอดไส้ที่เราใช้ในชีวิตประจำวันต่างพบแสงในช่วงที่มองเห็นได้เช่นกัน

2.1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (types of catalysts)

แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. โลหะทรานซิชัน (transition Metal) เช่น ทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล
2. สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น TiO₂ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ZnO

องค์ประกอบของโลหะทรานซิชันและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ในตัวนำแถบทั้งสองจะติดกัน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อิสระ ตัวนำจึงเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดี ต่างจากฉนวนซึ่งเป็นวัสดุที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap, E_g) ที่กว้างมากถึง 6 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังระดับแถบนำไฟฟ้าได้ ในขณะที่สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่มีช่องว่างแถบพลังงานไม่แคบหรือกว้างเกินไป (น้อยกว่าหรือเท่ากับ 6 eV) อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์สามารถเคลื่อนที่ไปยังระดับแถบนำไฟฟ้าได้ [31] โดยการกระตุ้นด้วยพลังงานแสงหรือพลังงานความร้อน เป็นต้น

ช่องว่างแถบพลังงานในวัสดุกึ่งตัวนำแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct energy band gap) และช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม (indirect energy band gap) โดยจะมีความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับเวกเตอร์คลื่นของอิเล็กตรอน (electron wave vector, k) หรือเรียกอีกอย่างว่า ไดอะแกรม E-k ($E-k$ diagram) ชนิดของช่องว่างแถบพลังงานแบ่งตามการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม (momentum) ในกรณีวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะเคลื่อนที่จากตำแหน่งสูงสุดของระดับพลังงานแถบวาเลนซ์ ไปยังตำแหน่งต่ำสุดของระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้า โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม ขณะที่วัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม

การนำสารกึ่งตัวนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบต่างสถานะสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ [32] ดังนี้

1. สารแขวนลอย (slurry) เป็นการนำสารกึ่งตัวนำมาผสมกับสารละลายอินทรีย์ โดยสารกึ่งตัวนำจะแขวนลอยอยู่ในสารละลาย แม้จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีแต่จะประสบปัญหาในการแยกสารกึ่งตัวนำออกจากน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้ว ในปัจจุบันยังไม่มีวิธีที่จะแยกสารกึ่งตัวนำแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้

2. สารเคลือบผิว (immobilize) เป็นการนำสารกึ่งตัวนำไปเคลือบบนตัวกลาง (Media) หรือที่ผิวของถังปฏิกิริยา การเคลือบผิวแบบนี้จะสะดวกในการแยกสารออกจากน้ำที่บำบัดแล้ว แต่พบว่าจะให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าสารแขวนลอยภายใต้สภาวะเดียวกันอย่างเห็นได้ชัด

2.1.4 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic reaction mechanism)

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นได้เมื่อได้รับแสงหรือพลังงานโฟตอนที่มากพอ โดยจะเรียกพลังงานนี้ว่า พลังงานกระตุ้น [33] สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

โดย E คือ พลังงานโฟตอน, จูล (J)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} , จูล-วินาที (J*s)

ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์หรือวินาที⁻¹ (Hz หรือ s⁻¹)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง, (nm)

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 , เมตร/วินาที (m/s)

กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน [34] คือ

1. กระบวนการดูดซับ (adsorption process)

การดูดซับเป็นการยึดเกาะของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลจากแก๊ส ของเหลว หรือของแข็ง ที่ละลายอยู่บนพื้นผิวโดยการสร้างฟิล์มของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) บนพื้นผิวของตัวดูดซับ (adsorbent) การเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นจากแรงทางกายภาพ (physisorption) หรือพันธะเคมี (chemisorption) หรือทั้งสองอย่างรวมกัน

2. การฉายแสง (photocatalytic oxidation process)

เมื่อวัสดุกึ่งตัวนำดูดกลืนพลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงาน จะเกิดการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในระดับพลังงานแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าทำให้เกิดโฮล (hole, h^+) ที่ระดับพลังงานแถบวาเลนซ์ ส่วนที่ระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าจะเกิดอิเล็กตรอนอิสระ (e^-) เรียกปรากฏการณ์การเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลว่า electron-hole pairs โดยโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) กับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\bullet\text{OH}$) ส่วนอิเล็กตรอนอิสระจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) กับออกซิเจนในน้ำเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (O_2^-) ซึ่ง O_2^- สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ตามลำดับ O_2^- และ $\bullet\text{OH}$ ที่เกิดขึ้นต่างเป็นสารที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active species) สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการที่ 2-10 [35-37]



การเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลในสารละลายขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอน โหล์ และเรดิคอลต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาการเกิดเรดิคอลต่าง ๆ [38, 39] แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเรดิคอลต่าง ๆ

เรดิคอล	ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (V)
$e_{\text{CB}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	$E^0 = - 0.33$
$\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ + 2e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$E^0 = + 0.68$
$\text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH} + e^-$	$E^0 = + 2.80$

อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนในระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าสามารถเคลื่อนที่กลับไปยังระดับพลังงานแถบวาเลนซ์ได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงแยบลง เรียกกระบวนการนี้ว่าการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ (recombination) ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบจะมีอัตราการรวมกันใหม่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง [31, 40]

2.1.5 การเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 (first order reaction) [41]

การเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 11

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \frac{k_{TC}C_t}{1 + k_{TC}C_0} \quad (11)$$

โดย K = ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ($L \text{ mg}^{-1}$)

k_{TC} = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

C_0 = ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ผ่านการดูดซับ (mol L^{-1})

C_t = ค่าความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของสารละลายภายใต้การฉายแสง (mol L^{-1})

ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ใช้มีค่าน้อยมาก ($<10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) จากสมการที่ 11 จะสามารถลดรูปเหลืออยู่ในเทอมดังสมการที่ 12

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (12)$$

โดย k = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) (min^{-1})

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมที่คำนวณได้จากสมการข้างต้น สามารถนำมาหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (13)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.639}{k} \quad (14)$$

2.1.6 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [42]

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ค่า pH ความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ปริมาณออกซิเจนที่ละลาย และความเข้มของแสง

1. ค่าพีเอช (pH)

ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นอยู่กับค่า pH ในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่า pH มีผลต่อความสามารถในการเกาะของสารประกอบ

อินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากประจุไฟฟ้าที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่อค่า pH สูงหรือต่ำ โดยเป็นบวกที่ค่า pH ต่ำ และเป็นลบเมื่อค่า pH สูงขึ้น

2. ความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst dosage)

สารเร่งปฏิกิริยาในสารละลายจะทำหน้าที่ได้ดีเมื่อมีปริมาณที่เหมาะสม ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงลดลง เนื่องจากอนุภาคของสารเร่งปฏิกิริยาจะไปขัดขวางแสงที่ส่องไปยังสารละลาย ทำให้ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงลดลง

3. อุณหภูมิ (temperature)

ทางจลนศาสตร์ อุณหภูมิถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิดังสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังสมการที่ 15

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (15)$$

โดย k = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (min^{-1})

A = แฟคเตอร์ความถี่ (frequency factor) (min^{-1})

E_a = พลังงานกระตุ้น (activation energy) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) ($8.3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) (K)

โดยสามารถหาพลังงานกระตุ้นได้จากความชันของกราฟที่เขียนระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับส่วนกลับของค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังสมการที่ 16

$$\ln k = (- E_a / RT) + \ln A \quad (16)$$

โดยอัตราของการเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ e_{CB}^- และ h_{VB}^+ กับสารปนเปื้อนในสารละลายมีค่ามากกว่าอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e_{CB}^- และ h_{VB}^+ ความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และการลดลงของพลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา

4. ปริมาณออกซิเจนที่ละลาย (dissolved oxygen)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในสารละลายเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยา เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ยึดจับ e_{CB}^- ที่แถบนำไฟฟ้าทำให้เกิด $O_2^{\cdot-}$ และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) ต่อไปได้เป็น H_2O_2 ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวยึดเวลาการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ e_{CB}^- และ h_{VB}^+ นอกจากนี้ออกซิเจนยังทำให้เกิด $\cdot OH$ ด้วย

5. ความเข้มของแสง (light intensity)

เนื่องจากความเข้มของแสง (พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาหรืออนุภาคแสง 1 โฟตอน ที่มีความถี่ ν มีพลังงาน $E = h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม) ขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบนหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น E_r ดังนั้น

$$\text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบ} = \text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบ}$$

$$\text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน} = E_r / h\nu$$

$$\text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบต่อ 1 วินาที} = \text{ความเข้มแสง } h\nu$$

ในกรณีที่จะกระตุ้น BiOI ให้เกิด e_{CB}^- และ h_{VB}^+ ต้องใช้ความยาวคลื่นประมาณ 653 nm หรือพลังงานอย่างน้อย 1.9 eV ผลของความเข้มแสงจึงมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ที่ระดับความเข้มแสงต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง ที่ระดับความเข้มแสงปานกลางอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสง และที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มแสง

2.1.7 วิธีปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

วิธีสังเคราะห์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไป มี 4 วิธี ได้แก่ การเจือด้วยโลหะหรือโลหะชนิดอื่น การทำคอมโพสิต การสร้างความบกพร่อง และการสร้างโครงสร้างแบบ Z-scheme

1. การเจือด้วยโลหะหรือโลหะชนิดอื่น ๆ

การเจือด้วยโลหะหรือโลหะจะมีผลทำให้โครงสร้างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป โดยโลหะหรือโลหะที่เจือเข้าไป (dopant) จะทำให้เกิดระดับพลังงานของสารเจือ

ชั้นระหว่างระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา หากสารเจือมีความเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาจะทำให้ช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแคบลง ความสามารถในการดูดกลืนแสงจึงเพิ่ม ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงอาจสูงขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม ผลของการเจือยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเจือและลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย หากทำการเจือในปริมาณที่ไม่เหมาะสม จะส่งผลให้เกิดศูนย์กลางการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ (e^-h^+ recombination center) ทำให้อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ เพิ่มขึ้นและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแยลง อีกทั้งการเจือด้วยธาตุอื่นมักทำให้เกิดจุดบกพร่องภายในและบนพื้นผิววัสดุ (bulk and surface defects) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจุดบกพร่องเหล่านี้สามารถดักจับ e^- หรือ h^+ (e^-/h^+ trapping) ทำให้ไม่สามารถนำ e^- และ h^+ ไปใช้ในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงได้ [40, 43, 44]

2. การทำคอมโพสิต

การทำคอมโพสิตหรือเฮเทอโรจังก์ชันขึ้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาสองตัวหรือมากกว่านั้น โดยรอยต่อสามารถแบ่งเป็น 3 ประเภท ขึ้นอยู่กับตำแหน่งระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาคอมโพสิตกัน [45] ดังภาพที่ 2-4

2.1 รอยต่อประเภท 1 (type-I heterojunction)

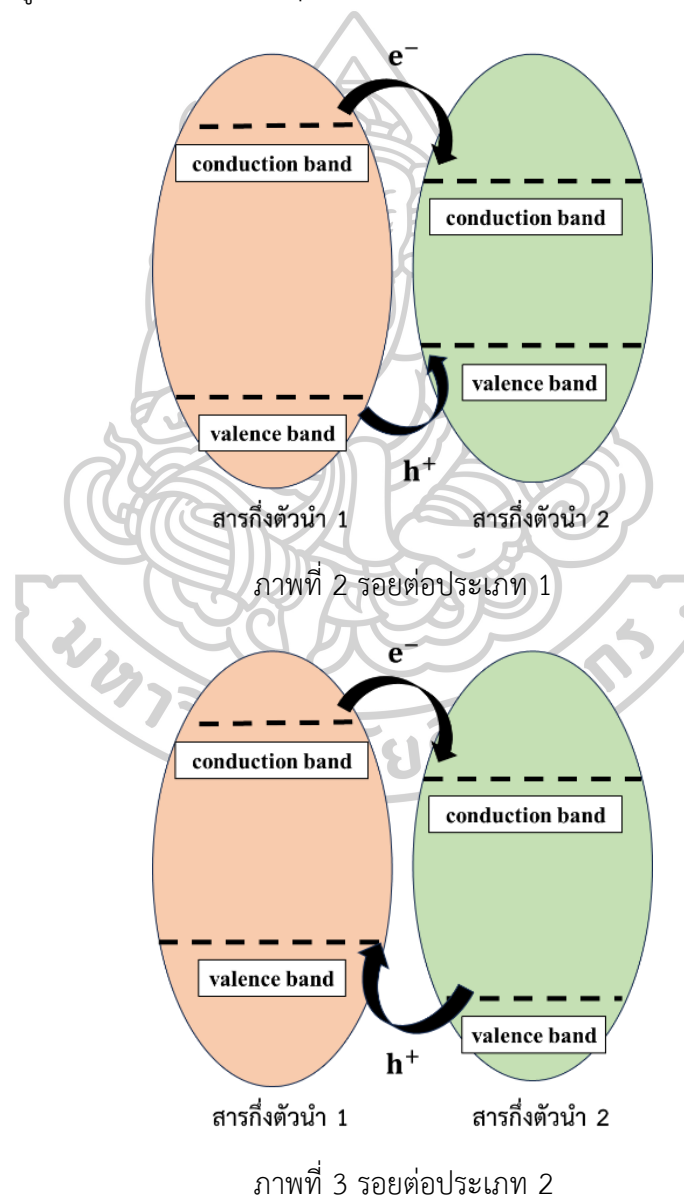
ภาพที่ 2 แสดงรอยต่อประเภท 1 ระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่องว่าง แถบพลังงานที่แคบที่สุด ส่งผลให้โอกาสการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ สูงมากขึ้น ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแยลง

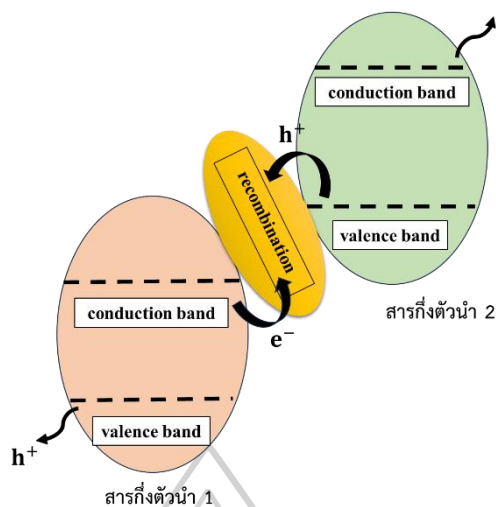
2.2 รอยต่อประเภท 2 (type-II heterojunction)

ภาพที่ 3 แสดงรอยต่อประเภท 2 จะเห็นว่า ระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีตำแหน่งเหมาะสมกัน ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง ในขณะที่โฮลก็สามารถเคลื่อนที่ไปในทางตรงข้ามกับอิเล็กตรอนได้ การถ่ายโอนประจุในลักษณะนี้ส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลแยกออกจากกันได้ดีขึ้น และลดโอกาสของการรวมกันใหม่ระหว่าง e^- และ h^+ อย่างมีประสิทธิภาพ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงดีขึ้น

2.3 รอยต่อประเภท 3 (type-III heterojunction)

ภาพที่ 4 แสดงรอยต่อประเภท 3 จะเห็นว่า ระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวแยกจากกันอย่างชัดเจน ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้ รอยต่อประเภท 3 จึงไม่สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ จึงจำเป็นต้องอาศัยตัวกลางซึ่งทำหน้าที่รับและส่งอิเล็กตรอนระหว่างวัสดุทั้งตัวนำทั้งสอง ตัวกลางที่นำมาใช้เป็นที่ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ แต่ต้องมีคุณสมบัติเป็นคูรีดอกซ์กัน (redox couple) เช่น IO_3^-/I^- และ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ เป็นต้น





ภาพที่ 4 รอยต่อประเภท 3

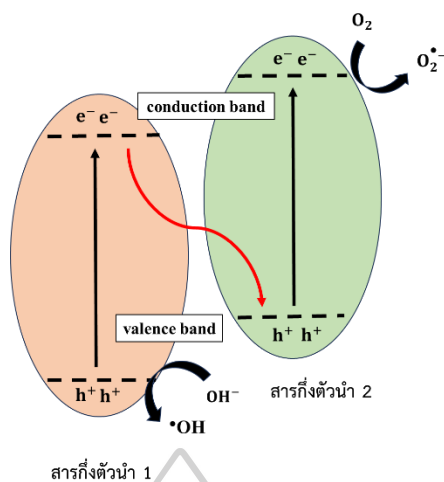
3. การสร้างความบกพร่องในโครงสร้าง

ความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น สมบัติการนำไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสง เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิด และความเข้มข้นของความบกพร่องที่เกิดขึ้น ดังนั้น จึงมีหลายงานวิจัยที่มุ่งเน้นปรับปรุงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยผลของความบกพร่องที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ [46]

4. การสร้างโครงสร้างแบบ Z-scheme [47, 48]

เฮเทอโรจังก์ชันแบบ Z-scheme เป็นกลไกการถ่ายเทพาหะประจุในระบบเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ได้รับการพัฒนาโดยเลียนแบบกระบวนการสังเคราะห์แสงตามธรรมชาติของพืช ซึ่งมีการจัดเรียงแถบพลังงานในลักษณะลำดับขั้น (staggered band alignment) แต่มีทิศทางการถ่ายเทประจุที่แตกต่างจากเฮเทอโรจังก์ชันแบบรอยต่อประเภท 2 โดยมีเป้าหมายหลักเพื่อรักษาความสามารถในการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันที่รุนแรงของพาหะประจุไฟฟ้าในวัสดุแต่ละชนิด พร้อมกับลดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล

Z-scheme ประกอบด้วยวัสดุกึ่งตัวนำสองชนิด ซึ่งมีตำแหน่งของแถบนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์ที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยทั่วไป วัสดุนิตที่ 1 จะมีแถบวาเลนซ์ที่เป็นลบมาก และวัสดุนิตที่ 2 จะมีแถบนำไฟฟ้าที่เป็นลบมาก เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสง ทั้งสองวัสดุจะเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้า โดยสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้นในแต่ละวัสดุ



ภาพที่ 5 โครงสร้างแบบ Z-scheme

ในกลไกแบบ Z-scheme อิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของวัสดุชนิดที่มีพลังงานต่ำกว่าจะถ่ายเทไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์ของวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่มีพลังงานสูงกว่า แล้วเกิดการรวมตัวกัน ทำให้พาหะประจุที่เหลืออยู่ คืออิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง (ในแถบนำไฟฟ้าของวัสดุชนิดที่ 2) และโฮลที่มีพลังงานสูง (ในแถบวาเลนซ์ของวัสดุชนิดที่ 1) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่สูญเสียพลังงานศักย์ไฟฟ้าไปกับการถ่ายเทข้ามแถบแบบเฮเทอโรจังก์ชันแบบรอยต่อประเภท 2 ดังแสดงในภาพที่ 5

ระบบ Z-scheme สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่

1. traditional Z-scheme - ใช้ตัวกลางอิเล็กตรอน (เช่น I_2/IO_3^-) สำหรับการถ่ายโอนประจุ
2. all-solid-state Z-scheme - ใช้ตัวกลางของแข็ง เช่น โลหะนาโน (Au, Ag)
3. direct Z-scheme - ถ่ายเทพาหะประจุโดยตรงผ่านรอยต่อระหว่างวัสดุโดยไม่ต้องอาศัยตัวกลาง

2.2 บิสมัทออกซีไอโอไดด์ (Bismuth oxyiodide)

บิสมัทออกซีไอโอไดด์ เป็นวัสดุประเภทใหม่ que แสดงคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ทั้งนี้ BiOI เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดี ในปัจจุบันจึงมีการศึกษาและพัฒนาเกี่ยวกับการออกแบบและปรับแต่งเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้ดียิ่งขึ้น

บิสมัทออกซีไอโอไดด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยบิสมัท ไอโอไดน และออกซิเจน สูตรเคมีคือ BiOI มีลักษณะเป็นผงสีแดงอิฐหรือส้ม เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type

semiconductor) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) [49] โดยอะตอมของ O อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอล (octahedral hole) และอะตอมของ Bi กับ I อยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) [50]

ตารางที่ 2 คุณสมบัติทางกายภาพของ BiOI

คุณสมบัติทางกายภาพ	
• มวลโมเลกุล (g/mol)	351.88
• ความหนาแน่น (g/cm ³)	7.92
• จุดเดือด (°C)	300 °C
• การละลาย	ไม่ละลายในน้ำและเอทานอล

2.3 บิสมัทออกไซด์ (Bismuth oxide)

บิสมัทออกไซด์มีสูตรโมเลกุล คือ Bi₂O₃ เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีโครงสร้างผลึกบริสุทธิ์ 3 รูปแบบ ได้แก่ α - phase (เสถียรที่สุด ณ อุณหภูมิห้อง), β - phase และ δ - phase มีช่องว่างแถบพลังงาน ~ 2.5-2.9 eV Bi₂O₃ มีค่าดัชนีการหักเหของแสงและความเป็นฉนวนสูง [51, 52]

ตารางที่ 3 คุณสมบัติทางกายภาพของ Bi₂O₃

คุณสมบัติทางกายภาพ	
• มวลโมเลกุล (g/mol)	465.96
• ความหนาแน่น (g/cm ³)	8.9
• จุดหลอมเหลว (°C)	~ 824
• จุดเดือด (°C)	~ 1890
• การละลาย	ไม่ละลายในน้ำแต่ละลายในกรด

2.4 ซิลเวอร์ไอโอไดด์ (Silver iodide)

ซิลเวอร์ไอโอไดด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยอะตอมของเงินและอะตอมของไอโอดีน มีสูตรโมเลกุลคือ AgI ลักษณะเป็นผลึกที่มีความไวต่อแสง หากได้รับแสงเป็นเวลานานจะค่อย ๆ มีดลงและกลายเป็นสีเงินเมทัลลิก [53] AgI มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ประมาณ 2.8-2.9 eV ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึก [54-57]

- β -AgI (hexagonal, wurtzite structure): ~ 2.8 อิเล็กตรอนโวลต์
- γ -AgI (cubic, zincblende structure): ~ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์
- α -AgI (body-centered cubic, high-temperature phase): เป็นตัวนำไอออนเงินที่ดีและมีช่องว่างแถบพลังงานที่ไม่คงที่

ตารางที่ 4 คุณสมบัติทางกายภาพของ AgI

คุณสมบัติทางกายภาพ	
• มวลโมเลกุล (g/mol)	234.77
• จุดเดือด (°C)	1506
• จุดหลอมเหลว (°C)	558
• ความหนาแน่น (g/cm ³)	5.68 ที่ 20 °C
• การละลาย	ไม่ละลายน้ำ

2.5 การตกตะกอนอย่างง่าย (simple precipitation)

การละลาย (dissolution) และการตกตะกอน (precipitation) เป็นกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารในรูปแบบต่าง ๆ และมักเกิดควบคู่กันไป การละลายคือกระบวนการที่ตัวถูกละลาย เช่น เกลือหรือน้ำตาล ถูกทำให้กระจายตัวในตัวทำละลาย เช่น น้ำ จนกระทั่งสารเหล่านั้นหายไปและกลายเป็นส่วนหนึ่งของสารละลาย การละลายนี้มักเกิดขึ้นเมื่อสารที่ละลายนั้นมีความเข้ากันได้กับตัวทำละลาย เช่น น้ำที่สามารถละลายเกลือได้อย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดน้ำเกลือที่เป็นสารละลายอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกัน การตกตะกอนคือกระบวนการที่สาร

ที่เคยละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกมาเป็นของแข็งอีกครั้ง ซึ่งมักเกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไข เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น หรือความดัน [58] ในงานวิจัยนี้จะทำให้สารละลายตกตะกอนด้วยปฏิกิริยาทางเคมี โดยตะกอนของแข็ง(สารหลังเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ)จะตกลงไปด้านล่างของสารละลาย จากนั้นกรองเพื่อแยกตะกอนออกมา

การเตรียมสารในระดับนาโนเป็นเป้าหมายสำคัญอย่างหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง อนุภาคขนาดใหญ่จะใช้เวลาในการสลายสิ่งปนเปื้อนมาก ดังนั้นการสังเคราะห์สารอนุภาคนาโนจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการย่อยสลายที่ใช้เวลาน้อย วิธีสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนอย่างง่ายสามารถเตรียมสารให้มีขนาดเล็ก โดยหลีกเลี่ยงการให้ความร้อนและระยะเวลาการเตรียมที่ยาวนาน เส้นทางการก่อตัวของ BiOI สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (17)–(20) [59]



2.6 การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นกระบวนการทางเคมีที่ไอออนในสารละลายถูกแทนที่ด้วยไอออนที่มีประจุเดียวกันจากวัสดุแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger) กระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาพแวดล้อมทางธรรมชาติ เช่น การดูดซับไอออนของดินเหนียว หรือในการใช้งานทางอุตสาหกรรม เช่น การบำบัดน้ำและการแยกสารในกระบวนการทางเคมี [60] กระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของวัสดุแลกเปลี่ยนไอออน ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน อัตราส่วนความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย อุณหภูมิ และค่า pH ของระบบ โดยทั่วไป วัสดุแลกเปลี่ยนไอออนอาจอยู่ในรูปของแข็งที่มีรูพรุนและสามารถกักเก็บไอออนในโครงสร้างของมันได้ [61]

2.7 สีย้อม (dye)

สีย้อม คือ สีชนิดหนึ่งที่ใช้ในการย้อมเส้นใยของผ้า อาจจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ได้ มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงละเอียด สีย้อมบางชนิดละลายน้ำได้ บางชนิดจะไม่สามารถละลายน้ำแต่

จะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เมื่อนำสีย้อมไปใช้ในกระบวนการย้อมจะทำให้โมเลกุลของสีย้อมซึมผ่านเข้าไปในโมเลกุลของเส้นใยโดยจะทำลายโครงสร้างผลึกของวัตถุนั้นชั่วคราว ซึ่งอาจเกิดพันธะไอออนิก (ionic bond) หรือพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) กับวัตถุที่ต้องการย้อมโดยตรง สีที่เห็นจากสีย้อมนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนในพันธะคู่ซึ่งอยู่ในโมเลกุลของสีย้อมมีความสามารถดูดกลืนพลังงานในช่วงสเปกตรัมที่ต่างกัน สีย้อมที่มีโครงสร้างทางโมเลกุลต่างกันจะมีความสามารถในการดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นต่างกันไป ซึ่งสายตาสามารถรับภาพได้ จึงทำให้โมเลกุลสีย้อมต่างโทนสีสามารถแสดงสีให้เราเห็น [62]

สีย้อมเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมทางน้ำทำให้แหล่งน้ำธรรมชาติขาดความสวยงามลดอัตราการถ่ายเทของออกซิเจนที่เข้าสู่ผิวหน้าของแหล่งน้ำ และบดบังปริมาณแสงอาทิตย์ที่ตกลงสู่ผิวน้ำ ทำให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ส่งผลให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำลดลง ถ้าไม่มีการบำบัดน้ำเสียที่มีประสิทธิภาพ สัตว์น้ำและพืชน้ำอาจตายเนื่องจากขาดออกซิเจน กระบวนการบำบัดน้ำเสียที่ใช้ในประเทศไทย นิยมใช้วิธีบำบัดด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง การใช้สารเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนให้กลายเป็นสารที่ไม่อันตราย โดยจะมีได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

2.7.1 สีย้อมอินดิโกคาร์มีน (indigo carmine: IC)

อินดิโกคาร์มีนมีสูตรทางเคมีคือ $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ มีมวลโมเลกุล 466.36 g/mol เป็นสีย้อมสังเคราะห์ที่ให้สีคราม จัดอยู่ในประเภทสีย้อมแอซิดที่สามารถละลายน้ำได้ดี เนื่องจากมีหมู่ซัลโฟเนต ($-SO_3Na$) และละลายในแอลกอฮอล์ได้บางส่วน สามารถดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 611 นาโนเมตร [63, 64]

2.7.2 สีย้อมเมทิลีนบลู (methylene blue: MB)

เมทิลีนบลูมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกอะโรมาติก (heterocyclic aromatic) ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $C_{16}H_{18}ClN_3S$ มีมวลโมเลกุล 319.85 g/mol เป็นสีย้อมประเภทดิสเพิร์ส ละลายน้ำได้ดีและละลายได้เล็กน้อยในแอลกอฮอล์ เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม สามารถดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร [65, 66]

2.8 เครื่องมือที่ใช้ในการวัดวิเคราะห์

2.8.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ติดตั้งอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (energy dispersive X-ray spectrometer)

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนาด้วย FE-SEM มีหลักการคือแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะวิ่งผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงาน อิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า [67]

FE-SEM สามารถถ่ายภาพได้โดยใช้พลังงานจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscatter electron) ดังนี้ [68]

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ: เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรของชิ้นงาน และถ่ายเทพลังงานให้อิเล็กตรอนในผิวชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกมา อิเล็กตรอนชนิดนี้ใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ: คืออิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่าง ๆ ที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้น อิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้มและความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ

EDX เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่อาศัยปฏิสัมพันธ์ของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ไปใช้สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบเคมีหรือธาตุของตัวอย่าง โดยมักติดตั้งและทำงานร่วมกับ FE-SEM สามารถวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative analysis) คือการวิเคราะห์ชนิดของธาตุในตัวอย่าง และการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) คือการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ของธาตุว่ามีปริมาณเท่าไร [69]

2.8.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy)

TEM ใช้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง โดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องผ่านตัวอย่างที่ต้องการศึกษา โดยตัวอย่างต้องมีความบางมาก ๆ ให้ภาพ 2 มิติ กำลังขยาย 50-620,000 เท่า มีหลักการสร้างภาพขยายคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์แสง (light microscope) โดยจะมีแหล่งกำเนิดพลังงานที่ใช้ส่องตัวอย่างอยู่ด้านบน ซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนทานัมเฮกซะโบไรด์ (LaB_6) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนจะสูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kV) [70] โดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์ที่เรียกว่าเลนส์รวบรวมรังสี เพื่อปรับลำแสงตามความเหมาะสมกับลักษณะตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านไปยังเลนส์ใกล้วัตถุ และเดินทางต่อไปยังเลนส์กลาง (intermediate lens) ซึ่งทำหน้าที่ขยายภาพ โดยที่เลนส์ฉายภาพ (projector lens) จะทำหน้าที่ขยายภาพขยายสุดท้ายลงบนฉากเรืองแสงหรือบันทึกลงบนฟิล์ม [70, 71]

ข้อมูลที่ได้จาก TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ คือ ภาพขยาย (image) จะให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000-1,000,000 เท่า และรูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ซึ่งจะให้รายละเอียดของโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบผลึกจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน 2 ชนิดตามลักษณะของโครงสร้างผลึก คือ วัสดุแบบผลึกเดี่ยว (single crystalline) และ วัสดุแบบพหุผลึก (polycrystalline) ดังแสดงในภาพที่ 6 [72]



ภาพที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของวัสดุแบบผลึกเดี่ยว (ซ้าย) และพหุผลึก (ขวา)

2.8.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันหรือเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

การวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบด้วยเครื่อง XRD ใช้หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของ

อนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ กล่าวคือ เมื่อยังรังสีเอกซ์ที่มีคลื่นรังสีเดียว (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม, Å) ตกกระทบขึ้นตัวอย่างจะเกิดการสะท้อนออกมา โดยคลื่นนี้จะมีมุมสูง(เกิดการแทรกสอดแบบเสริม) ก็ต่อเมื่อความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (path difference) ของคลื่นที่ถูกสะท้อนจากระนาบใด ๆ กับระยะนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ

จากภาพที่ 7 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

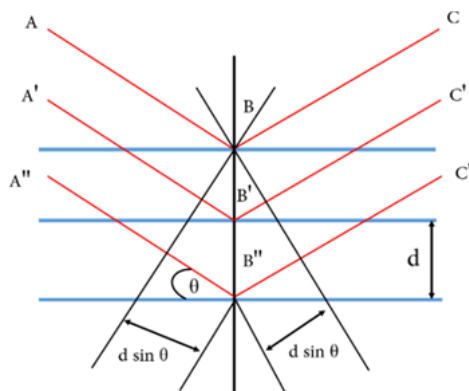
$$2d_{hkl}\sin \theta = n\lambda \quad (21)$$

โดยที่ λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

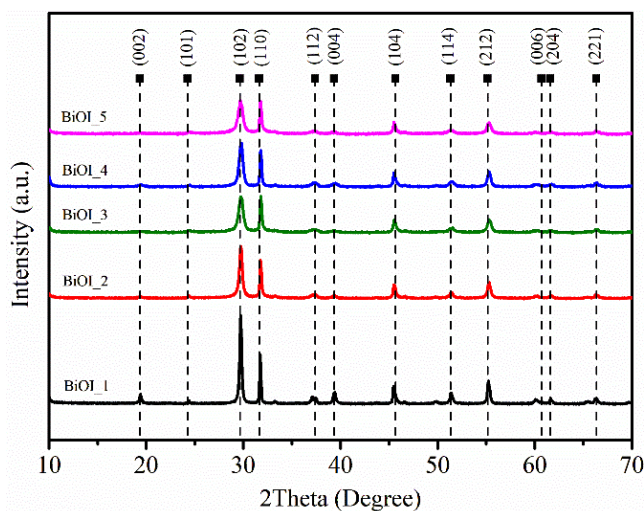
n = ลำดับการสะท้อน

d_{hkl} = ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบ สามารถแยกแยะประเภท ชนิดของวัสดุ และรูปแบบโครงสร้างผลึก สามารถวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกัน แต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint committee on Powder Diffraction Standard) ดังตัวอย่างแสดงในภาพที่ 8 เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไป ขึ้นกับขนาดและประจุของอะตอม ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณ หรือหาองค์ประกอบตัวอย่างที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) ได้ เนื่องจากตัวอย่างกลุ่มนี้จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [73, 74]



ภาพที่ 7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก



ภาพที่ 8 รูปแบบวิเคราะห์ผลโดยเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน

2.8.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นระเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy)

FTIR เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ประเภทสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพื้นระเคมีหรือหมู่ฟังก์ชัน สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ โดยศึกษาการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในช่วงอินฟราเรดย่านกลาง (middle infrared region) ที่ช่วงเลขคลื่น $670\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ โดยโมเลกุลจะถูกกระตุ้นให้มีพลังงานสูงกว่าสภาวะพื้นทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น (vibration) หรือการหมุน (rotation) การดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดของโมเลกุลนั้นมีข้อกำหนดที่สำคัญอยู่ 2 ประการดังนี้

1. โมเลกุลที่กำลังสั่นนั้นต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ภายในโมเลกุลในระหว่างที่โมเลกุลนั้นเกิดการสั่น ดังนั้นโมเลกุลของสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ที่ความหนาแน่นของประจุแตกต่างกันระหว่างสองอะตอมจะให้แถบการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดได้ สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมที่เหมือนกัน จะไม่มีความแตกต่างของความหนาแน่นประจุ การสั่นของโมเลกุลดังกล่าวจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ และไม่มีแถบการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด

2. พลังงานของคลื่นอินฟราเรดที่ให้กับโมเลกุลต้องมีค่าพอดีกับผลต่างของระดับพลังงานของการสั่นที่เกี่ยวข้อง ตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ในโมเลกุลที่มาสร้างพันธะกันไม่ได้ยู่หนึ่งแต่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบต่อเนื่องตลอดเวลา ทั้งนี้เพราะโมเลกุลเกิดการสั่นอันเนื่องจากการยืดและงอของพันธะ ซึ่งพันธะแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนแสงในช่วงความถี่ต่าง ๆ ที่เป็นลักษณะเฉพาะจึงใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างได้

การสั่นที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะของโมเลกุล เรียกว่าการสั่นแบบยืด (stretching or valency vibration) ทำให้พันธะยืดออกหรือหดสั้นลง ซึ่งการสั่นลักษณะนี้มี 2 แบบ คือ แบบสมมาตร (symmetric) และไม่สมมาตร (asymmetric) ส่วนการสั่นที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงมุมพันธะในโมเลกุลเรียกว่าการสั่นแบบงอ (bending) หรือการผิดรูป (deformation) ซึ่งมีด้วยกัน 4 แบบคือ การงอแบบกรรไกรภายในระนาบ (scissoring) การโยกแกว่งภายในระนาบ (rocking) การงอแบบกระดิกออกนอกระนาบ (wagging) และการงอแบบบิดนอกระนาบ (twisting) [75]

หลักการทำงานของเครื่อง FTIR

เครื่อง FTIR มีการวัดการดูดกลืนแสงที่มีความถี่ต่าง ๆ พร้อมกันทั้งหมด โดยลำแสงอินฟราเรด จากแหล่งกำเนิดมีความยาวคลื่น λ จะถูกแยกออกเป็นสองลำแสงด้วยตัวแยกลำแสง (beam splitter) ลำแสง A จะเดินทางในระยะทางที่คงที่ส่วนลำแสง B จะเดินทางในระยะที่เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งขึ้นกับตำแหน่งของกระจก B เมื่อลำแสง A และ B มารวมกันจะเกิดการแทรกสอดขึ้น ถ้าระยะทางที่ลำแสง A และ B เดินทางเท่ากันจะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันทำให้สัญญาณที่วัดได้สูง แต่ถ้ากระจก B เปลี่ยนตำแหน่งไป $\lambda_{1/4}$ จะทำให้ระยะทางลำแสง B คิดเป็น $\lambda_{1/2}$ ของระยะทางลำแสง A ดังนั้นลำแสง A และ B เกิดการแทรกสอดแบบหักล้างกันได้สัญญาณที่ลดลง ในทางปฏิบัติจะเคลื่อนที่กระจก B ด้วยอัตราเร็วคงที่เพื่อให้สัญญาณสม่ำเสมอ สัญญาณนั้นจะถูกประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ โดยใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่าฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม ซึ่งจะคำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่น ออกมาเป็นสเปกตรัม [76]

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) เป็นวิธีการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ใช้การสะท้อนแสงภายในทั้งหมดเพื่อสร้างคลื่นแสงที่สามารถทะลุผ่านตัวอย่างได้ ทำให้ได้ข้อมูลเชิงโมเลกุล เทคนิค ATR มีข้อได้เปรียบ คือ ระยะทางที่แสงอินฟราเรดเดินทางผ่านตัวอย่าง (path length) จะไม่ขึ้นอยู่กับความหนาของตัวอย่าง โดยตรง เนื่องจาก ATR เป็นโหมดที่อาศัยหลักการสะท้อนภายใน (internal reflection) โดยความลึกของการแทรกซึมของพลังงานอินฟราเรดเข้าไปในตัวอย่าง (penetration depth) เป็นปัจจัยหลักที่กำหนดความยาวทางของสัญญาณ กล่าวคือ ตัวอย่างของแข็งที่มีความหนาเพียง 100 ไมโครเมตร (μm) หรือหนาถึง 100 มิลลิเมตร (mm) ก็สามารถให้สเปกตรัมอินฟราเรดที่มีลักษณะใกล้เคียงกันได้ เนื่องจากคลื่นอินฟราเรดตรวจจับเฉพาะบริเวณผิวที่สัมผัสกับผลึก ATR เท่านั้น [77]

2.8.5 เครื่องวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ห้วงค์ประกอบของธาตุที่ระดับพื้นผิวภายนอกของวัสดุที่ระดับความลึกน้อยกว่า 10 nm โดยอาศัยการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างรังสีเอกซ์ที่ทราบพลังงานค่าหนึ่งกับอิเล็กตรอนของธาตุบริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง [78] พลังงานของรังสีเอกซ์ (hu) ที่ใช้จะต้องมีค่าพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy, BE) ของอิเล็กตรอนวงในสุด (core electron) เพื่อให้อิเล็กตรอนวงในสุดสามารถถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากสารตัวอย่างได้ โดยอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ซึ่งอิเล็กตรอนดังกล่าวจะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (kinetic energy, KE) เพื่อหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนดังสมการที่ 22 การวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบของธาตุจะพิจารณาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงในสุดเนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าพลังงานเฉพาะของแต่ละธาตุ ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม และเลขออกซิเดชันของธาตุนั้น ๆ นอกจากนี้ XPS ยังสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาขอบเขตของแถบวาเลนส์ได้โดยพิจารณาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence electrons) [79, 80]

$$KE = hu - BE - \phi \quad (22)$$

โดย KE = พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน
 hu = พลังงานของรังสีเอกซ์ที่ใช้
 BE = พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส
 ϕ = Work function

2.8.6 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller) [81]

BET เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวอย่าง โดยอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของสารตัวอย่างในลักษณะที่เป็นชั้นหลายชั้น (multilayer) ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะเคลือบบนผิวสารในลักษณะที่เป็นชั้นโมเลกุลเดี่ยว และแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวสารในลักษณะที่เป็นชั้นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพันธ์ $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ ที่เรียกว่า สมการของ BET ดังสมการที่ 23

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (23)$$

โดย W = ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์

W_m = ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสาร ความหนา 1 ซม. โมเลกุล

P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท, mmHg)

P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (mmHg)

C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการที่ 23 สามารถวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของสารตัวอย่างได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{W\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]}$ กับ $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน S (slope) และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการที่ 24 และ 25 ตามลำดับ

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (24)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (25)$$

หาค่าหาพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างได้ตามสมการที่ 26 และ 27

$$W_m = \frac{1}{S+i} \quad (26)$$

$$S_t = \frac{W_m \bar{N} A_x}{\bar{M}} \quad (27)$$

โดย S_t = พื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง (ตารางเมตร, m^2)

\bar{N} = เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

A_x = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ

\bar{M} = มวลโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ 28 และ 29 ตามลำดับ

$$V_p = \frac{W_a}{\rho} \quad (28)$$

$$\bar{r}_p = \frac{V_p}{S_t} \quad (29)$$

โดย V_p = ขนาดรูปทรงทั้งหมด

W_a = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

ρ = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

2.8.7 เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) และเทคนิค diffuse reflectance spectrophotometer

UV-Vis เป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วงยูวีและช่วงแสงที่มองเห็นได้ ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm ส่วนใหญ่จะใช้วิเคราะห์สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ

ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis [82]

1. แหล่งกำเนิดแสง

แหล่งกำเนิดแสงในเครื่อง UV-Vis จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องที่ตลอดเวลา และมีความเข้มแสงมากพอ หลอดกำเนิดแสงมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับตัวอย่างที่นำมาวัด เช่น หลอดกำเนิดแสงช่วงยูวีใช้หลอด H_2 and D_2 ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่าน 160-380 nm และช่วงแสงที่มองเห็นได้ใช้หลอด tungsten/halogen ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 nm

2. ส่วนเลือกความยาวคลื่น

เป็นส่วนที่ใช้แยกความยาวคลื่นที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเป็นแสงที่มีหลายความยาวคลื่น (polychromatic wavelength) ให้เป็นแถบแสงในช่วงแคบ ๆ หรือเป็นความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic wavelength) เครื่องมือสมัยก่อนจะใช้ปริซึมหรือฟิลเตอร์สำหรับแยกความยาวคลื่น แต่ปัจจุบันเปลี่ยนมาใช้โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) แบบเกรตติ้ง (grating) สะท้อนแสงซึ่งมีลักษณะเป็นร่องเล็ก ๆ ขนานกันจำนวนมาก แสงจากแหล่งกำเนิดแสงจะตกกระทบลงบน

ผิวหน้าของร่อง แล้วสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ เฉพาะความยาวคลื่นที่เราเลือกเท่านั้นจึงจะผ่านช่องแสงออก (exit slit)

3. ภาชนะที่ใช้บรรจุตัวอย่าง

ภาชนะที่ใส่สารตัวอย่าง (cell sample) บางครั้งอาจเรียกว่า คิวเวท (cuvettes) มีหลายแบบหลายขนาดขึ้นอยู่กับการใช้งาน หลักสำคัญในการเลือกใช้ คือ การวัดในช่วงแสงยูวี จะต้องใช้เซลล์ที่ทำจากควอตซ์ (quartz) เท่านั้น เนื่องจากแก้วสามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ ส่วนเซลล์ที่ทำจากแก้วจะใช้วัดในช่วงแสงที่มองเห็นได้

4. เครื่องตรวจวัด

ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง แม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (silicon diode detector)

โดยหลักการทั่วไปในการทำงานของ UV-Vis จะให้แสงในช่วงความยาวคลื่นที่มีพลังงานเหมาะสมไปยังวัสดุตัวอย่าง ทำให้เกิดการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนภายในอะตอมของสารนั้น ๆ ที่เกิดจากการดูดกลืนแสง ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านั้นไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า แล้วเกิดการคายพลังงานออกมาอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่เหมาะสมในรูปของความยาวคลื่นต่าง ๆ ซึ่งตัวเครื่องจะทำการตรวจวัดช่วงของพลังงานเหล่านั้น เพื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านการสะท้อนและการส่องผ่านจากวัสดุตัวอย่าง แล้วนำมาทำการเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert โดยค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันตรงกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้น เราจึงสามารถนำเทคนิคนี้มาใช้สำหรับการระบุทั้งชนิด และปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในวัสดุตัวอย่างได้ [83]

เทคนิค DRS เป็นเทคนิคสเปกโทรสโกปีที่ใช้ตรวจวัดการสะท้อนแบบกระเจิง (diffuse reflection) จากพื้นผิวของวัสดุที่มีลักษณะทึบแสงหรือไม่สามารถวัดการส่องผ่าน (transmittance) ได้ เช่น ผง ฟิล์มบาง หรือวัสดุพอร์รัสต่าง ๆ เมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดตกกระทบพื้นผิวของแข็งที่ไม่โปร่งแสง (opaque solid) แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับโดยตรง (specular reflection) และอีกส่วนหนึ่งจะถูกกระเจิงออก (diffuse reflection) แสงที่ถูกดูดกลืนและกระเจิงภายในเนื้อวัสดุจะสะท้อนกลับ

ในหลายทิศทาง ซึ่งเป็นจุดเด่นที่ทำให้เราสามารถวัดลักษณะการดูดกลืนของวัสดุได้แม้ไม่มีความโปร่งใส เพื่อให้สามารถรวบรวมแสงที่สะท้อนแบบกระเจิงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทรงกลมรวมแสง (integrating sphere) จึงถูกใช้ในเครื่องมือ DRS ทรงกลมรวมแสงเป็นทรงกลมกลวงที่ด้านในเคลือบด้วยสารสะท้อนแสงสูง (เช่น BaSO₄) เมื่อแสงกระเจิงเข้าสู่ภายในทรงกลมจะสะท้อนหลายครั้งภายในจนกระทั่งถูกรวบรวมและตรวจจับโดยเครื่องตรวจวัด ทำให้สามารถวัดสัญญาณได้อย่างแม่นยำโดยไม่ต้องพึ่งทิศทางของแสง [84, 85]

เทคนิค DRS ใช้ในการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยจะเก็บข้อมูลค่าการดูดกลืนหรือการส่งผ่านของตัวอย่าง จากนั้นนำข้อมูลที่ได้อ่านค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างด้วย Tauc Plot ตามสมการต่อไปนี้

$$(\alpha hu)^{1/n} = A(hu - E_g) \quad (30)$$

โดย α = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)

h = ค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-34} J.s)

u = ความถี่ของแสงที่ตกกระทบ

A = ค่าคงที่ขึ้นกับวัสดุ

n = ตัวแปรที่บ่งบอกลักษณะการเปลี่ยนผ่านพลังงาน

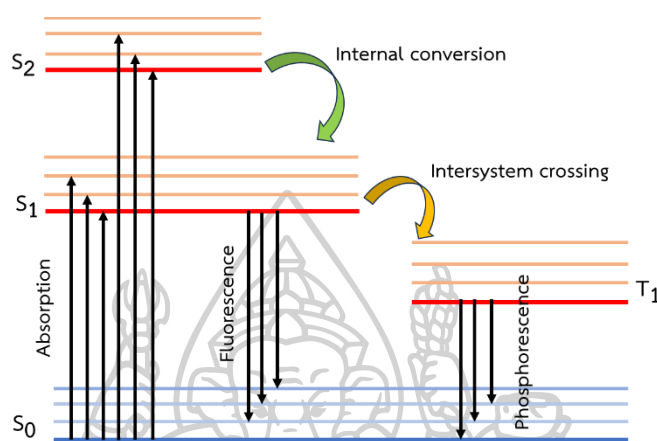
$n = \frac{1}{2}$ คือ วัสดุที่มี direct band gap

$n = 2$ คือ วัสดุที่มี indirect band gap

2.8.8 เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (photoluminescence spectrometer)

เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์คือกระบวนการที่นำไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation-deexcitation process) เป็นเทคนิคที่มีสภาพไวและความแม่นยำสูง สามารถวิเคราะห์สารอินทรีย์และอนินทรีย์ได้ เหมาะสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยอาศัยการเปล่งแสง (luminescence) หลังจากโมเลกุลที่สนใจได้รับพลังงานแสงจากแหล่งกำเนิดแสงมากพอที่จะทำให้โมเลกุลถูกกระตุ้นสู่สภาวะกระตุ้น แล้วคลายพลังงานลงมาสู่สภาวะพื้น จากภาพที่ 9 (ดัดแปลงจาก [86]) กระบวนการกลับมาสู่สภาวะพื้นแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการ ได้แก่ การวาวแสง (fluorescence) และการเรืองแสง (phosphorescence) ความแตกต่างระหว่าง 2 กระบวนการนี้คือ ก่อนโมเลกุลจะกลับสู่สภาวะพื้น หรือจากระดับพลังงาน $S_1 \rightarrow S_0$ การวาวแสงจะมีเพียงการ

เปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก singlet state ไปยัง singlet state ที่มีระดับพลังงานต่ำกว่าเท่านั้น เรียกว่า internal conversion ขณะที่การเรืองแสงมีทั้ง internal conversion และการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก singlet state (S) ไปยัง triplet state (T) เรียกว่า intersystem crossing โมเลกุลที่มีโครงสร้างแตกต่างกันจะมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์การรวมแสงและการเรืองแสงไม่เท่ากัน



ภาพที่ 9 ระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและแผ่รังสี

2.8.9 เครื่องวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี (electrochemical impedance spectroscopy)

เครื่อง EIS หรือวิธีการวัดความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ เป็นวิธีการที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบัน เริ่มแรกจะใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า แต่ต่อมาใช้วิเคราะห์อิเล็กโทรด และรอยต่อของผิวต่าง ๆ โดยทั่วไปการทดลองอิมพีแดนซ์ของระบบไฟฟ้าเคมีจะประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี เครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (potentiostat) หรือเครื่องวัดค่ากระแสไฟฟ้า (galvanostat) และเครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่ (frequency response analyzer, FRA) ทั้งนี้ เครื่องวิเคราะห์การตอบสนองค่าความถี่จะใช้คลื่นรูปไซน์และการวิเคราะห์การตอบสนองของระบบเพื่อระบุอิมพีแดนซ์ของระบบ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบอิมพีแดนซ์ จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 3 หรือ 4 ขั้ว เซลล์พื้นฐานที่สุดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าจำนวน 2 ขั้ว โดยปกติขั้วไฟฟ้าที่วิเคราะห์จะเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) และขั้วไฟฟ้าที่ทำให้วงจรไฟฟ้าครบวงจรเรียกว่าขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) ขั้วไฟฟ้ามักจะจุ่มอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่เป็นของเหลวหรืออาจไม่มีอิเล็กโทรไลต์ก็ได้

หลักการของวิธีการวัดโดยใช้เครื่อง EIS มีหลักการคล้ายกับวิธีวัดค่าอิมพีแดนซ์ทั่วไป ซึ่งจะให้สัญญาณกระตุ้นในรูปฟังก์ชันไซน์ (sinusoidal potential) (สมการที่ 31 และ 32) ที่มีค่าแอมพลิจูดต่ำ และวัดการตอบสนองในรูปของกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าหรือสัญญาณอื่น ๆ ที่สนใจ [87]

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (31)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (32)$$

โดย $V(t)$ = ศักย์ไฟฟ้าที่เวลา t ใด ๆ
 V_0 = แอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้า
 $I(t)$ = กระแสไฟฟ้าที่เวลา t ใด ๆ
 I_0 = แอมพลิจูดของกระแสไฟฟ้า
 ω = ความถี่เชิงมุม
 t = เวลาใด ๆ
 ϕ = ความต่างเฟส (phase shift)

จากกฎของโอห์ม ความต้านทานเชิงซ้อน (Z) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 33

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \exp(i\phi) = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (33)$$

โดย Z_0 = อัตราส่วนของแอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้า

จะเห็นได้ว่าค่า Z จะขึ้นอยู่กับค่าแอมพลิจูดของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า อัตราเร็วเชิงมุม และความต่างเฟส ซึ่งเป็นจำนวนเชิงซ้อน สำหรับค่า Z ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีนั้น เมื่อนำส่วนจริง (real part) มาพล็อตในแกน x และส่วนจินตภาพ (imaginary part) มาพล็อตในแกน y จะได้กราฟที่เรียกว่า Nyquist plot โดยที่แกน y จะเป็นค่าลบและแต่ละจุดของกราฟจะแทนค่า Z ที่ความถี่ต่าง ๆ [88]

2.9 ทบทวนวรรณกรรม

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลากหลายกลุ่ม ในปี 2019 Jianchang Lyu และคณะ [89] สังเคราะห์บิสมัทออกซีโบรไมด์ (BiOBr) ด้วยวิธี solvothermal synthesis เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดเตตราไซคลีน (tetracycline, TC) ซึ่งเป็นยาปฏิชีวนะที่พบว่าเป็นมลพิษในสิ่งแวดล้อม ทำให้เกิดปัญหาการดื้อยาของจุลินทรีย์ BiOBr ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นไมโครสเฟียร์ (microsphere) ที่ประกอบด้วยแผ่นบาง ๆ เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัด TC พบว่าสามารถกำจัดได้ถึง 94.4% ภายใน 120 นาที การ

ดูดซับ TC บน BiOBr เกิดขึ้นผ่าน anion exchange โดยที่ Br^- ถูกแทนที่ด้วย TC และมี O_2^\bullet เป็นอนุมูลอิสระหลักที่ช่วยในการย่อยสลาย TC

ในปี 2022 Mohamed R. Elamin และคณะ [59] เตรียมโครงสร้างแผ่นนาโน BiOI ด้วยเทคนิคโซโนเคมีซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ผลึกที่อาศัยคลื่นเสียงความถี่สูงหรือคลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasonic wave) โครงสร้างแผ่นนาโนมีความหนาตั้งแต่ 27–48 μm เมื่อนำไปทดสอบการสลายสีย้อม IC ความเข้มข้น 20 mg^{-1} ภายใต้แสงที่มองเห็นได้พบว่าสามารถสลายสีย้อม IC ได้ 93% ในเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีค่าคงที่การสลายตัว 0.0183 min^{-1} นอกจากนี้ยังมีการทดลองใช้ซ้ำ 4 รอบ ซึ่งแผ่นนาโน BiOI ยังคงสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ในปี 2023 Ji-wei Zhao และคณะ [3] เลือกใช้ BiOI โดยเตรียมจากวิธีตกตะกอนร่วมโดยปรับค่า pH และสารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังนี้ BiOI-1 (anhydrous ethanol, water, pH 7) BiOI-2 (ethylene glycol, water, 7) และ BiOI-3 (anhydrous ethanol, water, pH 3) เพื่อศึกษาโครงสร้างของ BiOI ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสง พบว่า โครงสร้างที่ได้คือ โครงสร้างคล้ายดอกไม้ ทรงกลม และแผ่นนาโน ตามลำดับ เนื่องจากการตกตะกอนร่วมจะมีการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะ เมื่อตัวทำละลายต่างชนิดกัน ความหนืดที่แตกต่างกันจะส่งผลต่ออัตราการแพร่กระจายของไอออน จึงส่งผลต่อการเติบโตของอนุภาค เมื่อนำไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในสีย้อมโรดามีน บี (rhodamine B, Rh B) ความเข้มข้น 5 mg/L ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ พบว่าค่าคงที่การสลายตัวของ BiOI-1 BiOI-2 BiOI-3 คือ 0.00842, 0.02403 และ 0.00575 min^{-1} ตามลำดับ

แม้ว่าในบรรดาสารเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิด การเร่งปฏิกิริยาของ BiOI จะมีประสิทธิภาพที่น่าสนใจและสามารถเกิดปฏิกิริยาภายใต้แสงที่มองเห็นได้ แต่เมื่อศึกษาจะพบการรวมตัวของอิเล็กตรอน-โฮลที่ค่อนข้างเร็ว จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาอาจยังไม่ดีเท่าที่ควร ดังนั้นจึงมีการพัฒนาให้เหมาะสมกับการใช้งานจริง โดยศึกษาการปรับแต่ง BiOI เพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาให้ดียิ่งขึ้น

ในปี 2010 Hefeng Cheng และคณะ [90] สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงแบบเฮเทอโรจังก์ชัน AgI/BiOI โดยใช้กระบวนการ one-step low-temperature chemical bath method ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงในการย่อยสลายเมทิล ออเรนจ์ (methyl orange, MO) และฟีนอล (Phenol) พบว่า AgI/BiOI มีความเป็นผลึกสูงและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเดี่ยว (AgI หรือ BiOI) การรวมตัวของ AgI กับ BiOI ช่วยลดอัตราการรวมตัวของอิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งสะท้อน

ให้เห็นจากความเข้มการเรืองแสง (photoluminescence) ที่ลดลง อัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดของ AgI ใน BiOI คืออัตราส่วนโดยมวล 20% ซึ่งให้ผลการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด AgI/BiOI มีความเสถียรสูง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยมี h^+ เป็นตัวออกซิไดซ์หลักในการย่อยสลายสารอินทรีย์

ในปี 2015 Yunfang Chen และคณะ [91] ปรับปรุงโครงสร้าง BiOI ด้วย AgI/Ag ใช้วิธี cation-exchange method เพื่อทดสอบการสลายตัวของ Rh B และบิสฟีนอล เอ (Bisphenol A, BPA) เมื่อมีการปรับโครงสร้างพบว่าขนาดเกรนของ BiOI ลดลง และเกิด AgI บนพื้นผิวโดยมีการกระจายตัวสูง การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วย BET พบว่า Ag/AgI/BiOI มีพื้นที่ผิวสูงถึง $39.58 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมากกว่า BiOI เกือบ 4 เท่า ค่าพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับและเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่การทดสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) พบว่าเซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ของ Ag ช่วยเพิ่มการแยกตัวของอิเล็กตรอน-โฮลส่งผลให้ Ag/AgI/BiOI สามารถสลาย Rh B ได้มากกว่า 90% ภายใน 120 นาที

ในปี 2017 Xiao-Ju Wen และคณะ [92] พัฒนา SnO_2/BiOI n-p เฮเทอโรจังก์ชันเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพื่อใช้กำจัดสารมลพิษทางน้ำ เช่น ออกซีเตตราไซคลิน ไฮโดรคลอไรด์ (Oxytetracycline hydrochloride, OTTCH) และ MO ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ สาร SnO_2/BiOI มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย OTTCH และ MO มากกว่า BiOI หรือ SnO_2 เพียงลำพัง อัตราเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นประมาณ 3.2 เท่า เมื่อเทียบกับ BiOI เมื่อใช้เทคนิค PL, EIS และ transient photocurrent สามารถยืนยันได้ว่าการลดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮล ทั้งนี้ SnO_2/BiOI ยังคงมีประสิทธิภาพสูงแม้ผ่านการใช้งานซ้ำ 4 รอบ โดยมีประสิทธิภาพการทำงานลดลงเพียง 8.16%

ในปี 2019 Qishe Yan และคณะ [24] พัฒนาสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ประกอบด้วย Ag-AgI/BiOI- Bi_2O_3 (เรียกอย่อว่า AABB) โดยใช้แนวคิด Z-scheme multi-heterojunction เพื่อช่วยเรื่องประสิทธิภาพการแยกประจุและการย่อยสลาย MO ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ AABB ถูกเตรียมด้วยวิธี solvothermal โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Ag^+ ต่อ Bi^+ ที่แตกต่างกัน (20%, 30%, 40%, และ 50%) พบว่า 30%AABB มีประสิทธิภาพสูงสุดในการย่อยสลาย MO ได้ 95% ภายใน 60 นาที มีอัตราการย่อยสลายคงที่คือ 0.028 min^{-1} ดีกว่า BiOI เกือบ 3 เท่า และสามารถใช้ซ้ำได้ถึง 5 รอบ (เสื่อมประสิทธิภาพเล็กน้อยหลังการใช้ซ้ำ) แสดงให้เห็นถึงอัตราการแยกประจุ (charge separation) ที่ดีจากการมีโครงสร้าง Z-scheme แบบหลายชั้น

ในปี 2020 Mehdi Mousavi-Kamazani และคณะ [93] พัฒนา $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อใช้ในการย่อยสลายสารประกอบกำมะถัน (desulfurization) โดยเตรียมด้วยวิธี glycothermal พบว่า $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ สามารถย่อยสลายกำมะถันได้ถึง 93% ภายใน 2 ชั่วโมง การทดสอบอนุมูลอิสระยืนยันว่า $\text{O}_2^{\bullet-}$ และ h^+ เป็นชนิดที่ออกฤทธิ์หลัก โดยพบว่าระบบ Z-scheme ของเฮเทอโรจังก์ชัน มีบทบาทสำคัญต่อการแยกประจุและส่งเสริมประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

ในปี 2023 Chengxu Lai และคณะ [94] สร้างโครงสร้างเฮเทอโรจังก์ชันด้วยบิสมัทซัลไฟด์ (Bismuth(III) sulfide, Bi_2S_3) ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานแคบ (~ 1.3 eV) สามารถช่วยแก้ปัญหาของ BiOI ที่มีข้อจำกัดเรื่องการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล การเติม Bi_2S_3 ทำให้วัสดุมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ค่าช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOI}$ อยู่ที่ 1.29-1.38 eV ซึ่งแคบลงเมื่อเทียบกับ BiOI ทั้งนี้ $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiOI}$ 15 wt.% มีประสิทธิภาพสูงสุด สามารถสลาย Rh B ได้ 2.7 เท่า ของ BiOI บริสุทธิ์

ล่าสุดในปี 2024 Jianxu Zhang และคณะ [95] ปรับปรุงโครงสร้าง BiOI ด้วยไอรอนออกไซด์หรือแมกนีไทต์ (Iron(II,III) oxide, Fe_3O_4) และ BiOBr ที่สามารถรีไซเคิลด้วยแม่เหล็กได้ โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของ Br/I เพื่อการย่อยสลายสาร TC ในน้ำ ผลจากการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่า BiOBr/BiOI รวมตัวกันเป็นก้อนกลม (มีแผ่นซ้อนทับกัน) ขนาด 1-2 μm และ Fe_3O_4 ขนาด 200-300 nm จะอยู่แทรกกับพื้นผิวทรงกลมข้างต้น การมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนมากน่าจะส่งผลต่อการแยกตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล โดยสามารถสลาย TC ได้ 87% ในเวลา 80 นาที

ในงานวิจัยนี้ มีการต่อยอดองค์ความรู้ด้านการควบคุมสัณฐานของ BiOI ด้วยตัวทำละลาย มาสู่การพัฒนาเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ โดยใช้ BiOI เป็นโครงสร้างตั้งต้นผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่อุณหภูมิห้อง วิธีดังกล่าวเอื้อให้สามารถเปลี่ยนเฟสทางเคมีได้พร้อมกับการคงรักษารูปแบบโครงสร้างคล้ายดอกไม้บางส่วนไว้ ซึ่งช่วยเสริมประสิทธิภาพของโครงสร้างเฮเทอโรจังก์ชันในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้ จุดเด่นของงานวิจัยนี้อยู่ที่แนวคิดเชิงโครงสร้างที่ใช้สัณฐานของวัสดุตั้งต้นเป็นตัวกำหนดรูปแบบของวัสดุเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น โดยมีการควบคุมอัตราส่วนมวลของ BiOI ต่อ AgNO_3 อย่างเป็นระบบ เพื่อศึกษาผลกระทบเชิงโครงสร้างและประสิทธิภาพต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งแนวทางนี้ยังเป็นที่ยกมาถึงในงานวิจัยก่อนหน้าเพียงเล็กน้อย โดยเฉพาะในการรักษาโครงสร้างคล้ายดอกไม้ไว้ได้ในระดับหนึ่งจึงมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเสริมประสิทธิภาพการแยกคู่ประจุ ซึ่งนำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพสูงยิ่งขึ้น

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ
- กระดาษกรอง (filter paper ยี่ห้อ Whatman เบอร์ 1, เส้นผ่าศูนย์กลาง 70 mm)
- เครื่องชั่งสารเคมี (balance ยี่ห้อ Sartorius)
- เครื่องล้างความถี่สูง (ultrasonicator ยี่ห้อ Ultrasonic cleaner)
- เครื่องกวนสาร (magnetic stirrer ยี่ห้อ Diligent รุ่น ST-EC)
- เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge ยี่ห้อ Hemmy รุ่น PLC)
- เครื่องทำความสะอาดด้วยยูวีโอโซน (UV-ozone cleaner ยี่ห้อ Ossila)
- เครื่องเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง (spin coater ยี่ห้อ Ossila)
- ตู้ดูดไอสารเคมี (fume hood cupboard)
- เตาอบอุณหภูมิสูง (furnace ยี่ห้อ Fisher Scientific)
- แผ่นกระจกสไลด์เคลือบฟลูออรีนทินออกไซด์ (FTO)
- ช้อนตักสาร (spatula)
- โกร่งบดสาร (mortar and pestle)
- แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)
- แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
- เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
- ไมโครปิเปต (micropipette)
- คีมคีบ (forceps)
- ขวดปริมาตร (volumetric flask)

- จานเพาะเชื้อ (petri dish)
- บีกเกอร์ (beaker)
- หลอดทดลอง (test tube)
- หลอดหยด (dropper)

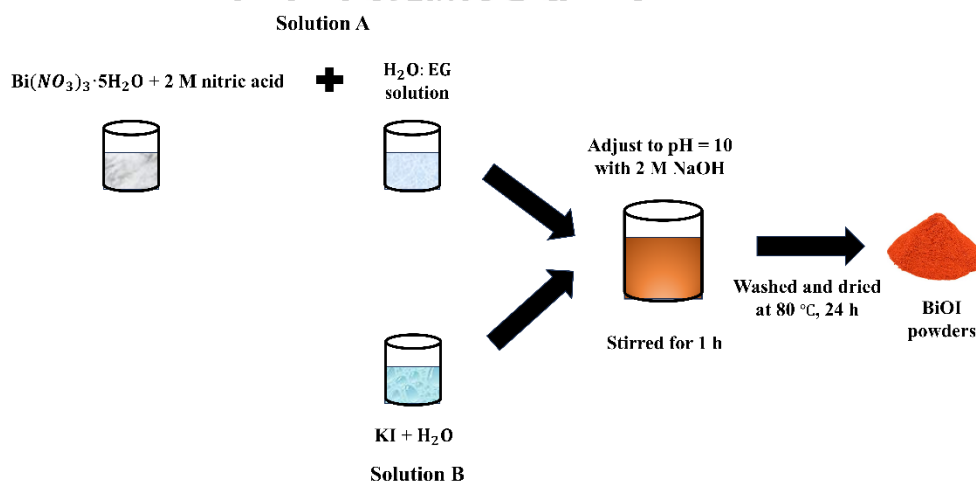
3.1.2 สารเคมี

- บิสมัท(III)ไนเตรต เพนตะไฮเดรต (Bismuth(III) nitrate pentahydrate, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (ยี่ห้อ CARLO ERBA Reagents)
- โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium iodide, KI) (ยี่ห้อ Ajax Finechem)
- กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3) (ยี่ห้อ RCI Labscan)
- เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (ยี่ห้อ Fisher Chemical)
- ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate, AgNO_3) (ยี่ห้อ Fisher Chemical)
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water หรือ DI water)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) (ยี่ห้อ Pine Chemicals)
- เอทานอล (Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (ยี่ห้อ CHEMIPAN)
- อะซิโตน (Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (ยี่ห้อ RCI Labscan)
- เบนโซควิโนน (Benzoquinone, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) (ยี่ห้อ Acros Organics)
- กรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะเซติก (Ethylenediaminetetraacetic acid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) (ยี่ห้อ Riedel-de Haën)
- เทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ (tert-Butyl alcohol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) (ยี่ห้อ Fluka Chemicals)
- อัลฟา-เทอร์พีนีออล (Alpha-terpineol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) (ยี่ห้อ Thermo Scientific)
- เอทิลเซลลูโลส (Ethylcellulose, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$) (ยี่ห้อ Sigma)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 การเตรียม BiOI ด้วยวิธีตกตะกอน

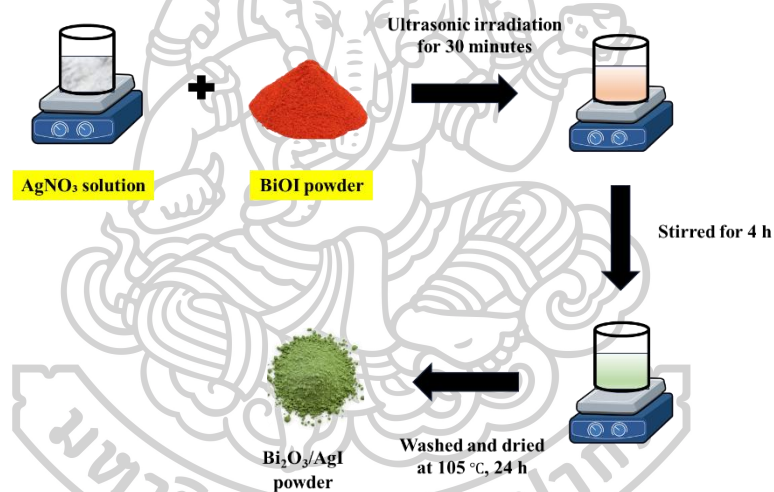
เตรียมบิสมัท(III)ไนเตรต เพนตะไฮเดรต 2.4254 กรัม (0.005 โมล) ละลายในกรดไนตริก 12.5 มิลลิลิตร แล้วผสมลงในน้ำปราศจากไอออน 87.5 มิลลิลิตร เติมโพแทสเซียมไอโอไดด์ 1.6100 กรัม (0.001 โมล) ที่ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร จากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้เป็น 10 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลาร์ กวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ จากนั้นกรองตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระดาษกรองและชุดเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียดด้วยโม่บดสาร โดยเงื่อนไขในการศึกษาคืออัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออน: เอทิลีนไกลคอล (DI:EG) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย ได้แก่ 1:0 0.7:0.3 0.5:0.5 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 ตามลำดับ



ภาพที่ 10 ขั้นตอนการสังเคราะห์บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์

3.2.2 การเตรียม $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ที่ปรับแต่งโครงสร้างของ BiOI ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต

เตรียมซิลเวอร์ไนเตรต 0.1000 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ผงบิสมัทออกซีไอโอไดต์ (BiOI_3) 0.1000 กรัม กวนให้เข้ากันสักพัก แล้วนำไปใส่ในเครื่องสั่นความเร็วสูง 30 นาที เพื่อให้สารผสมเกิดการกระจายตัวที่ดี ถัดไปนำสารผสมไปกวนด้วยเครื่องกวนสารเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน จากนั้นนำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ $105\text{ }^\circ\text{C}$ เวลา 24 ชั่วโมง โดยเงื่อนไขในการศึกษาคืออัตราส่วนโดยมวลของบิสมัทออกซีไอโอไดต์:ซิลเวอร์ไนเตรต ($\text{BiOI}:\text{AgNO}_3$) ได้แก่ 1:0 0.7:0.3 0.5:0.5 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ตามลำดับ



ภาพที่ 11 ขั้นตอนการสังเคราะห์บิสมัทออกซีไอโอไดต์ที่ปรับแต่งด้วยซิลเวอร์ไนเตรต

3.2.3 การเตรียม AgI ด้วยวิธีตกตะกอน

เตรียมโพแทสเซียมไอโอไดด์ 1.4110 กรัม (0.0085 โมล) และซิลเวอร์ไนเตรต 1.4439 กรัม (0.0085 โมล) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร นำสารละลายทั้งสองผสมกันโดยค่อยๆ เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ กวนสารเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นปล่อยให้ตกตะกอน 10 นาที แล้วนำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เวลา 24 ชั่วโมง

3.2.4 การเตรียม Bi₂O₃ ด้วยวิธีการตกตะกอน

เตรียมบิสมัท(III)ไนเตรต เพนตะไฮเดรต 0.4851 กรัม (0.001 โมล) ละลายในกรดไนตริก 20 มิลลิลิตร (2 โมลาร์) จากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้เป็น 10 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลาร์ กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ จากนั้นกรองตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระดาษกรองและชุดเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลซ้ำหลาย ๆ ครั้ง แล้วนำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียดด้วยโม่บดสาร

3.2.5 การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายสี้อม IC และ MB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้จากหลอดไฟ 18 วัตต์ 2 หลอด (PHILIPS TL-D 18W/865 daylight) โดยใช้สี้อม IC และ MB 50 มิลลิลิตร ความเข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลาร์ และความเข้มข้น 2.5×10^{-5} โมลาร์ ตามลำดับ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0500 กรัม ก่อนฉายแสงด้วยหลอดไฟจะมีการกวนสารแขวนลอยในที่มีเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดสมดุลของการดูดซับ-การคายซับ (adsorption-desorption equilibrium) จากนั้นกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องระหว่างการฉายแสง และเก็บสารละลาย 2 - 3 มิลลิลิตร ทุก ๆ 5 - 30 นาที เพื่อบันทึกค่าการดูดกลืนแสงของ IC และ MB ในช่วงความยาวคลื่น 500 - 750 nm ซึ่งพิจารณาค่าการดูดกลืนสูงสุดที่ $\lambda_{\max} = 611$ nm และ $\lambda_{\max} = 664$ nm ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพการสลายตัวแสดงดังสมการที่ 34

$$\% \text{Degradation} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (34)$$

โดย C_0 และ C_t = ความเข้มข้นของสี้อม ณ เวลา 0 และ t นาที ตามลำดับ

3.2.6 การทดสอบชนิดของอนุมูลอิสระ (photogenerated active species)

การทดสอบชนิดของอนุมูลอิสระที่มีบทบาทสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเลือกใช้เบนโซควิโนน (BQ) จับ $O_2^{\cdot-}$ กรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะเซติก (EDTA) จับ h^+ และเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ (*t*-butanol) จับ $\cdot OH$ โดยเตรียมสารละลาย IC ความเข้มข้น 5.0×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จำนวน 4 ปีกเกอร์ ทุกปีกเกอร์จะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0500 กรัม จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออน BQ EDTA และ *t*-butanol ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ลงในแต่ละปีกเกอร์ จากนั้นกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนสารในตู้มืดเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปฉายแสงที่มองเห็นได้ โดยเก็บตัวอย่างสารละลาย IC 3-4 มิลลิลิตรทุก 5-30 นาที เพื่อวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงของ IC ด้วยเครื่อง UV-Vis ในช่วงความยาวคลื่น 500-750 nm

3.2.7 การทดสอบหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ (point of zero charge, pH_{pzc})

การหาประจุที่ผิวเป็นศูนย์ทำโดยนำ BiOI ปริมาณ 0.0500 กรัม ใส่ในปีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร เพื่อปรับความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วง pH 2.0 ถึง pH 12.0 ด้วยสารละลายกรดไนตริกและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จากนั้นนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสาร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้น วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ภายหลังจากการกวน แล้วนำผลการทดลองที่ได้มาพลอตกราฟระหว่างความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (initial pH) และสุดท้าย (final pH)

3.2.8 การเตรียมกระจก FTO

กระจก FTO มีความโปร่งใสและสามารถนำไฟฟ้าได้จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์ม BiOI ด้วยเครื่องเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง กระบวนการเตรียมแผ่นกระจก FTO ให้พร้อมใช้งานถือเป็นกระบวนการที่สำคัญ เพื่อกำจัดคาบสกรปรกที่อาจมีอยู่บนแผ่นกระจก การเตรียมแผ่นกระจกมีขั้นตอน ดังนี้

1. เตรียมกระจก FTO ขนาด 1.0×2.0 ตารางเซนติเมตร, cm^2
2. นำแผ่นกระจกใส่ในปีกเกอร์แล้วเทอะซิโตนให้ท่วมแผ่นกระจก ทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างความถี่สูง 5 นาที
3. นำแผ่นกระจกออกจากปีกเกอร์ที่มีอะซิโตน แล้วไปแกว่งในน้ำปราศจากไอออนสักครู่ จากนั้นใส่ในปีกเกอร์ที่มีเอทานอล ทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างความถี่สูง 5 นาที

4. นำแผ่นกระจกใสในบีกเกอร์ที่มีน้ำปราศจากไอออน ทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างความถี่สูง 5 นาที

5. นำไปให้ความร้อนด้วยเครื่องทำความสะอาดด้วยยูวีโอโซนเป็นเวลา 2 นาที เพื่อกำจัดความชื้นก่อนเก็บแผ่นกระจกในกล่องที่สะอาดและกันความชื้น

3.2.9 การเตรียมฟิล์ม BiOI

ฟิล์ม BiOI ถูกเตรียมเพื่อนำไปทดสอบค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี

1. เตรียมตัวเชื่อมประสานโดยใช้อัลฟา-เทอร์พีนอล 19 มิลลิลิตร และเอทิลเซลลูโลส 0.43 กรัม ผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นรอให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง

2. นำตัวเชื่อมประสาน 0.15 มิลลิลิตร ผสมกับ BiOI 0.03 กรัม แล้วกวนให้เข้ากันประมาณ 15 นาที

3. เคลือบฟิล์ม BiOI ด้วยเครื่องเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง โดยใช้ความเร็วในการหมุน 4500 รอบต่อนาที เวลา 45 วินาที จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 15 นาที

4. เผาที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 1 ชั่วโมง

3.3 การวิเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะ

3.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (Malvern Panalytical, Aeris) ใช้แสงที่มีความยาวคลื่นเดี่ยวของรังสี Cu K α พิจารณาในช่วง 2 θ คือ 15 - 80° เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเปรียบเทียบกับข้อมูล JCPDS ขนาดผลึกเฉลี่ยสามารถคำนวณด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 35)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (35)$$

โดย D = ขนาดผลึกเฉลี่ย

k = ค่าคงที่ (0.89)

λ = ความยาวคลื่นของรังสี Cu K α (0.154 nm)

β = ความกว้างของพีค ณ ความสูงครึ่งหนึ่ง (FWHM)

θ = มุมการเลี้ยวเบน

3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วย FE-SEM ที่ติดตั้งอุปกรณ์ EDS และ TEM

สัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาควิเคราะห์โดยใช้ FE-SEM (TESCAN, MIR A3) และ TEM (JEM-2100) และวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง EDS ที่แรงดันไฟฟ้าเร่ง 20 กิโลโวลต์ (kV)

3.3.3 การวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

เทคนิค FTIR (Perkin Elmer Spectrum Bx, ATR mode) ใช้ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชัน ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) $400-4000\text{ cm}^{-1}$

3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย XPS

สถานะทางเคมีบนพื้นผิวได้รับการตรวจสอบโดยใช้ XPS (Kratos Axis Ultra) Lens Mode: Hybrid

3.3.5 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุน

BET (Altamira, TOP-200) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวอย่าง โดยอาศัยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง

3.3.6 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางแสงด้วย UV-Vis และเทคนิค DRS

การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้ด้วย UV-Vis (Orion Aquamate 8000) และศึกษาช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค DRS (Shimadzu UV-2400i) กระบวนการย่อยสลายเป็นไปตามจลนพลศาสตร์อันดับที่หนึ่ง (first-order kinetics) แสดงดังสมการที่ 30 และประสิทธิภาพการสลายตัวแสดงดังสมการที่ 34

3.3.7 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปีด้วยเครื่อง PL

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโกปี เป็นการวัดการเรืองแสงของสารตัวอย่าง โดยใช้พลังงานกระตุ้น 400 nm และวัดค่าการเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่น 500-700 nm ความเร็วในการสแกน (scan speed) 500 nm/min

3.3.8 การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง EIS

การวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมีด้วย EIS (Metrohm, autolab pgstat302n) เพื่อศึกษาความต้านทานในการถ่ายโอนประจุภายใต้ไฟฟ้ากระแสสลับ (AC) ในช่วงความถี่ 0.1 Hz–1 MHz



บทที่ 4

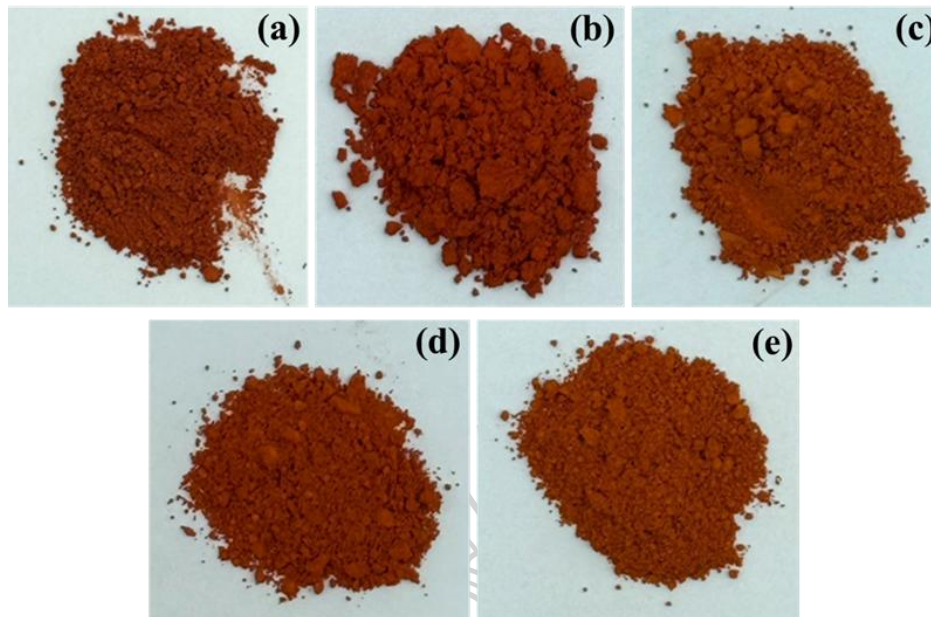
ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 ผลการสังเคราะห์บิส്മัทออกไซด์

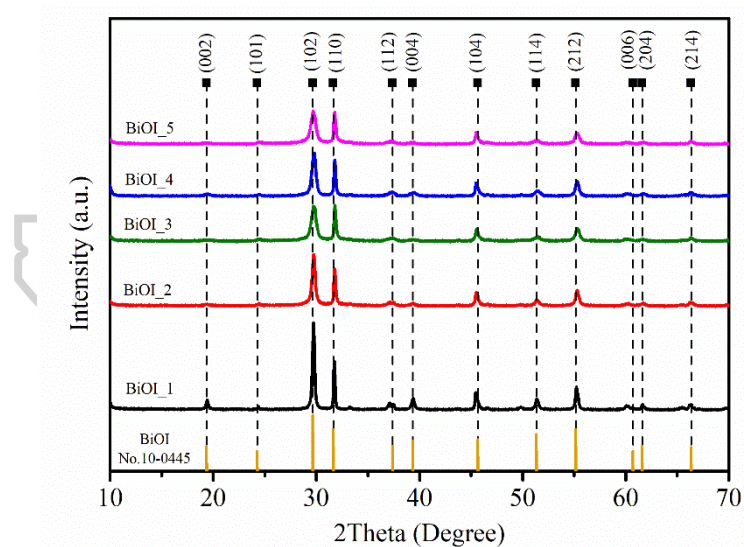
4.1.1 ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและเคมีฟิสิกส์ของ BiOI

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์สารจะส่งผลต่อการเติบโตของผลึกและโครงสร้างเพื่อพิจารณาความสัมพันธ์ทางโครงสร้างระดับนาโนเมตรที่จะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปในการศึกษาส่วนนี้จึงมีการเตรียม BiOI ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย โดยเงื่อนไขในการศึกษาคืออัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำปราศจากไอออน:เอทิลีนไกลคอล ได้แก่ 1:0 0.7:0.3 0.5:0.5 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนอย่างง่ายจะเกิดเป็นผงสีส้ม โดยจะมีเฉดสีที่แตกต่างกันไปเล็กน้อย เช่น สีส้มอมน้ำตาล สีส้มเข้ม และสีส้มอ่อน ซึ่งเกิดจากการใช้ตัวทำละลายในปริมาตรที่ต่างกัน BiOI_1 ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายจะทำให้อัตราการตกตะกอนเร็วกว่า ได้อนุภาคขนาดใหญ่ ส่งผลต่อการดูดกลืนแสงและการกระเจิงแสง ทำให้เห็นเป็นสีส้มอมน้ำตาล ส่วน BiOI_5 ตัวทำละลายคือ เอทิลีนไกลคอลซึ่งมีความหนืดสูงกว่า การตกตะกอนจะช้าลง ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก และส่งผลให้สีออกมาเป็นสีส้มที่บริสุทธิ์กว่า [96, 97] ดังแสดงในภาพที่ 12

ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD สำหรับ BiOI แสดงในภาพที่ 13 ผลึกของตัวอย่างทั้งหมดพบการเลี้ยวเบนที่ $2\theta = 29.64^\circ$ 31.66° 45.67° และ 55.15° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (102) (110) (104) และ (212) ของ BiOI ที่มีระบบผลึกแบบเตตระโกนอล (JCPDS No.10-0445) [22, 98] โดยยืนยันได้ว่าไม่มีการตรวจพบเฟสผลึกอื่น บ่งชี้ให้เห็นถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์ BiOI เฟสบริสุทธิ์ พิกการเลี้ยวเบนของ BiOI_1 มีความเข้มสูงสุด แสดงถึงความเป็นผลึกสูง อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น ความเข้มของพิก (102) ที่ $2\theta = 29.64^\circ$ จะลดลงทีละน้อย แสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลง สิ่งนี้สามารถอธิบายได้จากบทบาทของเอทิลีนไกลคอลในฐานะตัวทำละลายร่วม ซึ่งควบคุมการเกิดนิวเคลียสและจลนพลศาสตร์การเจริญเติบโตของ BiOI จึงส่งผลต่อโครงสร้างผลึกโดยรวม



ภาพที่ 12 ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็นได้ด้วยตาของ (a) BiOI_1 (b) BiOI_2 (c) BiOI_3 (d) BiOI_4 และ (e) BiOI_5



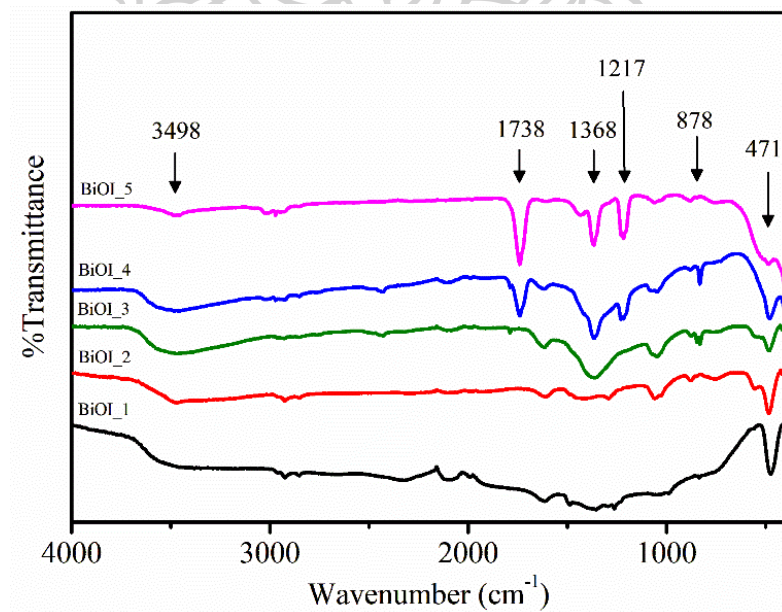
ภาพที่ 13 กราฟ XRD ของตัวอย่าง BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตรของ DI:EG ที่แตกต่างกัน

ขนาดผลึกเฉลี่ยของ BiOI คำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (สมการที่ 35) โดยค่าความกว้างของพีค ณ ความสูงครึ่งหนึ่ง จะพิจารณาพีคสูงสุด นั่นคือ ระนาบ (102) และขนาดผลึกที่คำนวณได้สรุปไว้ในตารางที่ 5 ผลลัพธ์ระบุว่า BiOI_1 มีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุด (38.69 nm) ในขณะที่ BiOI_5 มีขนาดผลึกที่เล็กที่สุด (16.25 nm) การลดลงของขนาดผลึกเมื่อมีปริมาณเอทิลีนไกลคอล

มากขึ้นนั้นอาจเกิดจากผลของความหนืด ซึ่งจำกัดการแพร่กระจายของไอออนและการเติบโตของผลึก ส่งผลให้เกิดผลึก BiOI ที่มีขนาดเล็กลง แสดงให้เห็นว่าเอทิลีนไกลคอลส่งผลต่อความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น โดยปรับเปลี่ยนจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา กระบวนการสร้างนิวเคลียส ขนาด และความเป็นผลึกของอนุภาค BiOI

ตารางที่ 5 ขนาดผลึกของตัวอย่าง BiOI คำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์

ตัวอย่าง	FMHM (เรเดียน)	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
BiOI_1	0.003665	38.69
BiOI_2	0.005759	24.62
BiOI_3	0.008203	17.29
BiOI_4	0.008028	17.66
BiOI_5	0.008726	16.25

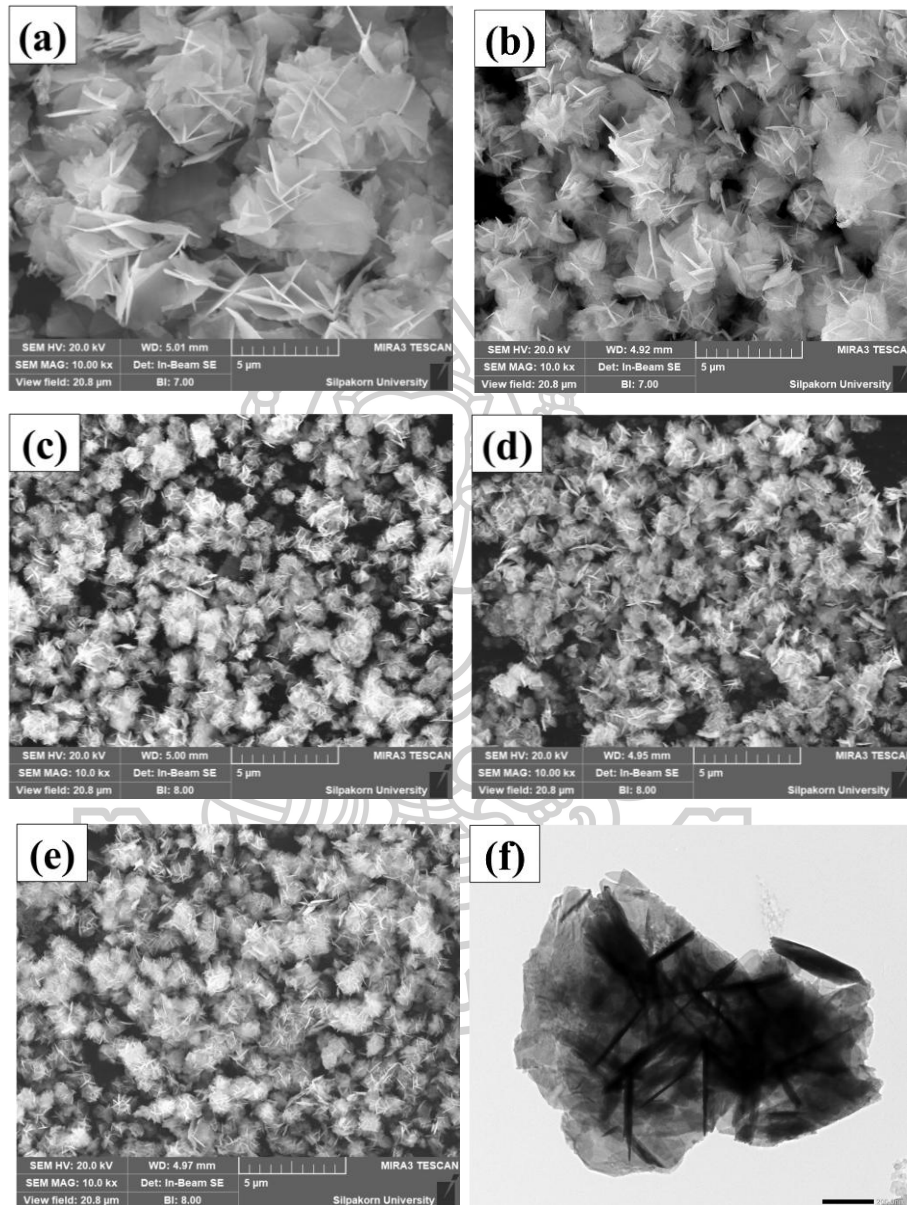


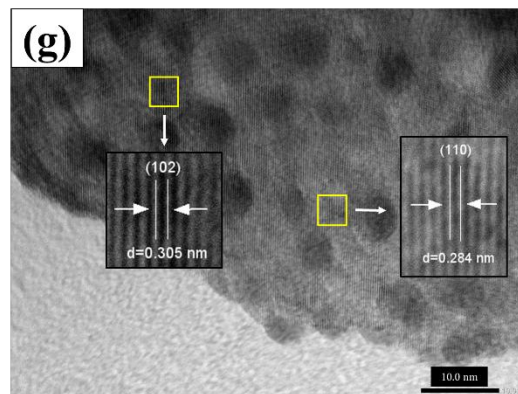
ภาพที่ 14 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยปริมาตร DI:EG ที่แตกต่างกัน

การศึกษาการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในช่วงอินฟราเรดย่านกลางที่ช่วงเลขคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ด้วยเทคนิค FTIR แสดงดังภาพที่ 14 สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่าง BiOI แสดงโหมดการสั่นสะเทือนที่มีลักษณะเฉพาะสอดคล้องกับพันธะ Bi-O แถบการดูดกลืนระหว่าง $471-878\text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นสะเทือนแบบยืด ซึ่งยืนยันการมีอยู่ของ BiOI นอกจากนี้ การดูดกลืนแสงของโมเลกุลระหว่าง $471-1368\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงโครงสร้างผลึกเตตระโกนอลของ BiOI อีกด้วย [99, 100] ส่วนการดูดกลืนที่ประมาณ $1620-3200\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นสะเทือนแบบโค้งงอและแบบยืดของกลุ่มไฮดรอกซิล (O-H) ของโมเลกุลน้ำ [101, 102] ซึ่งจะพบการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเมื่อปริมาณเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น บ่งชี้ว่าอัตราส่วนตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อการมีอยู่ของกลุ่มฟังก์ชันที่พื้นผิวและระดับการดูดซับน้ำ อาจเป็นเพราะบทบาทของเอทิลีนไกลคอลที่มีต่อสภาพแวดล้อมการเจริญเติบโตของผลึก ส่งผลต่อกลุ่มไฮดรอกซิลและปฏิสัมพันธ์บนพื้นผิวอื่น ๆ ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของกลุ่มฟังก์ชันอาจส่งผลต่อเคมีบนพื้นผิวและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI อีกด้วย

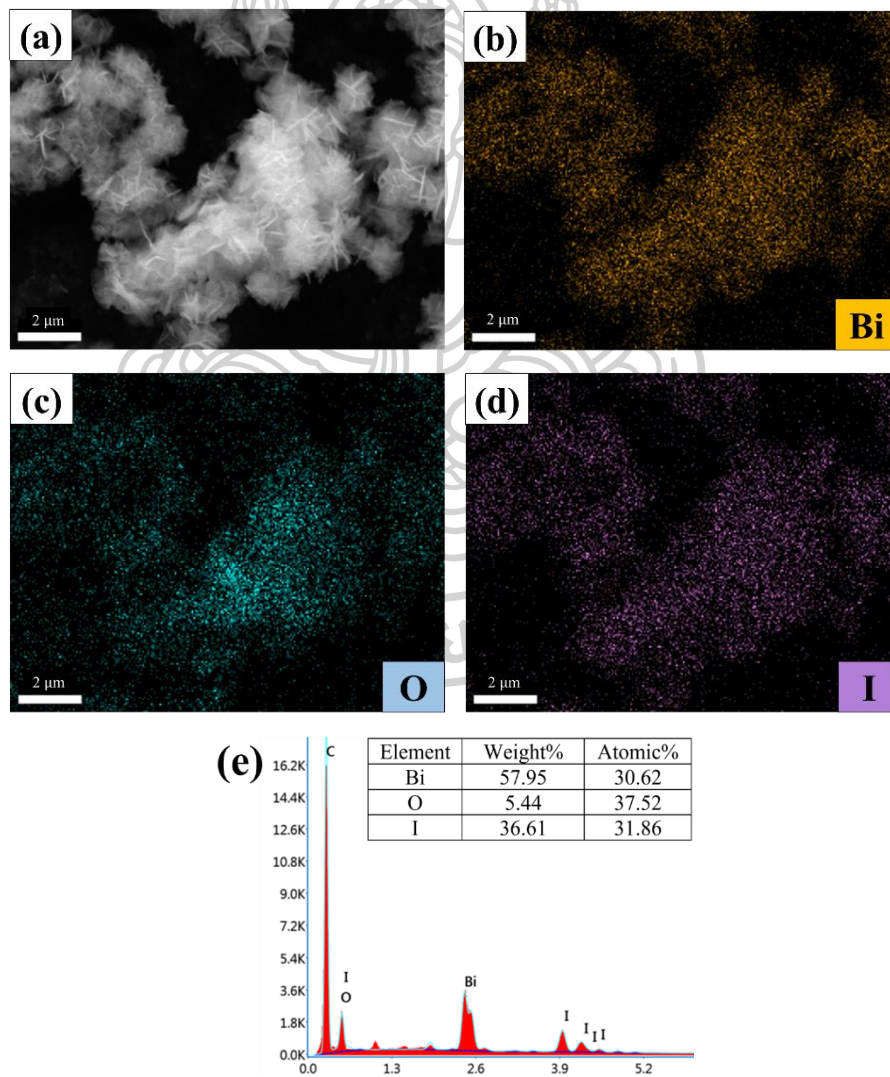
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ BiOI แสดงภาพที่ 15 ภาพ FE-SEM แสดงให้เห็นชัดเจนว่าอนุภาค BiOI มีโครงสร้างคล้ายดอกไม้ (flower-like morphology) โดยมีขนาดตั้งแต่ $1.1-4.6\text{ }\mu\text{m}$ โครงสร้างคล้ายดอกไม้เหล่านี้ประกอบด้วยแผ่นนาโน (nanosheet) จำนวนมาก ซึ่งเพิ่มพื้นที่ผิวอย่างมีนัยสำคัญและช่วยปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยาโดยเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับและการถ่ายโอนประจุ [103] สังเกตได้ว่าขนาดอนุภาคของ BiOI_1 ถึง BiOI_3 ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปริมาณเอทิลีนไกลคอลที่เพิ่มขึ้นในขั้นตอนการสังเคราะห์ เอทิลีนไกลคอลส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของ BiOI โดยเปลี่ยนแปลงความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นและปรับเปลี่ยนจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่ปริมาตรเอทิลีนไกลคอลปานกลาง ความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้นและการเกิดนิวเคลียสที่ควบคุมได้นำไปสู่การสร้างอนุภาค BiOI ที่เล็กลงและสม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งช่วยปรับปรุงการกระจายตัวและปฏิกิริยาบนพื้นผิว อย่างไรก็ตาม แม้ว่าจะเพิ่มเอทิลีนไกลคอลมากขึ้นใน BiOI_4 และ BiOI_5 ผลกระทบของเอทิลีนไกลคอลต่อขนาดของอนุภาคก็ลดน้อยลง ดังที่เห็นในภาพที่ 15(d)-(e) ความแตกต่างของขนาดระหว่าง BiOI_4 และ BiOI_5 นั้นค่อนข้างน้อย สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไปอาจถึงจุดอิ่มตัว การเพิ่มปริมาณต่อไปจะไม่ส่งผลกระทบต่อขนาดหรือสัณฐานวิทยาของอนุภาคมากนัก จากภาพถ่าย TEM ของ BiOI_3 ในลักษณะ 2 มิติ ไม่มีความลึกของภาพ พบว่า อนุภาคของ BiOI มีลักษณะเป็นแผ่นนาโนที่แทรกตัวกันไปมาดังแสดงในภาพที่ 15(f) ยืนยันการมีโครงสร้างคล้ายดอกไม้ นอกจากนี้ โครงสร้างจุลภาคของ

BiOI_3 ได้รับการศึกษารายละเอียดเพิ่มเติมโดยใช้ HRTEM ดังแสดงในภาพที่ 15(g) โดยพบระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (lattice fringes) เท่ากับ 0.284 และ 0.305 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (110) และ (102) ของ BiOI และผลลัพท์นี้สอดคล้องกับข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD





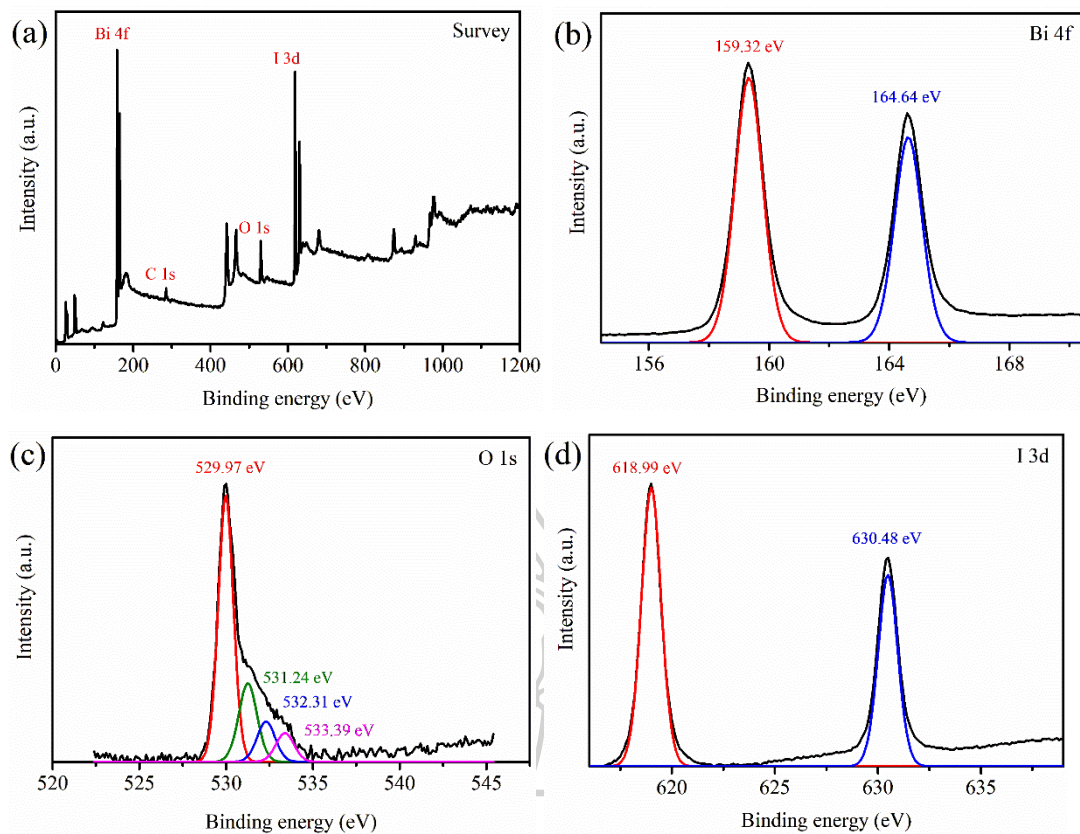
ภาพที่ 15 ภาพ FE-SEM ของ BiOI (a) BiOI_1, (b) BiOI_2, (c) BiOI_3, (d) BiOI_4 และ (e) BiOI_5 (f) ภาพ TEM ของ BiOI_3 (g) ภาพ HRTEM ที่แสดงระยะ lattice fringes ของ BiOI_3



ภาพที่ 16 (a) ภาพการทำแผนที่ FE-SEM-EDS ของ BiOI_3 (b-d) แผนที่องค์ประกอบธาตุของบิสมัท ออกซิเจน และไอโอดีน ตามลำดับ และ (e) สเปกตรัม EDS ของ BiOI_3

องค์ประกอบธาตุของตัวอย่าง BiOI ได้รับการวิเคราะห์โดยใช้ EDS ตัวอย่าง BiOI_3 มีองค์ประกอบอะตอมของบิสมัท (Bi) 30.62% ออกซิเจน (O) 37.52% และไอโอดีน (I) 31.86% ซึ่งใกล้เคียงกับสัดส่วนทางทฤษฎีของ BiOI มาก จึงสามารถยืนยันได้ว่าการสังเคราะห์ BiOI ประสบความสำเร็จ การทำแผนที่องค์ประกอบของธาตุ (ภาพที่ 16(b)-(d)) แสดงการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของบิสมัท ออกซิเจน และไอโอดีนตลอดทั้งตัวอย่าง ซึ่งยืนยันถึงองค์ประกอบที่เป็นเนื้อเดียวกันของ BiOI_3 นอกจากนี้ ยังตรวจไม่พบธาตุเจือปนอื่น ๆ จึงยืนยันความบริสุทธิ์ของ BiOI_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ ทั้งนี้สเปกตรัม EDS ในภาพที่ 16(e) แสดงองค์ประกอบทางเคมีและความบริสุทธิ์ของ BiOI_3 ผลลัพธ์เหล่านี้ยืนยันอีกครั้งว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยการควบคุมปริมาตรตัวทำละลายยังคงรักษาปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของ BiOI ได้อย่างมีประสิทธิภาพ พร้อมทั้งยืนยันการกระจายตัวของธาตุที่สม่ำเสมอ ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่ดี

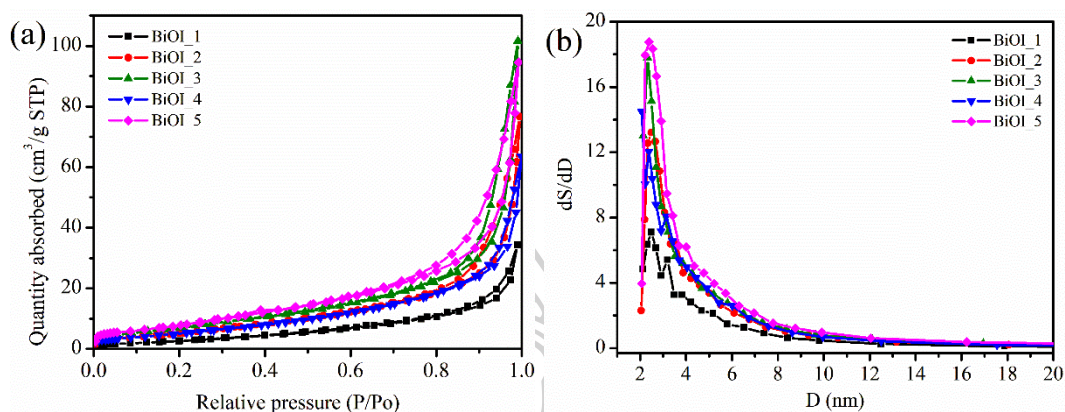
สถานะทางเคมีของพื้นผิวของธาตุใน BiOI_3 ได้รับการวิเคราะห์โดย XPS สเปกตรัม XPS แสดงในภาพที่ 17 ยืนยันการมีอยู่ของบิสมัท ออกซิเจน และไอโอดีน แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของ BiOI ที่สมบูรณ์ ในภาพที่ 17(b) สเปกตรัม Bi 4f แสดงพีคหลักสองจุดที่มีพลังงานยึดเหนี่ยว 159.32 eV (Bi 4f_{7/2}) และ 164.64 eV (Bi 4f_{5/2}) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ Bi³⁺ ของ BiOI [104] ในภาพที่ 17(c) พีคหลักของ O 1s ที่ 529.97 eV สอดคล้องกับออกซิเจนในแลตทิซของพันธะ Bi-O ขณะที่พีคไหล่ที่ 531.25 eV มีแนวโน้มเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลหรือโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับ ซึ่งบ่งชี้ถึงปฏิสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว นอกจากนี้ พีคที่ 532.31 eV แสดงถึงการสัมผัสกับความชื้นหรือการคงอยู่ของสารอินทรีย์ตกค้าง [103] ในขณะที่พีคที่ 533 eV อาจเป็นสัญญาณของการเกิดเฟสผสมบนพื้นผิวของ BiOI ค่าพีคที่ระดับแกนกลางของ O 1s อาจเกิดจากสภาพแวดล้อมพันธะที่แตกต่างกันของ O²⁻ เช่น การแทนที่ตำแหน่งของ I⁻ ในแลตทิซ หรือการก่อตัวของชั้นออกซิเจนบนพื้นผิวของ BiOI [105] ในภาพที่ 17(d) สเปกตรัม I 3d แสดงค่าพีคสองค่าที่ 618.99 eV และ 630.48 eV ซึ่งสอดคล้องกับ I 3d_{5/2} และ I 3d_{3/2} ตามลำดับ ค่าพลังงานเหล่านี้ยืนยันการมีอยู่ของ I⁻ ใน BiOI โดยไม่มีการเกิดออกซิเดชันไปยังสถานะออกซิเดชันที่สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ [106] ผลการวิเคราะห์ XPS สอดคล้องอย่างดีกับการวิเคราะห์ XRD FTIR และ EDS ซึ่งเป็นการยืนยันเพิ่มเติมถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์ ความบริสุทธิ์ของเฟส และเสถียรภาพทางเคมีของพื้นผิว BiOI ผลการทดลองเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่า BiOI ยังคงรักษาสถานะออกซิเดชันและความสมบูรณ์ของโครงสร้างตามที่ตั้งใจไว้ ซึ่งช่วยให้มั่นใจว่าเหมาะสำหรับการใช้งานการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง



ภาพที่ 17 XPS patterns ของ BiOI (a) Survey spectrum, (b) Bi 4f, (c) O 1s และ (d) I 3d

ภาพที่ 18(a) แสดงไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับของไนโตรเจนของตัวอย่าง BiOI ที่มีรูปร่างทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน โดยไอโซเทอมที่ได้แสดงพฤติกรรมของฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ประเภทที่ IV ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเมโซพอร์ัส (mesoporous) (วัสดุที่มีช่องว่างหรือรูพรุนขนาดเล็กภายในโครงสร้าง) [107-109] ลักษณะเมโซพอร์ัสของ BiOI ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา ส่งเสริมการแพร่กระจายของสารตั้งต้นอย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้งานด้านการเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ จากภาพการกระจายพื้นที่ผิวของรูพรุนในภาพที่ 18(b) กราฟนี้แสดงการกระจายของพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นฟังก์ชันของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (D) ตามวิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [110] โดยพีคของค่า dS/dD แสดงขนาดรูพรุนหลักที่มีส่วนสำคัญต่อพื้นที่ผิวรวม ซึ่งเป็นการยืนยันถึงการมีอยู่ของโครงสร้างเมโซพอร์ัสในตัวอย่าง BiOI ที่สังเคราะห์ได้ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของ BiOI สรุปไว้ในตารางที่ 6 โดยตัวอย่าง BiOI_1 มีพื้นที่ผิวต่ำที่สุดที่ $7.66 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่ BiOI_5 มีค่าพื้นที่ผิวสูงสุดที่ $31.19 \text{ m}^2/\text{g}$ การเพิ่มปริมาตรเอทิลีนไกลคอลในกระบวนการสังเคราะห์ส่งผลต่อการก่อตัวของโครงสร้างที่มีความพรุนมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากอิทธิพลของเอทิลีนไกลคอลต่อกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการ

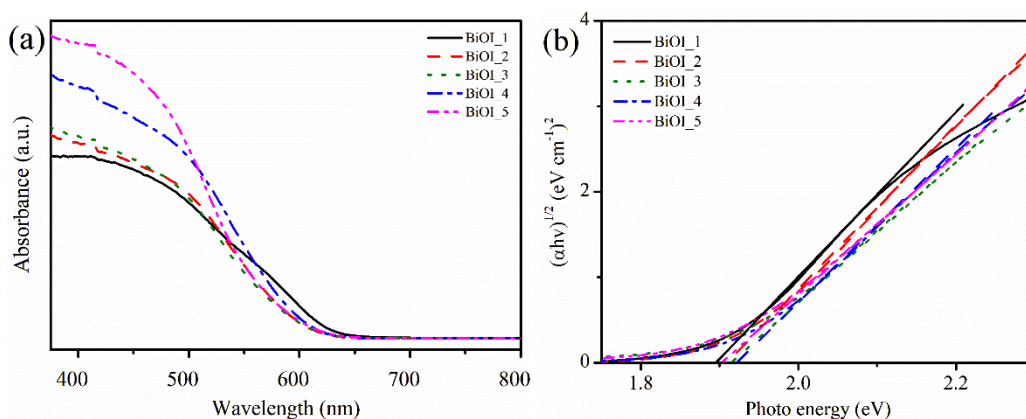
เจริญเติบโตของผลึก การกระจายขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 14-28 nm ซึ่งสนับสนุนการมีลักษณะโครงสร้างเมโซพอร์สของ BiOI ผลการทดลองเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และการประยุกต์ใช้ด้านการดูดซับ



ภาพที่ 18 (a) ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (b) การกระจายพื้นที่ผิวรูพรุนของตัวอย่าง BiOI

ตารางที่ 6 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวอย่าง BiOI_1 ถึง BiOI_5

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาตรรูพรุน (m ³)
BiOI_1	7.66	27.76	0.05931
BiOI_2	20.72	19.30	0.12719
BiOI_3	21.90	28.20	0.16739
BiOI_4	20.99	14.82	0.10638
BiOI_5	31.19	17.95	0.15785



ภาพที่ 19 (a) สเปกตรัม UV-Vis ของ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนปริมาตร DI:EG ที่แตกต่างกัน (ข) กราฟของ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ เทียบกับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่ใช้สำหรับประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงาน

คุณสมบัติทางแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค DRS ดังแสดงในภาพที่ 19(a) พบว่าขอบการดูดกลืนแสงของ BiOI อยู่ที่ประมาณ 650 nm บ่งชี้ถึงความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ [111, 112] นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนปริมาตรของตัวทำละลาย DI:EG ไม่มีผลกระทบต่อขอบการดูดกลืนแสง กล่าวคือตัวอย่าง BiOI ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้ดี ซึ่งจะส่งผลดีต่อการประยุกต์ใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ค่าช่องว่างแถบพลังงานของ BiOI ถูกประมาณค่าโดยใช้วิธี Tauc plot ซึ่งคำนวณตามสมการที่ 30 สำหรับ BiOI ค่า $n = 2$ สอดคล้องกับการเปลี่ยนผ่านทางอ้อม [12] จากภาพที่ 19(b) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานของบิสมัทออกไซด์เล็กน้อย ซึ่งเป็นผลจากอัตราส่วนปริมาตรของเอทิลีนไกลคอลที่แตกต่างกัน จากกราฟ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ เทียบกับพลังงานของโฟตอน ($h\nu$) พบว่าจุดตัดแกน x ของเส้นสัมผัสช่วยประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้อยู่ในช่วง 1.89–1.92 eV สอดคล้องกับค่าที่มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้า [113, 114] ผลการทดลองนี้บ่งชี้ว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของ BiOI ยังคงอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มองเห็นได้ ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงและศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งของแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าถูกประมาณค่าโดยใช้สมการต่อไปนี้ (สมการที่ 36 และ 37) [11]

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5E_g \quad (36)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (37)$$

โดยที่ E_{VB} และ E_{CB} = ศักย์ไฟฟ้าของแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้า ตามลำดับ

X = อิเล็กโตรเนกาติวิตีของ BiOI (electronegativity ~ 5.99 eV)

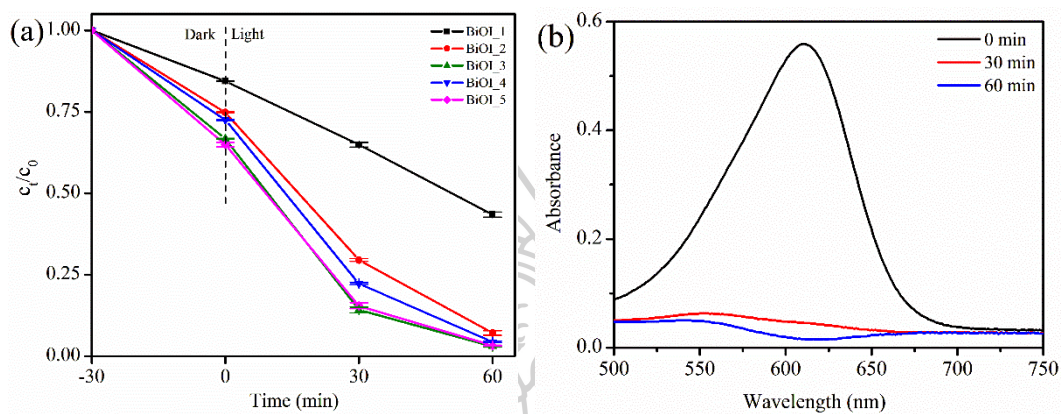
E_e = พลังงานของอิเล็กตรอนอิสระของไฮโดรเจน (4.5 eV)

จากการคำนวณพบว่า E_{VB} และ E_{CB} ของ BiOI_3 มีค่า 2.44 eV และ 0.54 eV ตามลำดับ ค่าประมาณเหล่านี้ใช้ในส่วนที่ 4.1.2 เพื่อศึกษาเกี่ยวกับเส้นทางการถ่ายโอนประจุและพฤติกรรมการรีดออกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

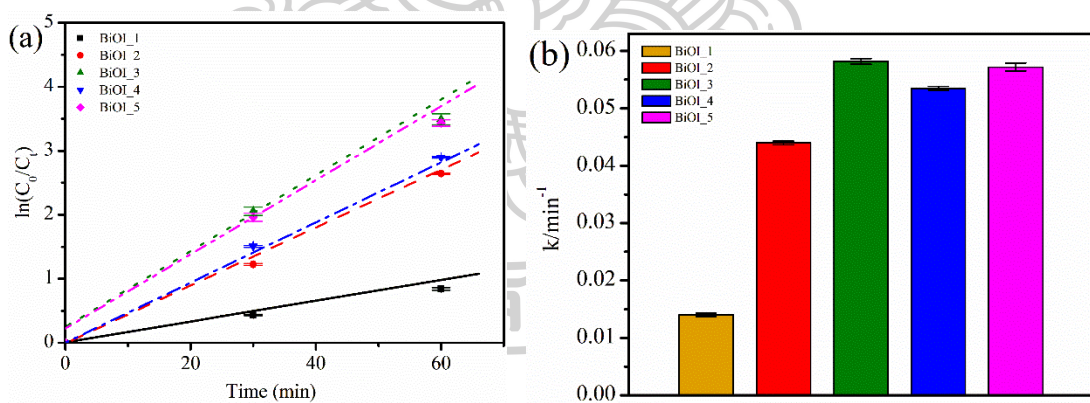
4.1.2 ประสิทธิภาพและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ BiOI

สีย้อม IC ถูกเลือกเป็นตัวแทนมลพิษทางน้ำเพื่อประเมินประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI โดยทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผ่านการติดตามการสลายของสีย้อม IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ ภาพที่ 20(a) แสดงการดูดซับและการสลายสีย้อม IC ด้วย BiOI ในขณะที่ภาพที่ 20(b) แสดงสเปกตรัม UV-Vis ที่ขึ้นกับเวลาของสีย้อม IC สำหรับ BiOI_3 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงความสามารถในการดูดซับระหว่าง 30 นาทีแรกในความมืด และเกิดการย่อยสลายอย่างรวดเร็วเมื่อได้รับแสง พบว่า BiOI_3 ย่อยสลาย IC ไปประมาณ 97% ภายใน 60 นาที ซึ่งสูงกว่าของ BiOI_1 ถึง 35% ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เพิ่มขึ้นของ BiOI_3 สามารถอธิบายได้จากโครงสร้างที่มีรูพรุนซึ่งได้รับการปรับปรุงอย่างเหมาะสม และประสิทธิภาพในการแยกประจุที่ดีขึ้น การมีอยู่ของเอทิลีนไกลคอลในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ส่งผลต่อขนาดผลึกและเพิ่มพื้นที่ผิว ซึ่งช่วยให้เกิดการดูดซับของสารที่ดีขึ้น และการแยกพาหะประจุที่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น [115] เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเพิ่มเติม ได้มีการสร้างกราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 21(a) โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกคำนวณและแสดงในภาพที่ 21(b) ค่า k สำหรับ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 มีค่าเท่ากับ 0.0140 0.0440 0.0582 0.0535 และ 0.0572 min^{-1} ตามลำดับ โดยที่ BiOI_3 มีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ซึ่งมากกว่า BiOI_1 ประมาณ 4 เท่า การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

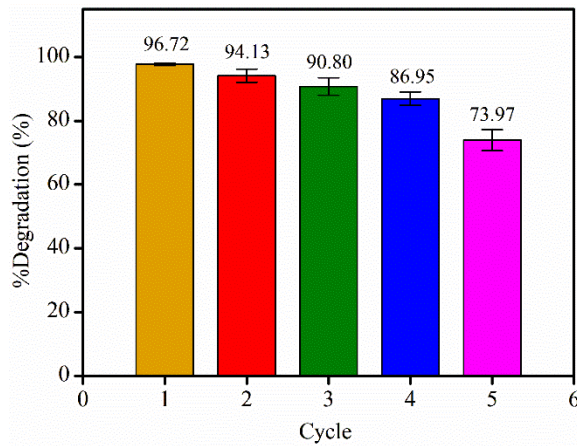
บ่งชี้ถึงประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของการแยกพาหะประจุและกิจกรรมพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น ซึ่งนำไปสู่ประสิทธิภาพที่เหนือกว่าในด้านการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่า การสังเคราะห์ที่มีเอทิลีนไกลคอลเป็นองค์ประกอบมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของ BiOI ในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการบำบัดน้ำเสียและการกำจัดมลพิษได้อย่างมีประสิทธิภาพ



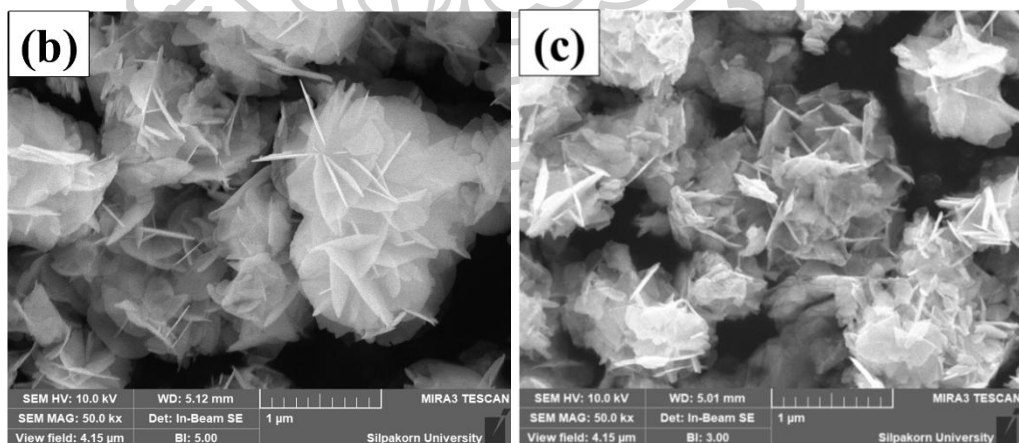
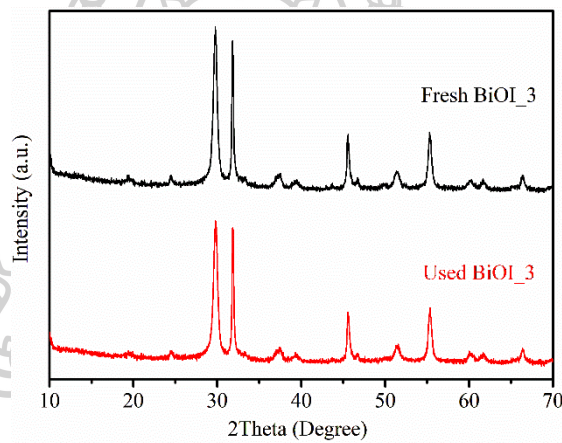
ภาพที่ 20 (a) การดูดซับและการย่อยสลาย IC ด้วยแสงโดยใช้ตัวอย่าง BiOI (b) สเปกตรัม UV-Vis ของสารละลาย IC ที่ขึ้นกับเวลา ภายใต้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงของ BiOI_3



ภาพที่ 21 (a) กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของการย่อยสลาย IC ของ BiOI_1 BiOI_2 BiOI_3 BiOI_4 และ BiOI_5 (b) ค่า k ของ BiOI



ภาพที่ 22 ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำของ BiOI₃ สำหรับการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

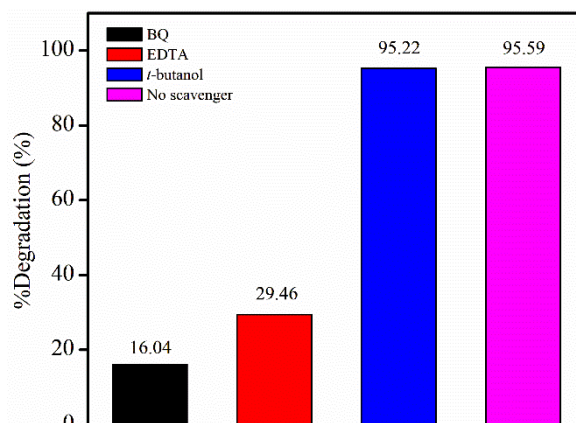


ภาพที่ 23 (a) สเปกตรัม XRD และ (b)-(c) ภาพ FE-SEM ของ BiOI₃ ก่อนและหลังการใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงเป็นครั้งที่ 5

ความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกลับมาใช้ซ้ำเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการประยุกต์ใช้จริงในการกำจัดมลพิษ เพื่อประเมินเสถียรภาพของ BiOI₃ ได้มีการทดสอบการใช้ซ้ำสำหรับการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ ดังแสดงในภาพที่ 22 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงของ BiOI₃ ยังคงมีเสถียรภาพดีมากในสามรอบแรก โดยมีความแปรผันเพียงเล็กน้อย (~91–97%) อย่างไรก็ตาม ในรอบที่สี่ พบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายลดลงเล็กน้อยเหลือ 86.95% และมีการลดลงอย่างมีนัยสำคัญในรอบที่ห้า (73.97%) ซึ่งบ่งชี้ถึงการสูญเสียกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างค่อยเป็นค่อยไป การลดลงของประสิทธิภาพดังกล่าวอาจเกิดจากการสะสมของผลิตภัณฑ์ย่อยสลายในระหว่างกระบวนการบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจปิดกั้นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาและขัดขวางการดูดซับแสง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงลดลงในที่สุด [103] แม้ว่าจะเกิดการเสื่อมสภาพอย่างต่อเนื่อง BiOI₃ ยังคงแสดงศักยภาพที่ดีในการนำกลับมาใช้ซ้ำสำหรับการสลาย IC

นอกจากนี้ การประเมินความเสถียรของ BiOI₃ โดยเปรียบเทียบลักษณะของสเปกตรัม XRD และภาพ FE-SEM ระหว่างตัวอย่างใหม่กับตัวอย่างหลังจากผ่านการใช้งานเร่งปฏิกิริยาแสงจำนวน 5 รอบ ที่แสดงในภาพที่ 23 ผลการวิเคราะห์ XRD ยืนยันว่าองค์ประกอบเชิงเฟสของ BiOI₃ หลังการใช้งานยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งแสดงถึงความเสถียรทางเคมีที่ดี ขณะเดียวกัน ภาพ FE-SEM แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างคล้ายดอกไม้ยังคงถูกรักษาไว้เป็นส่วนใหญ่ โดยไม่พบการตกตะกอนของอนุภาคอื่นที่ชัดเจน อย่างไรก็ตาม มีการรวมตัวกันของอนุภาคบางส่วนในตัวอย่างไม่กี่รอบการใช้งาน ซึ่งอาจส่งผลให้พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเกิดปฏิกิริยาเร่งแสงลดลงบ้าง

การศึกษากลไกของปฏิกิริยาและชนิดของอนุมูลอิสระหลักที่มีบทบาทในการย่อยสลาย IC เมื่อฉายแสง โดยมีการศึกษาโดยใช้สารดักจับ (scavenger) ได้แก่ BQ, EDTA และ *t*-butanol ซึ่งสามารถยับยั้ง $O_2^{\cdot-}$, h^+ และ $\cdot OH$ ได้อย่างจำเพาะ ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 24 พบว่าการเติม *t*-butanol ไม่มีผลกระทบต่ออัตราการย่อยสลาย IC ซึ่งบ่งชี้ว่า $\cdot OH$ ไม่ใช่อนุมูลอิสระหลักในระบบนี้ อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการเติม BQ หรือ EDTA พบว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงลดลงจึงสามารถยืนยันว่า $O_2^{\cdot-}$ และ h^+ มีบทบาทสำคัญในกระบวนการย่อยสลาย IC [92, 116]



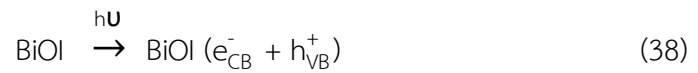
ภาพที่ 24 ผลกระทบของสารดักจับอนุมูลอิสระชนิดต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้โดย BiOI_3

จากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานในหัวข้อก่อนหน้านี้ พบว่า E_{CB} ของ BiOI อยู่ที่ประมาณ +0.54 V เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง NHE ซึ่งเป็นศักย์ที่เป็นบวกมากกว่าศักย์รีดอกซ์มาตรฐานของ $O_2/O_2^{\cdot-}$ (-0.33 V) แสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรงจากแถบนำไฟฟ้าของ BiOI ไปยังออกซิเจนโมเลกุลไม่น่าจะเกิดขึ้นได้ในเชิงอุณหพลศาสตร์ อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองด้วยตัวดักจับอนุมูลแสดงให้เห็นว่า BQ ซึ่งเป็นสารกักจับอนุมูล $O_2^{\cdot-}$ โดยเฉพาะ สามารถยับยั้งการสลายตัวของ IC ได้อย่างชัดเจน ซึ่งบ่งชี้ว่า $O_2^{\cdot-}$ มีบทบาทในกลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งแสงในระบบนี้

ความขัดแย้งที่ปรากฏนี้อาจอธิบายได้จากการมีอยู่ของตำแหน่งว่างบนพื้นผิว (surface defect states) ช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) หรือกับดักพลังงานตื้น (shallow traps) ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนระดับพลังงานในบริเวณเฉพาะของวัสดุและส่งเสริมการกระตุ้นออกซิเจน (O_2 activation) ให้เกิดขึ้นได้ ปรากฏการณ์ลักษณะเดียวกันนี้เคยมีรายงานในระบบ BiOI อื่น ๆ เช่นกัน [117, 118]

นอกจากนี้ แถบวาเลนซ์ของ BiOI_3 อยู่ที่ +2.44 V เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง NHE ซึ่งสูงกว่าศักย์ออกซิเดชันของ OH^- (+1.99 V) และ H_2O (+2.38 V) แสดงให้เห็นว่าการสร้าง $\cdot OH$ สามารถเกิดขึ้นได้ในเชิงอุณหพลศาสตร์ อย่างไรก็ตาม การเติม *t*-butanol ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดักจับ $\cdot OH$ กลับไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการสลายตัวของ IC ซึ่งบ่งชี้ว่า $\cdot OH$ มีบทบาทน้อยในระบบนี้ ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า h^+ และ $O_2^{\cdot-}$ เป็นสปีชีส์ที่มีปฏิกิริยาหลักในการขับเคลื่อนกระบวนการเร่ง

ปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งสอดคล้องกับกลไกที่เสนอไว้ในภาพที่ 25 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ โดย BiOI จะสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล ตามสมการที่ (38)



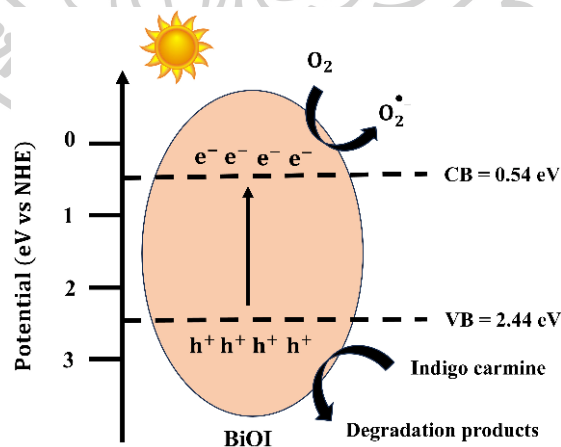
อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในแถบนำไฟฟ้าจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ O_2 เพื่อสร้าง $\text{O}_2^{\cdot-}$ ตามสมการที่ (39)



ขณะเดียวกัน โฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำและอาจสร้าง $\cdot\text{OH}$ ได้ ตามสมการที่ (40)



อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองใช้สารดักจับอนุมูลอิสระ พบว่า $\cdot\text{OH}$ ไม่มีบทบาทสำคัญในกระบวนการย่อยสลาย ดังนั้น เส้นทางหลักของการย่อยสลาย IC เกิดจาก $\text{O}_2^{\cdot-}$ และ h^+ ซึ่งทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโมเลกุล IC ตามสมการที่ 41 และ 42



ภาพที่ 25 กลไกสำหรับกระบวนการย่อยสลาย IC โดยใช้ BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างในระบบสีย้อมที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของสีย้อม	%Degradation และเวลา	อ้างอิง
BiOI microspherical	Rh B (5 mg L ⁻¹)	92% และ 90 นาที	[119]
BiOI nanosheet	IC (20 mg L ⁻¹)	93% และ 180 นาที	[59]
BiOI nanosheet	Methyl green (10 mg L ⁻¹)	98% และ 180 นาที	[15]
Bi ₂ WO ₆ nanoplates	Rh B (1×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	96% และ 60 นาที	[120]
BiOI flower-like	IC (5×10 ⁻⁵ M)	97% และ 60 นาที	งานวิจัยนี้

4.1.3 สมบัติทางไฟฟ้าและประจุของพื้นผิวของ BiOI

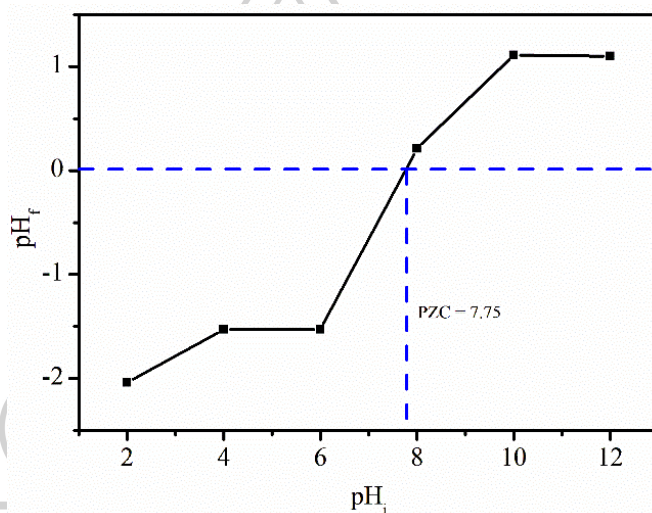
pH_{pzc} ของ BiOI เป็นฟังก์ชันค่า pH ของสารละลาย ซึ่งแสดงในภาพที่ 26 โดยค่า pH_{pzc} ที่วัดได้คือ 7.75 เมื่อค่า pH ของสารละลายต่ำกว่า 7.75 พื้นผิวของ BiOI จะมีประจุบวกเนื่องจากการเพิ่มโปรตอนกับอะตอมหรือโมเลกุล (protonation) ในทางตรงกันข้าม เมื่อค่าพีเอชสูงกว่า 7.75 พื้นผิวจะมีประจุเป็นลบเนื่องจากโปรตอนถูกรวมออกจากอะตอมหรือโมเลกุล (deprotonation) ในการศึกษาครั้งนี้ ใช้สารละลาย IC ที่ค่า pH ประมาณ 5 โดยไม่มีการปรับค่าเพิ่มเติม เนื่องจากค่า pH นี้ต่ำกว่าค่า pH_{pzc} ของ BiOI จึงส่งผลให้พื้นผิวของ BiOI มีประจุบวก ซึ่งเอื้ออำนวยต่อแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตกับโมเลกุลของ IC ที่มีประจุลบ ปฏิสัมพันธ์ที่เพิ่มขึ้นนี้ช่วยเพิ่มการดูดซับ IC บนพื้นผิวของ BiOI ซึ่งนำไปสู่ประสิทธิภาพการสลายตัวด้วยแสงที่ดีขึ้น นอกเหนือจากอิทธิพลต่อการดูดซับสีย้อมแล้ว ค่า pH ของสารละลายยังสามารถส่งผลต่อกระบวนการถ่ายโอนประจุในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้อีกด้วย ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ไอออน H⁺ ส่วนเกินอาจส่งเสริมการรวมตัวของตัวพาประจุที่เกิดจากแสงส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาลดลง ในทางตรงกันข้าม ภายใต้สภาวะที่เป็นด่างสูง การสร้าง •OH จะเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจส่งผลต่อการกระจายตัวของประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดประสิทธิภาพการสลายตัวของสารมลพิษ [117] ดังนั้น การควบคุมค่า pH ของสารละลายให้

เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของ BiOI เพื่อให้สามารถถ่ายโอนประจุได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายมลพิษในระบบน้ำ

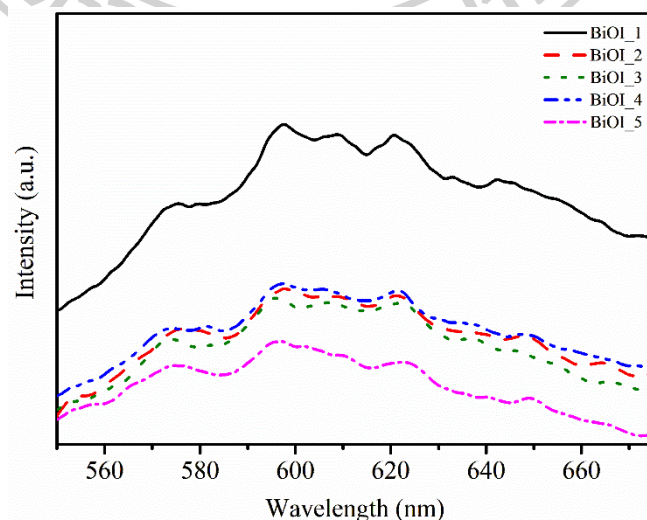
การศึกษาคุณสมบัติการเรืองแสงของ BiOI มีวัตถุประสงค์เพื่อทำความเข้าใจอัตราการรวมตัวของพาหะประจุที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยทั่วไป ความเข้มของสัญญาณ PL ที่สูง บ่งชี้ถึงอัตราการรวมตัวของพาหะประจุที่รวดเร็ว ซึ่งส่งผลให้พาหะประจุที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง จากภาพที่ 27 ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ใช้ คือ 400 nm ในการวัดสเปกตรัม PL ของตัวอย่าง BiOI_1-BiOI_5 พบว่า BiOI_1 มีความเข้มของสัญญาณ PL สูงที่สุด ซึ่งแสดงถึงการรวมตัวของพาหะประจุอย่างรวดเร็ว ขณะที่ความเข้มของสัญญาณ PL ของตัวอย่าง BiOI_2-BiOI_5 ลดลงอย่างต่อเนื่อง ผลการสังเกตนี้บ่งชี้ว่าการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับการลดลงของกระบวนการรวมตัวแบบเรืองแสง (radiative recombination) ซึ่งนำไปสู่อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่ลดลง และส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุดีขึ้น

การวัดค่าผลตอบสนองทางไฟฟ้าเคมีแบบอิมพีแดนซ์เพื่อประเมินประสิทธิภาพการแยกตัวของประจุและคุณสมบัติการขนส่งประจุที่รอยต่อของตัวอย่าง BiOI Nyquist plot ที่ได้จากการวิเคราะห์ EIS ให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับการตอบสนองของอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างภายใต้ศักย์ไฟฟ้าที่กำหนด โดยรัศมีของครึ่งวงกลมที่เล็กลงใน Nyquist plot บ่งชี้ถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่ลดลง ซึ่งสะท้อนถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวพาหะประจุที่ดีขึ้นและการลดลงของการรวมตัวใหม่ของประจุ [121-123] ภาพที่ 28 แสดง Nyquist plot ของตัวอย่าง BiOI_1-BiOI_5 ซึ่งพบว่าตัวอย่าง BiOI_5 มีรัศมีของครึ่งวงกลมที่เล็กที่สุด บ่งชี้ว่าวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลสามารถควบคุมกระบวนการถ่ายโอนประจุที่รอยต่อได้อย่างมีประสิทธิภาพ ความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่ลดลงใน BiOI_5 แสดงให้เห็นถึงการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นและความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตรงรอยต่อที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม แม้ BiOI_5 จะมีคุณสมบัติการถ่ายโอนประจุที่ดี แต่กลับไม่ให้อายุการใช้งานสูงที่สุดในการย่อยสลาย IC (ภาพที่ 21) โดยพบว่า BiOI_3 มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุด โดยสามารถย่อยสลาย IC ได้ถึง 97% ภายใน 60 นาที ข้อแตกต่างนี้สะท้อนถึงความซับซ้อนของกระบวนการขนส่งประจุที่รอยต่อ ซึ่งการแยกประจุที่มีประสิทธิภาพเพียงอย่างเดียวไม่สามารถรับประกันประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดได้ พื้นที่ผิวที่มากเกินไปและข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นใน BiOI_5 อาจนำไปสู่การรวมตัวใหม่ของประจุที่สูงขึ้น เมื่อเวลาผ่านไปจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยรวมลดลง [124, 125] แม้จะมีข้อจำกัดดังกล่าว แต่คุณสมบัติการถ่ายโอนประจุที่โดดเด่นของ BiOI_5 ชี้ให้เห็นว่าอาจมีความเหมาะสมสูงสำหรับการใช้งานด้านการเร่ง

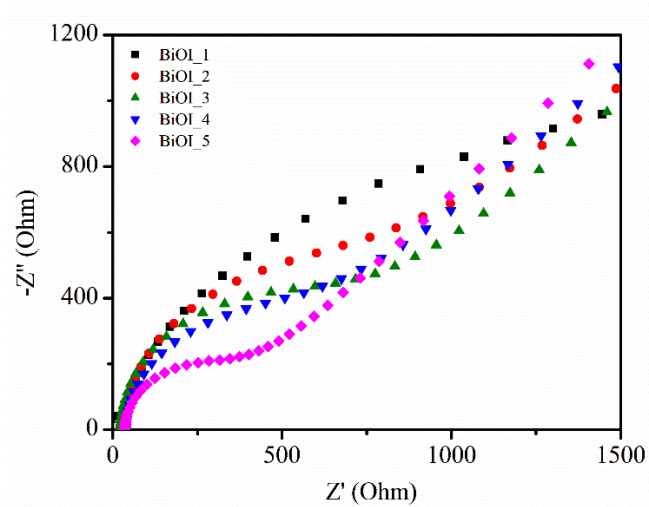
ปฏิกิริยาและออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronics) อื่น ๆ ที่ต้องการการเคลื่อนที่ของประจุที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น BiOI₅ อาจเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสำหรับการแยกน้ำด้วยแสง (photocatalytic water splitting) เนื่องจากการเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนประจุมีความสำคัญต่อการเกิดไฮโดรเจนอย่างมีประสิทธิภาพ [126] นอกจากนี้ พื้นที่ผิวขนาดใหญ่และประสิทธิภาพการขนส่งประจุที่สูงของ BiOI₅ อาจเป็นประโยชน์ในการประยุกต์ใช้งานด้านการฟอกอากาศ เช่น การย่อยสลาย NO_x และสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย (VOCs) [127] อีกทั้งยังสามารถนำไปศึกษาต่อในฐานะวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์กักเก็บและแปลงพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitors) และเครื่องตรวจจับแสง (photodetectors) [128, 129]



ภาพที่ 26 การหา pH_{pzc} ของ BiOI



ภาพที่ 27 สเปกตรัม PL ของ BiOI₁-BiOI₅



ภาพที่ 28 Nyquist plot ของ BiOI_1–BiOI_5 ที่ได้จากการวัด EIS



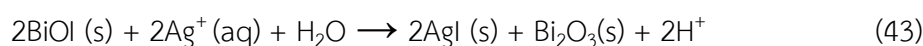
4.2 ผลการปรับแต่งโครงสร้างของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดต์ที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนกับซิลเวอร์ไนเตรต เพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$

4.2.1 ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและเคมีฟิสิกส์ของ BiOI ที่ปรับแต่งโครงสร้างด้วย AgNO_3

การสังเคราะห์สารโดยเจือปนในการศึกษาคืออัตราส่วนโดยมวลของ $\text{BiOI}:\text{AgNO}_3$ ได้แก่ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 โดยใช้สัญลักษณ์ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI พบว่าสารที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนจะมีเฉดสีค่อย ๆ เปลี่ยนไป BiOI และ AgI บริสุทธิ์จะมีสีส้มและสีเขียวยอ่อน เมื่อมีการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยมวลของ $\text{BiOI}:\text{AgNO}_3$ จะทำให้ BA-70:30 เป็นผงสีส้มอ่อน BA-50:50 BA-30:70 เป็นผงสีเขียวอมเหลือง แสดงให้เห็นว่ามีการแลกเปลี่ยนไอออนอย่างชัดเจน ทำให้ตัวอย่างมีปริมาณ AgI มากขึ้นตามการเพิ่มมวลของ AgNO_3 ดังแสดงในภาพที่ 29

โครงสร้างเฟสของ BiOI AgI และเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ได้รับการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 30 พบว่า AgI มีพีคการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง $2\theta = 22.39^\circ 23.68^\circ 25.37^\circ 39.30^\circ$ และ 45.40° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึก (100) (002) (101) (110) และ (200) ตรงกับเฟสเฮกซะโกนอลของ AgI (JCPDS No. 09-0374) [130, 131] สำหรับ BiOI พบสัญญาณการเลี้ยวเบนที่เด่นชัด 6 ตำแหน่ง ได้แก่ $29.64^\circ 31.66^\circ 37.39^\circ 45.37^\circ 51.34^\circ$ และ 55.12° สามารถจำแนกได้เป็นระนาบ (102) (110) (112) (200) (114) และ (212) ซึ่งสอดคล้องกับระบบผลึกแบบเตตระโกนอลของ BiOI (JCPDS No. 10-0445) [22] สำหรับ Bi_2O_3 บริสุทธิ์พบว่าเป็นผลึกน้อยมาก ส่วนเฮเทอโรจังก์ชัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 พบว่ามีสัญญาณ XRD ที่สอดคล้องกับเฟสของ Bi_2O_3 และ AgI โดยพีคของบิสมัทออกไซด์สอดคล้องกับเฟสโมโนคลินิก (monoclinic) ของ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 41-1449) [132] อย่างไรก็ตาม ไม่พบสัญญาณที่เป็นของ BiOI ในเฮเทอโรจังก์ชันเหล่านี้ ซึ่งบ่งชี้ว่า BiOI ได้ถูกเปลี่ยนเฟสไปโดยสมบูรณ์ระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน โดยเชื่อว่า Ag^+ ได้ทำปฏิกิริยากับ BiOI ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น Bi_2O_3 และเกิดการก่อตัวของ AgI บนพื้นผิวด้วย [133] แม้ว่าพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 28.39^\circ$ จะเป็นพีคการเลี้ยวเบนหลักของเฟส Bi_2O_3 แต่การเพิ่มขึ้นของความเข้มที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.38^\circ$ ไม่ได้บ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุ หากแต่สะท้อนถึงการเปลี่ยนแปลงในทิศทางผลึก (crystallographic orientation) หรือระดับการเป็นผลึก (crystallinity) ของวัสดุเท่านั้น การปรากฏของพีคการเลี้ยวเบนหลายตำแหน่งที่สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS ของ Bi_2O_3 ยืนยันได้ว่าวัสดุยังคงอยู่ในเฟส Bi_2O_3 เดิม นอกจากนี้ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ AgNO_3 พบว่าความเข้มของสัญญาณ AgI ที่ระนาบ (002) เพิ่มสูงขึ้น บ่งบอกถึงปริมาณของ AgI ที่

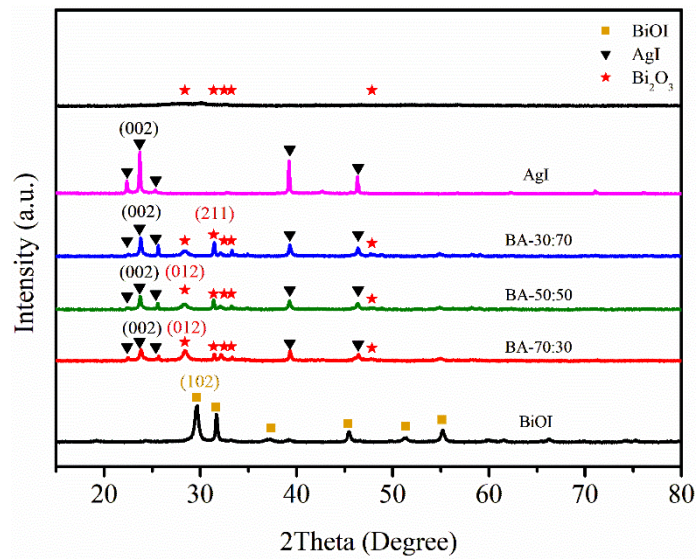
เพิ่มขึ้นในเฮเทอโรจันซัน ทั้งนี้ ไม่พบสัญญาณจากสิ่งเจือปนใด ๆ ในทุกตัวอย่าง แสดงให้เห็นถึงความบริสุทธิ์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในระดับสูง ในการทดลองนี้ โครงสร้าง BiOI ถูกนำมาใช้เป็นแหล่งของ I^- เพื่อทำปฏิกิริยากับ Ag^+ ในสารละลายผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน เพื่อเป็นสารเร่งปฏิกิริยา ด้วยแสง Bi_2O_3/AgI ดังสมการ



ขนาดผลึกเฉลี่ยคำนวณได้จากสมการที่ 35 Bi_2O_3 ถูกพิจารณา ณ พิกการเลี้ยวเบนหลักที่ ตำแหน่ง $2\theta = 28.39^\circ$ ซึ่งพบว่ามีค่าขนาดผลึกประมาณ 12–16 nm เมื่อพิจารณาเฮเทอโรจันซัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 พบว่ามีขนาดผลึกเฉลี่ยเล็กกว่า AgI บริสุทธิ์ซึ่งมีค่าประมาณ 61.72 nm ที่ระนาบ (002) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดการผสมเชิงซ้อน (hybridization) ระหว่าง Bi_2O_3 กับ AgI ดังสรุปไว้ในตารางที่ 7 ทั้งนี้ ขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณจากพิกการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (002) ของ AgI ที่ตำแหน่ง $2\theta = 23.68^\circ$ และระนาบ (012) ของ Bi_2O_3 ที่อยู่ใกล้ตำแหน่ง 28.39° ของ เฮเทอโรจันซันมีขนาดลดลง อาจมีสาเหตุมาจากผลของปฏิสัมพันธ์บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (interface effects) และการเจริญเติบโตร่วมกัน (co-growth) ของ Bi_2O_3 และ AgI ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ส่วน Bi_2O_3 ไม่ได้มีการคำนวณขนาดผลึกเนื่องจากมีความเป็นผลึกต่ำเกินไป



ภาพที่ 29 ลักษณะทางกายภาพที่มองเห็นได้ด้วยตาของ (a) BiOI (b) BA-70:30 (c) BA-50:50 (d) BA-30:70 และ (e) AgI



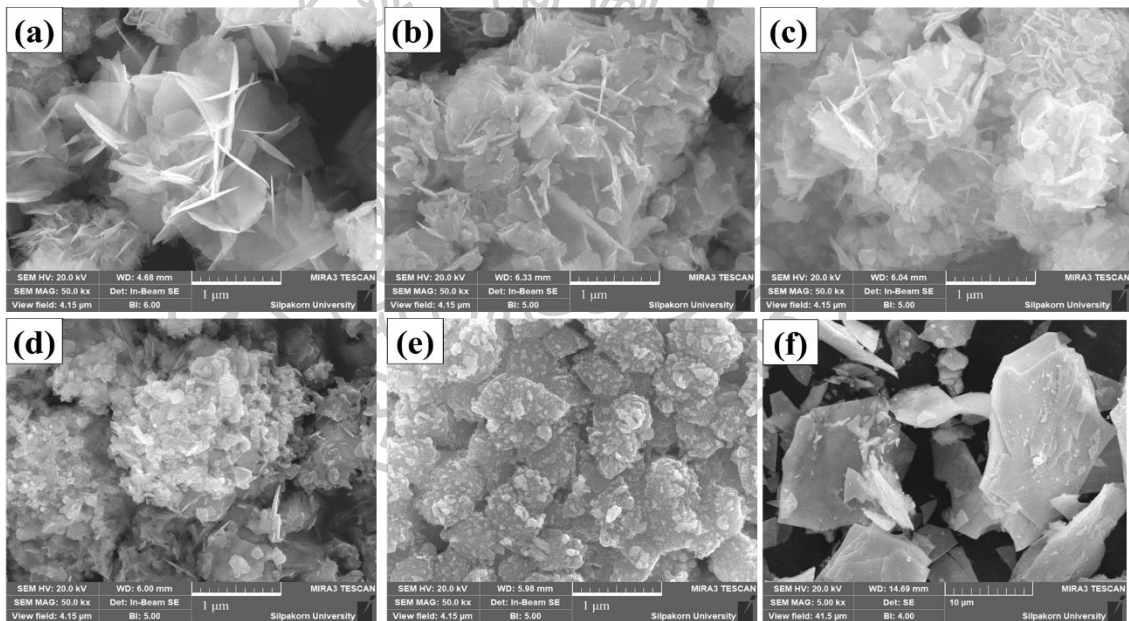
ภาพที่ 30 กราฟ XRD ของตัวอย่างของ BiOI AgI Bi_2O_3 และเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ที่เตรียมด้วยอัตราส่วนมวลของ BiOI/ AgNO_3 ต่างกัน

ตารางที่ 8 ขนาดผลึกของตัวอย่าง BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI คำนวณโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์

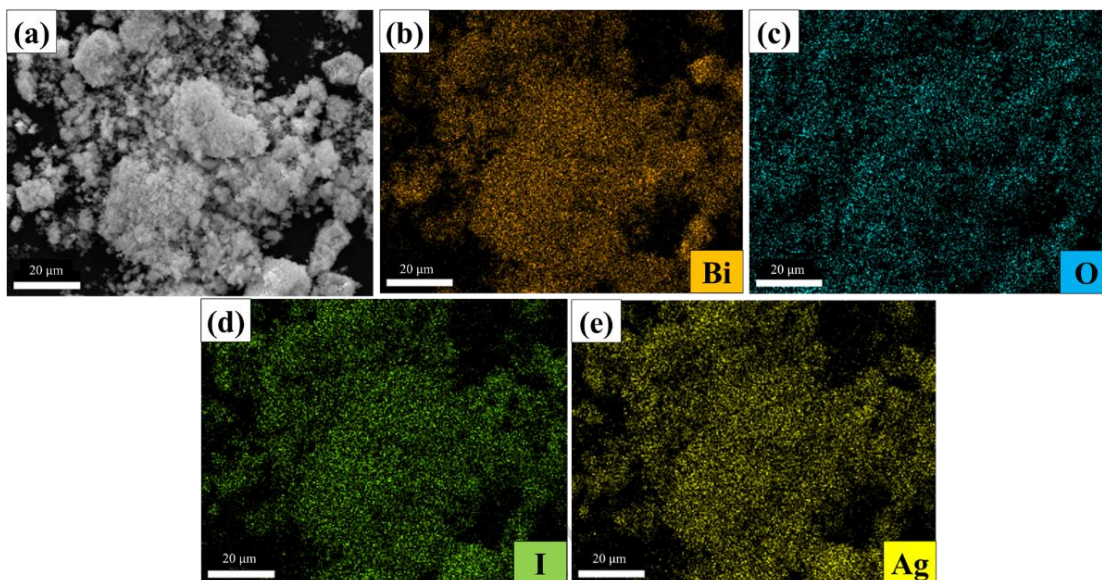
ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)		
	พีคของ BiOI (29.64°)	พีคของ Bi_2O_3 (28.39°)	พีคของ AgI (23.68°)
BiOI	17.66	-	-
BA-70:30	-	15.88	44.47
BA-50:50	-	12.66	36.39
BA-30:70	-	13.28	38.12
AgI	-	-	61.72

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ได้รับการวิเคราะห์โดยใช้กล้อง FE-SEM ตัวอย่าง BiOI บริสุทธิ์แสดงให้เห็นโครงสร้างคล้ายดอกไม้ที่มีการจัดเรียงตัวของแผ่นนาโนอย่างชัดเจน (ภาพที่ 31(a)) โครงสร้างลำดับชั้นดังกล่าวมีความเหมาะสมอย่างยิ่งต่อการประยุกต์ในงานด้านการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและสามารถกระเจิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งช่วยเพิ่มการดูดซับสารมลพิษและช่วยเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น

ยิ่งขึ้น ที่น่าสังเกตคือ โครงสร้างแผ่นบางนี้ยังคงหลงเหลืออยู่บางส่วนในเฮเทอโรจันซ์ BA-70:30 และ BA-50:50 (ภาพที่ 31(b)–(c)) แม้จะผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย Ag^+ แล้ว อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มมวล AgNO_3 จะพบว่าแผ่นนาโนมีการรวมตัวกันและมีการเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบมากขึ้น โดยเฉพาะในตัวอย่าง BA-30:70 ซึ่งโครงสร้างแบบแผ่นบางนาโนแทบไม่ปรากฏให้เห็นอีกต่อไป และถูกแทนที่ด้วยอนุภาคที่จับตัวกันเป็นกลุ่ม (agglomerated particles) แสดงให้เห็นว่าการเติม AgNO_3 ในปริมาณมากอาจรบกวนเสถียรภาพเชิงโครงสร้างของ BiOI ได้ ในขณะที่ตัวอย่าง AgI บริสุทธิ์ (ภาพที่ 31(e)) พบว่าเป็นอนุภาคทรงกลมกระจายตัวแบบสุ่ม มีขนาดเฉลี่ยประมาณ $1 \mu\text{m}$ ขณะที่ Bi_2O_3 บริสุทธิ์ (ภาพที่ 31(f)) จะมีโครงสร้างเป็นแผ่นนาโนขนาดใหญ่และหนา เพื่อยืนยันการกระจายตัวของธาตุในเฮเทอโรจันซ์ จึงได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วย EDS ของตัวอย่าง BA-50:50 โดยภาพที่ 32(a) แสดงภาพ FE-SEM ที่ใช้ในการทำ mapping และภาพที่ 32(b)–(e) แสดงการกระจายของธาตุบิสมัท (สีส้ม) ออกซิเจน (สีน้ำเงิน) ไอโอดีน (สีเขียว) และเงิน (สีเหลือง) ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าธาตุต่าง ๆ กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของเฮเทอโรจันซ์



ภาพที่ 31 FE-SEM ของ (a) BiOI (b) BA-70:30 (c) BA-50:50 (d) BA-30:70 (e) AgI และ (f) Bi_2O_3



ภาพที่ 32 (a) ภาพ FE-SEM ของ BA-50:50 โดยแสดงการกระจายตัวของธาตุ (b) บิสมัท (สีส้ม) (c) ออกซิเจน (สีน้ำเงิน) (d) ไอโอดีน (สีเขียว) และ (e) เงิน (สีเหลือง)

ตารางที่ 9 องค์ประกอบเชิงอะตอมของ บิสมัท ออกซิเจน ไอโอดีน และเงินของแต่ละตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์ EDS

ตัวอย่าง	%atomic			
	บิสมัท	ออกซิเจน	ไอโอดีน	เงิน
BiOI	30.66	35.75	33.59	-
BA-70:30	21.50	42.21	21.20	15.10
BA-50:50	20.80	39.50	21.80	18.17
BA-30:70	20.64	23.50	30.74	25.12
AgI	-	-	48.42	51.58
Bi ₂ O ₃	20.98	79.02	-	-

องค์ประกอบเชิงอะตอม (%atomic) ของบิสมัท ออกซิเจน ไอโอดีน และเงินที่วัดได้จากสเปกตรัม EDS สรุปไว้ในตารางที่ 9 ซึ่งยืนยันถึงการอยู่ร่วมกันของ Bi₂O₃ และ AgI ภายในตัวอย่าง และสะท้อนแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของปริมาณเงินตามการเพิ่มปริมาณ AgNO₃ ในกระบวนการสังเคราะห์ นอกจากนี้ ไม่พบธาตุเจือปนอื่นใดในตัวอย่าง ซึ่งส่งเสริมกับผลการวิเคราะห์ XRD ที่แสดงถึงความบริสุทธิ์ของเฟสวัสดุในระดับสูง

พันธะเคมีของตัวอย่าง BiOI AgI และเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI ได้รับการศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในภาพที่ 33 สำหรับตัวอย่าง BiOI บริสุทธิ์ พบสัญญาณการดูดกลืนที่บริเวณ ~486 cm⁻¹ ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดของพันธะ Bi-O ในขณะที่สัญญาณที่ตำแหน่ง ~543 cm⁻¹ สามารถระบุได้ว่าเป็นโหมดการสั่นของพันธะ Ag-I ในโครงสร้างของ AgI [24] สำหรับเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI พบการปรากฏของสัญญาณใหม่ที่ ~813 cm⁻¹ และ ~1335 cm⁻¹ ซึ่งบ่งชี้ถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ Bi-O ในโครงสร้างของ Bi₂O₃ เฟสโมโนคลินิก นอกจากนี้ สัญญาณที่ตำแหน่ง ~1031 cm⁻¹ อาจสัมพันธ์กับการสั่นแบบอสมมาตรของพันธะ Bi-O ซึ่งได้รับอิทธิพลจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเฉพาะที่หรือปฏิสัมพันธ์กับสภาพแวดล้อมโดยรอบ [134] ทั้งนี้ ตัวอย่างทั้งหมดแสดงสัญญาณการดูดกลืนแบบกว้างบริเวณ ~3487 cm⁻¹ ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H โดยทั่วไปจะเกิดจากการดูดซับของโมเลกุลน้ำและหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิว [135] หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้ยังอาจมีบทบาทสำคัญในการส่งเสริมประสิทธิภาพการเกิดเร่งปฏิกิริยา โดยทำหน้าที่เป็นแหล่งในการสร้างอนุมูลอิสระภายใต้การฉายแสง การปรากฏขึ้นหรือการเพิ่มความเข้มของสัญญาณที่สัมพันธ์กับ Bi₂O₃ และ AgI ประกอบกับการลดลงของสัญญาณเฉพาะของ BiOI บ่งชี้ถึงการเกิดกระบวนการเปลี่ยนเฟส (phase transformation) อันเนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนไอออนที่เหนี่ยวนำด้วย Ag⁺ ซึ่งเป็นหลักฐานที่ยืนยันถึงการก่อตัวของเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI ได้สำเร็จ และแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระดับโมเลกุลอย่างชัดเจน

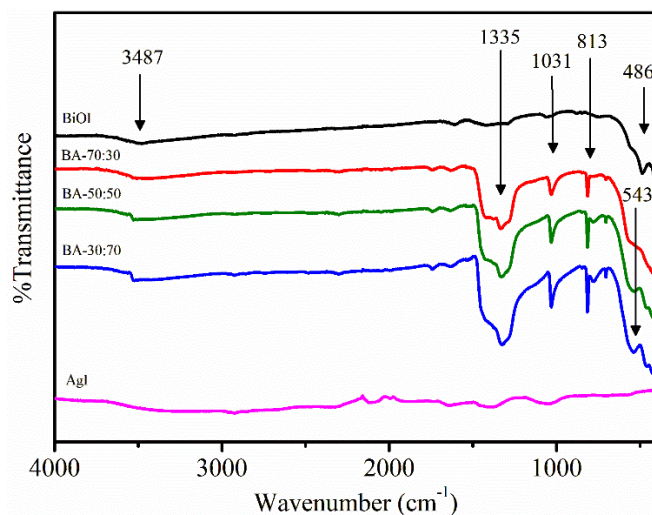
การแลกเปลี่ยนไอออนของ BiOI และ AgNO₃ สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (44)–(47) [136, 137]



ผลลัพธ์ที่สังเกตได้

- อาจมีการเกิดตะกอนของ BiO(NO₃) และ AgOI ขึ้นอยู่กับสถานะของปฏิกิริยา

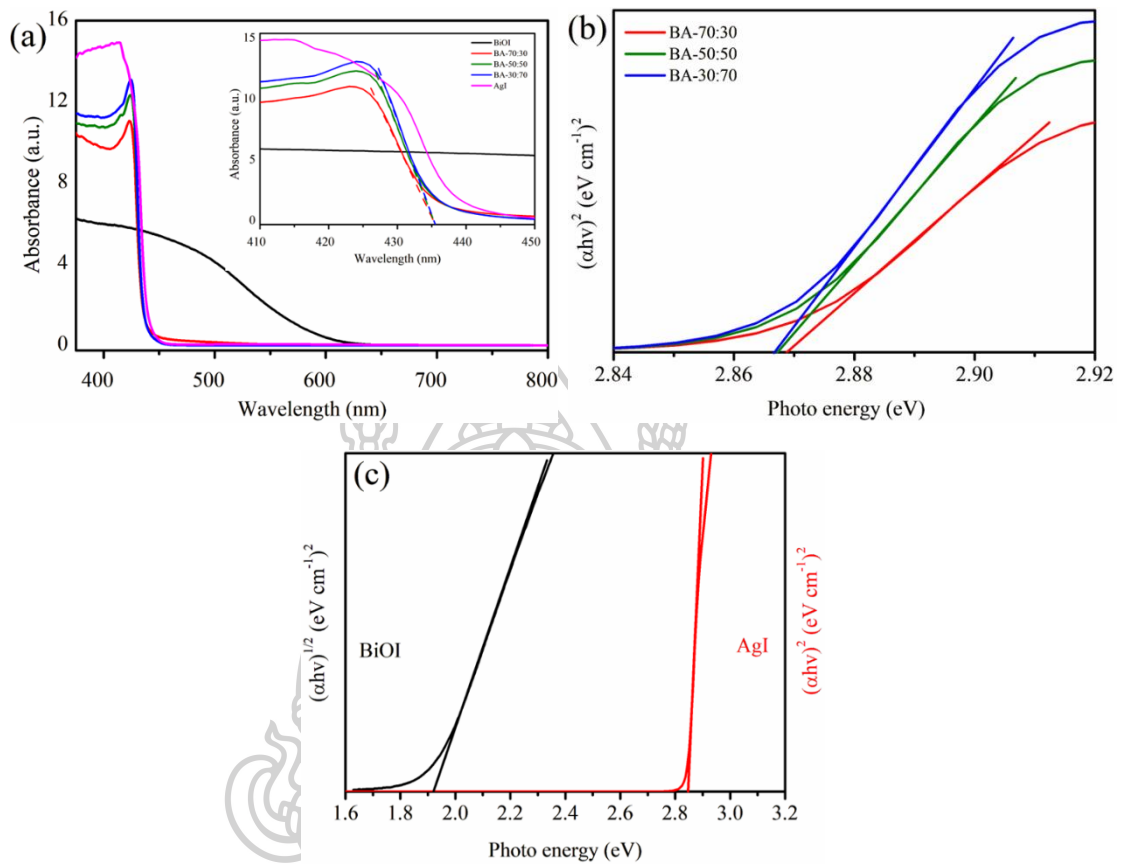
ทั้งนี้ BiO(NO₃) มีแนวโน้มละลายในน้ำได้ดีขึ้นเมื่อมี NO₃⁻ และอาจถูกชะล้างออกไป ส่วน AgOI มีความไม่เสถียรและอาจเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นหรือถูกชะล้างออกได้ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม



ภาพที่ 33 การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ซึ่งสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนโดยมวลของ BiOI:AgNO₃ ที่แตกต่างกัน

การดูดกลืนแสงของตัวอย่าง BiOI AgI และเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI ได้รับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS ดังแสดงในภาพที่ 34(a) พบว่าเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI ทุกตัวอย่าง ได้แก่ BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 แสดงพฤติกรรมดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงที่มองเห็นได้ โดยมีขอบการดูดกลืนปรากฏใกล้บริเวณ 435 nm ซึ่งบ่งชี้ถึงความสามารถของวัสดุดังกล่าวในการตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้ และมีศักยภาพในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงที่มองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ ค่าช่องว่างแถบพลังงานของเฮเทอโรจังก์ชัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 มีค่าประมาณ 2.87 eV ดังแสดงในภาพที่ 34(b) ทั้งนี้ BiOI เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะแถบพลังงานแบบอ้อม ขณะที่ AgI เป็นสารกึ่งตัวนำแบบแถบพลังงานตรง ทำให้ค่าดัชนี n ใน Tauc Plot (สมการที่ 30) มีค่าเท่ากับ 2 สำหรับ BiOI และ 1/2 สำหรับ AgI ตามลำดับ ในภาพที่ 34(c) พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของ BiOI และ AgI อยู่ที่ 1.92 eV และ 2.84 eV ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจากงานวิจัยก่อนหน้า [113, 138] ยืนยันความถูกต้องของค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้จากการวิเคราะห์เชิงแสงด้วยเทคนิค UV-Vis DRS นอกจากนี้เพื่อให้เข้าใจกลไกการแยกประจุในโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันได้ดีขึ้น สามารถคำนวณขอบแถบวาเลนซ์ และแถบนำไฟฟ้าได้โดยใช้สมการที่ 36 และ 37 โดยที่ ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสัมบูรณ์ของ Bi₂O₃ และ AgI คือ 6.24 eV และ 5.48 eV ตามลำดับ [133] ดังนั้น E_{VB}/E_{CB} ของ Bi₂O₃ จึงมีค่าอยู่ที่ 3.17/0.32 eV ($E_g \sim 2.85$ eV [139, 140]) และ AgI 2.40/-0.44 eV ตามลำดับ ตำแหน่งขอบแถบดังกล่าวช่วยให้ตัวพาประจุ

เคลื่อนตัวไปตามทิศทางต่าง ๆ ที่ขอบเขตระหว่างวัสดุ (interface) ของ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ซึ่งเป็นประโยชน์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาดูดกลืนแสงที่ขับเคลื่อนด้วยแสงที่ตามองเห็นได้

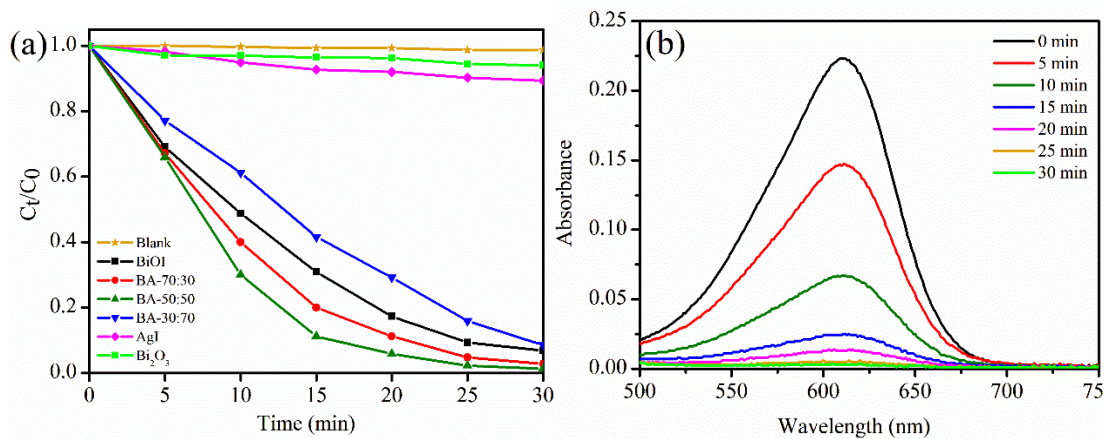


ภาพที่ 34 แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุโดยใช้เทคนิค UV-Vis DRS (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ BiOI AgI และเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ (b) กราฟ Tauc plots ของเฮเทอโรจังก์ชัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 ที่ใช้ในการประมาณช่องว่างแถบพลังงาน (c) การคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานของ Bi_2O_3 (สารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานอ้อม) และ AgI (สารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานตรง)

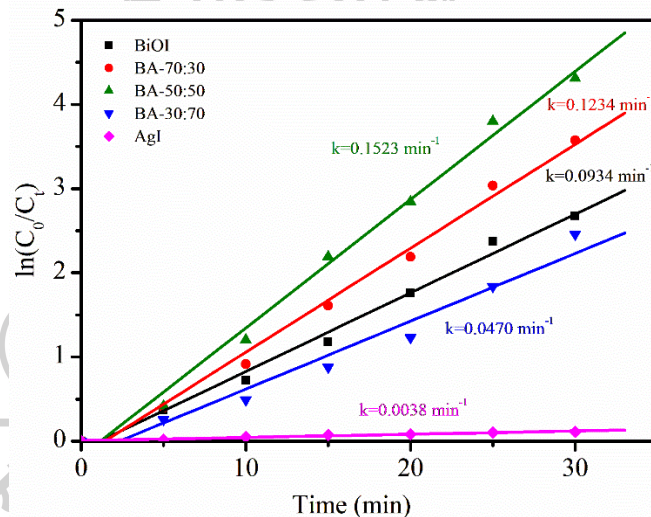
4.2.2 ประสิทธิภาพและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ BiOI ที่ปรับแต่งด้วย AgNO₃

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นได้รับการวิเคราะห์โดยศึกษาการสลายสาร IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ ดังแสดงในภาพที่ 35(a) ไม่พบการสลายตัวของ IC ในชุดทดลองควบคุม (blank experiment) ซึ่งบ่งชี้ว่า IC มีความเสถียรสูงต่อแสงในช่วงดังกล่าว ทั้งกระบวนการสลายตัวด้วยแสงโดยตรงและกระบวนการสลายตัวที่เกิดจากการกระตุ้นของสีย้อมเอง (dye-sensitized degradation) จึงมีบทบาทน้อยมากหรือไม่มีผลต่อการสลายตัวภายใต้เงื่อนไขการทดลองนี้ ผล โดยพบว่า AgI และ Bi₂O₃ บริสุทธิ์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายต่ำ โดยสามารถกำจัด IC ได้เพียงประมาณ 10% และ 6% ภายในเวลา 30 นาที ตามลำดับ ในขณะที่ BiOI บริสุทธิ์สามารถย่อยสลาย IC ได้ประมาณ 93% ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้เฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI เป็นสารเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะในตัวอย่าง BA-50:50 ซึ่งสามารถย่อยสลาย IC ได้ถึง 99% ภายในเวลา 30 นาที สำหรับตัวอย่าง BA-70:30 ก็แสดงสมรรถนะที่ดีเช่นกัน ขณะที่ BA-30:70 มีประสิทธิภาพลดลงเล็กน้อย (91%) ซึ่งบ่งชี้ว่าการมี AgI ในปริมาณมากเกินไปอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ความแตกต่างของประสิทธิภาพดังกล่าวอาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการแยกประจุ (charge separation dynamics) และคุณสมบัติของพื้นผิวที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา [38, 39] ทั้งนี้ ในระหว่างกระบวนการย่อยสลาย พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของ IC ที่ความยาวคลื่น 611 nm ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งแสดงถึงการลดลงของความเข้มข้นอย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่พบสัญญาณการดูดกลืนใหม่ในสเปกตรัม บ่งบอกว่าไม่มีผลิตภัณฑ์กลาง (intermediate products) ที่สามารถตรวจวัดได้เกิดขึ้นในระบบ และ IC ถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 35(b)

จากปฏิกิริยาการสลายตัวตามจลนพลศาสตร์อันดับที่หนึ่งอธิบายโดยสมการที่ 12 สามารถสร้างกราฟการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา แสดงไว้ในภาพที่ 49 โดยค่า k สำหรับตัวอย่าง BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI มีค่าเท่ากับ 0.0934 0.1234 0.1523 0.0470 และ 0.0038 min⁻¹ ตามลำดับ ทั้งนี้ ค่า k ของตัวอย่าง BA-50:50 สูงกว่า BiOI และ AgI ถึง 1.6 และ 40 เท่า ตามลำดับ ภายใต้เงื่อนไขการทดลองเดียวกัน ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับแต่งอย่างเหมาะสมของเฮเทอโรจังก์ชัน BA-50:50 ซึ่งน่าจะเกิดการถ่ายเทประจุที่สมดุลและการสัมผัสระหว่างเฟสที่ดีในบริเวณรอยต่อของเฮเทอโรจังก์ชัน



ภาพที่ 35 (a) การสลายตัวของ IC โดยใช้แสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (b) สเปกตรัมการดูดกลืนของการสลายตัวของ IC ของ BA-50:50 เมื่อเวลาผ่านไป

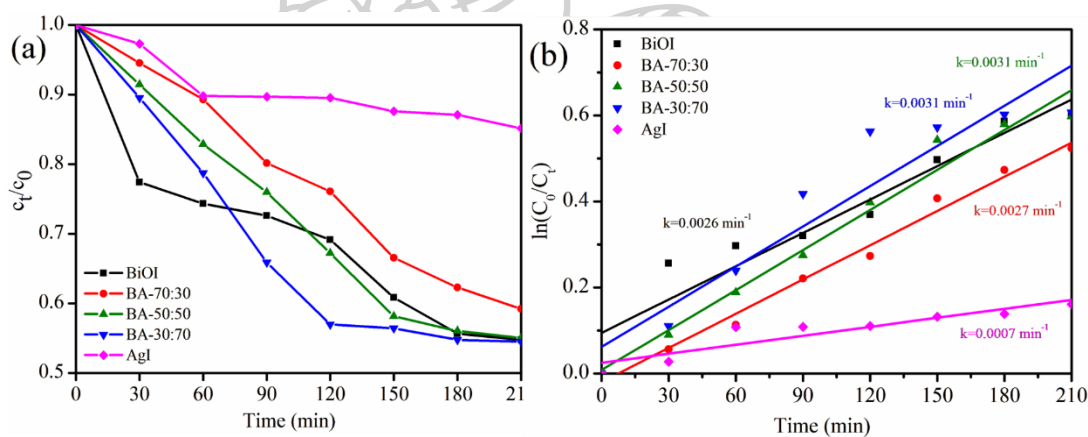


ภาพที่ 36 กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของการย่อยสลาย IC ของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI

นอกจากนี้ได้มีการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวอย่างทั้งหมด โดยศึกษาการสลายสาร MB ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ ดังแสดงในภาพที่ 37(a) ในกรณีของ BiOI โมเลกุลของสีย้อม MB ประมาณ 45% ถูกสลายตัวหลังจากการฉายแสงเป็นเวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที อย่างไรก็ตาม การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของเฮเทอโรจังก์ชัน Bi₂O₃/AgI มีการสลาย MB ประมาณ 40-45% นอกจากนี้ยังพบอีกว่าปริมาณ AgI ในเฮเทอโรจังก์ชันมีบทบาทสำคัญต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และปริมาณ AgI เพียงเล็กน้อย (BA-70:30) อาจไม่ส่งผลให้การสลายตัวของเมทิลีนบลูดีขึ้น เมื่อปริมาณ AgI เพิ่มขึ้น (BA-30:70) การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุดจะเกิดขึ้น โดยสีย้อม MB ถูกสลาย 45.5% ในภาพที่ 37(b) แสดงค่า k ที่คำนวณได้จากสมการจลนศาสตร์อันดับหนึ่ง ได้แก่ 0.0026

0.0027 0.0031 0.0031 และ 0.0007 min^{-1} สำหรับ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า BA-50:50 และ BA-30:70 มีอัตราการสลายตัวของ MB ที่สูงกว่า BiOI และ AgI แม้จะไม่มากนัก ทั้งนี้ หากเปรียบเทียบระยะเวลาและอัตราการสลายตัวของ IC และ MB จะพบว่ามีความแตกต่างกันมาก ซึ่งเป็นผลมาจากประเภทของสีย้อมทั้ง 2 ชนิด โดยสีย้อม IC จะมีประจุลบ และสีย้อม MB มีประจุบวก เนื่องจากการทดสอบสลายสีย้อมที่เกิดขึ้นจะใช้น้ำปราศจากไอออนที่มี $\text{pH} = 5$ ซึ่งส่งผลให้พื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบมีประจุบวก การทำงานร่วมกันระหว่างพื้นผิวประจุบวกของสารเร่งปฏิกิริยาและสีย้อมประจุลบจึงทำงานได้ดีกว่า ทั้งในแง่ของการดูดซับและการสลายตัว ดังนั้นการสลายตัวของ IC ที่มีประจุลบจึงใช้เวลาที่น้อยและมีอัตราการสลายตัวสูงกว่าการสลายตัวของ MB

ตารางที่ 10 แสดงการวิเคราะห์เปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาแสง $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ที่มีสัณฐานโครงสร้าง สีย้อม และเงื่อนไขการทดลองที่แตกต่างกันอย่างหลากหลาย โดยโครงสร้างคล้ายดอกไม้ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้แสดงประสิทธิภาพที่เหนือกว่าภายใต้เงื่อนไขที่ใกล้เคียงกัน และมีประสิทธิภาพเทียบเคียงหรือสูงกว่าระบบ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ที่มีรายงานไว้ก่อนหน้านี้



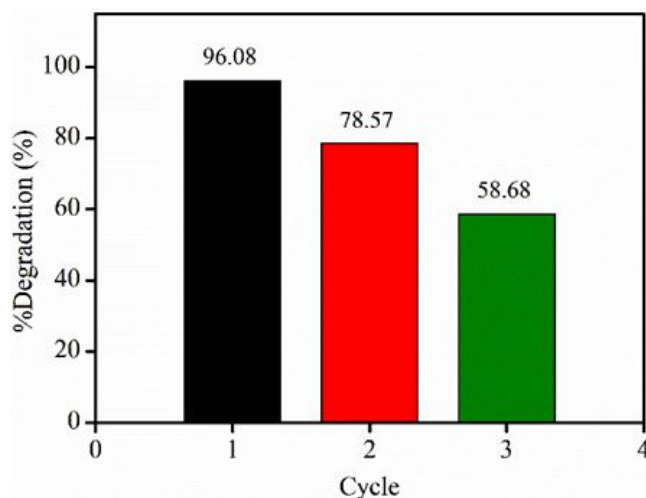
ภาพที่ 37 (a) การสลายตัวของ MB ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (b) กราฟจลนศาสตร์อันดับหนึ่งของการย่อยสลาย MB ของ BiOI BA-70:30 BA-50:50 BA-30:70 และ AgI

ตารางที่ 10 สรุปประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหลากหลายทางโครงสร้างในระบบสีย้อมที่แตกต่างกัน

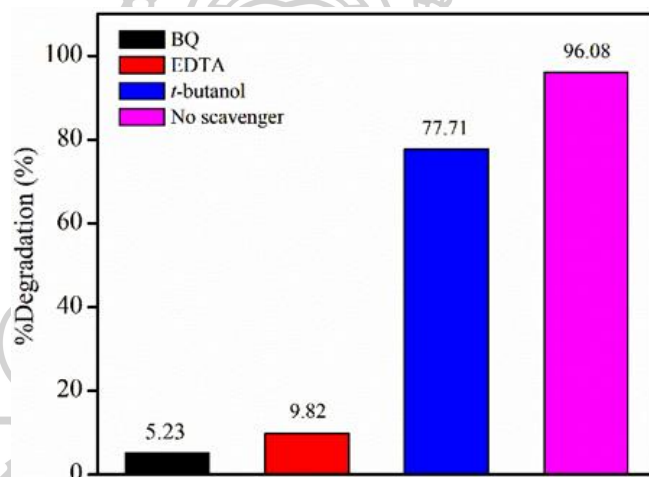
ตัวอย่าง	โครงสร้าง	ความเข้มข้นของสีย้อม	%Degradation และเวลา	อ้างอิง
Bi ₂ O ₃ /Agl	Agl NPs Bi ₂ O ₃ flat-sphere	Rh B (1×10 ⁻⁵ M)	97% และ 60 นาที	[25]
Bi ₂ O ₃ /Agl	Agl spherical Bi ₂ O ₃ flower-like	MO (20 mg L ⁻¹)	95% และ 60 นาที	[133]
Ag-Agl/BiOI- Bi ₂ O ₃	BiOI nanosheets Agl NPs Bi ₂ O ₃ flake-like	MO (20 mg L ⁻¹)	95% และ 60 นาที	[24]
Bi ₂ O ₃ /Agl	Agl spherical Bi ₂ O ₃ flower-like	IC (5×10 ⁻⁵ M)	99% และ 30 นาที	งานวิจัยนี้

ความเสถียรของตัวอย่าง BA-50:50 ได้รับการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ต่อเนื่องกันสามรอบ ดังแสดงในภาพที่ 38 ผลการทดลองพบว่ามีแนวโน้มการลดลงของประสิทธิภาพอย่างค่อยเป็นค่อยไปตลอดทั้งสามรอบการใช้งาน อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการย่อยสลายยังคงอยู่ในระดับสูงกว่า 50% ในทุกรอบการทดลอง การลดลงของประสิทธิภาพดังกล่าวอาจเกิดจากการเกิดการสะสมของสารตกค้างจากกระบวนการย่อยสลายบนพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดการปิดกั้นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาและลดความสามารถในการดูดซับแสงหรือประจุที่ผิววัสดุ [139, 140]

การศึกษาชนิดของอนุมูลอิสระที่มีบทบาทในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสดงในภาพที่ 39 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติม BQ และ EDTA ทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งบ่งชี้ว่าอนุมูล O₂^{•-} และ h⁺ เป็นชนิดของอนุมูลอิสระที่ออกฤทธิ์หลักซึ่งมีบทบาทสำคัญในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในทางกลับกัน การเติม *t*-butanol ส่งผลกระทบบต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงให้เห็นว่า •OH มีบทบาทเพียงเล็กน้อยต่อการกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในระบบนี้



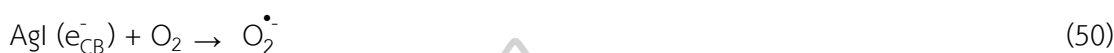
ภาพที่ 38 ผลการทดสอบความสามารถในการใช้ซ้ำของ BA-50:50 ภายใต้แสงที่มองเห็นได้



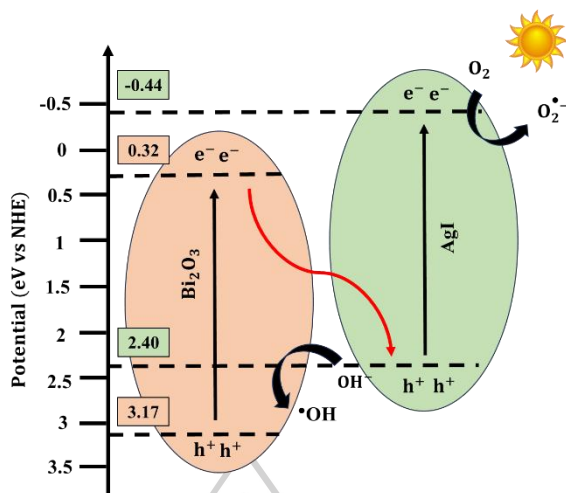
ภาพที่ 39 ผลกระทบของสารดักจับอนุมูลอิสระชนิดต่าง ๆ ต่อประสิทธิภาพการย่อยสลาย IC ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้โดย BA-50:50

กลไกสำหรับการย่อยสลายสาร IC ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ แสดงไว้ในภาพที่ 40 ภายใต้การฉายรังสีแสงที่มองเห็นได้ ทั้ง Bi_2O_3 และ AgI สามารถดูดกลืนโฟตอนและกระตุ้นให้เกิดการสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล จากการจัดเรียงแถบพลังงาน (band alignment) อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในแถบนำไฟฟ้าของ Bi_2O_3 (0.32 eV) จะรวมตัวกับโฮลในแถบวาเลนซ์ของ AgI (2.40 eV) [141] การรวมตัวของประจุในลักษณะนี้นำไปสู่การแยกตัวของอิเล็กตรอนและโฮลอย่างมีประสิทธิภาพ โดยอิเล็กตรอนที่สะสมใน AgI จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ดูดซับบนพื้นผิวเพื่อสร้าง O_2^- ในขณะที่โฮลใน Bi_2O_3 จะทำหน้าที่ออกซิไดซ์โมเลกุลอินทรีย์โดยตรง นอกจากนี้ โฮลบางส่วนในแถบวาเลนซ์ของ Bi_2O_3 อาจทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อผลิต $\cdot\text{OH}$ ได้อีกด้วย

[24] กลไกที่เสนอนี้สอดคล้องกับผลการทดลองดักจับอนุมูลอิสระ ซึ่งระบุว่า $O_2^{\cdot-}$ และ h^+ เป็นอนุมูลอิสระที่ทำงานหลัก ขณะที่ $\cdot OH$ มีบทบาทรองในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยรวม ขั้นตอนของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงทั้งหมดสามารถสรุปได้ในสมการต่อไปนี้



กลไกการถ่ายเทประจุแบบ Z-scheme ที่แสดงไว้สามารถอธิบายถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในตัวอย่าง BA-50:50 ได้อย่างชัดเจน แม้ว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของเฮเทอโรจังก์ชัน BA-70:30 BA-50:50 และ BA-30:70 จะอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน แต่การลดลงของขนาดผลึกอาจมีส่วนช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพโดยการเพิ่มความหนาแน่นของขอบเขตเกรน (grain boundary density) และส่งเสริมการถ่ายเทประจุบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (interfacial charge transfer) นอกจากนี้ กลไกแบบ Z-scheme ยังช่วยส่งเสริมการแยกประจุได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยที่ยังคงรักษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ดีของทั้ง Bi_2O_3 และ AgI ไว้อย่างครบถ้วน ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 40 แผนผังแสดงกลไกการย่อยสลาย IC ด้วยแสงโดย Bi₂O₃/AgI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ

1. การควบคุมโครงสร้างของ BiOI ด้วยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนตัวทำละลายระหว่างน้ำปราศจากไอออนและเอทิลีนไกลคอล
2. การสังเคราะห์โครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชัน $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้ BiOI เป็นแม่แบบเพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชันที่มีประสิทธิภาพในการถ่ายโอนประจุ

5.1 ผลของสัดส่วนตัวทำละลายต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของ BiOI

จากการเตรียมผง BiOI โดยศึกษาอัตราส่วนตัวทำละลาย คือ ปริมาตร DI:EG พบว่าสัดส่วนตัวทำละลายส่งผลต่อการควบคุมการรวมตัวของผลึกและทำให้ได้ BiOI ที่มีโครงสร้างแผ่นบางเรียงตัวซ้อนกันคล้ายดอกไม้ โดยขนาดของผลึกของ BiOI_1 จะมีโครงสร้างคล้ายดอกไม้ขนาดใหญ่ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลมากขึ้นจะเห็นว่าขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง ทั้งนี้ BiOI ที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลและแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็น โดยมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแถบประมาณ 1.92 eV โครงสร้างนี้มีผลต่อสมบัติการดูดกลืนแสงและการถ่ายเทประจุ ซึ่งเป็นผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง กล่าวคือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาสำหรับ BiOI โดยใช้แบบจำลองจลนศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง พบว่าค่า k ของ BiOI_3 อยู่ที่ 0.0934 min^{-1} โดยสลาย IC 93% ภายใน 60 นาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างดี ความสามารถนี้สอดคล้องกับการแยกประจุที่ดี ซึ่งยืนยันจากค่าอิมพีแดนซ์ที่ต่ำใน EIS และการสะสมประจุบนพื้นผิวที่มีค่า $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.75$ ซึ่งเหมาะสมกับการดูดซับ IC ที่มีประจุลบ นอกจากนี้การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่า $\text{O}_2^{\cdot-}$ และ h^+ เป็นอนุมูลอิสระที่มีบทบาทสำคัญในการสลายสีย้อม ในขณะที่ $\cdot\text{OH}$ แทบไม่มีส่วนในประสิทธิภาพการย่อยสลาย

5.2 การเปลี่ยนเฟส BiOI เป็น $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

จากการศึกษาการปรับแต่ง BiOI ด้วย AgNO_3 ด้วยอัตราส่วนโดยมวลผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนทำให้เกิดเฟสใหม่ของ Bi_2O_3 และ AgI พบว่าไม่มีการตรวจพบ BiOI ใน XRD แสดงว่า BiOI ถูกเปลี่ยนเฟสหมด โครงสร้างยังคงมีลักษณะคล้ายดอกไม้เมื่อมีมวลของ AgNO_3 ในกระบวนการสังเคราะห์เล็กน้อย (BA-70:30) แต่เมื่อเพิ่มมวลของ AgNO_3 มากขึ้น (BA-30:70) จะ

ค่อย ๆ สูญเสียลักษณะโครงสร้างที่คล้ายดอกไม้ไป แต่โครงสร้างคล้ายดอกไม้ยังคงอยู่บางส่วนในตัวอย่าง BA-50:50 ซึ่งเป็นจุดแข็งของงานนี้เมื่อเปรียบเทียบกับงานก่อนหน้าที่โครงสร้างมักพังทลายจากการเติม Ag^+ ทั้งนี้จะพบว่ามี AgI เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโดยมวลของ $AgNO_3$ ที่เพิ่มขึ้น ก่อให้เกิดโครงสร้างแบบเฮเทอโรจังก์ชันที่มีประสิทธิภาพในการถ่ายเทประจุได้ดี การจับคู่ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองนี้ทำให้เกิดการแยกประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นภายใต้แสงที่มองเห็นได้ และช่วยลดการรวมตัวกลับของประจุซึ่งเป็นสาเหตุที่ลดทอนประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยา ค่าคงที่ของอัตราการย่อยสลาย IC ของเฮเทอโรจังก์ชัน Bi_2O_3/AgI ตัวอย่าง BA-50:50 สูงกว่าวัสดุ BiOI บริสุทธิ์ถึง 1.6 เท่า และสูงกว่า AgI ถึง 40 เท่า ภายใต้เงื่อนไขการทดลองเดียวกัน ซึ่งเป็นหลักฐานที่ชัดเจนถึงการเกิดปฏิสัมพันธ์ทางพลังงานที่เหมาะสมระหว่างเฟสของวัสดุทั้งสอง โครงสร้างเฮเทอโรจังก์ชันที่ได้สามารถเกิดการถ่ายโอนประจุแบบ Z-scheme โดยมีการแยกประจุอย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ยังศึกษาความสามารถในการย่อยสลาย MB แม้ผลการสลายตัวอาจไม่ดีเทียบเท่าการสลาย IC ทั้งในเชิงเวลาการย่อยสลายและอัตราการย่อยสลาย แต่ก็พบว่าโครงสร้าง BA-50:50 มีประสิทธิภาพในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีกว่า BiOI และ AgI บริสุทธิ์ แสดงถึงความเสถียรของกลไก Z-scheme ต่อสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างทางเคมีต่างกัน นอกจากนี้ การตรวจสอบกลไกของปฏิกิริยาและชนิดของอนุมูลอิสระที่มีบทบาทในกระบวนการสลายตัว แสดงให้เห็นว่า O_2^- และ h^+ มีบทบาทสำคัญในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในระบบของเฮเทอโรจังก์ชัน Bi_2O_3/AgI เช่นเดียวกับการทดลองก่อนหน้า ในขณะที่ $\bullet OH$ ก็มีบทบาทในการย่อยสลายเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอการออกแบบวัสดุเร่งปฏิกิริยาแสงชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงที่มองเห็น โดยอาศัยการจับคู่กันอย่างเหมาะสมของ Bi_2O_3/AgI เพื่อสร้างเฮเทอโรจังก์ชันแบบ Z-scheme ที่ช่วยให้เกิดการแยกประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ และคงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารทั้งสองไว้ได้อย่างสมดุล ผลการศึกษานี้ได้ชี้ให้เห็นถึงแนวทางที่มีศักยภาพในการออกแบบวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับการบำบัดน้ำเสียและการประยุกต์ด้านสิ่งแวดล้อมในอนาคต

ข้อเสนอแนะ

1. การควบคุมเฟส BiOI: หากต้องการคงเฟส BiOI บางส่วนร่วมกับ AgI เพื่อสร้างระบบ ternary heterojunction ($BiOI/Bi_2O_3/AgI$) ควรลดอัตราส่วน $AgNO_3$ หรือลดเวลาทำปฏิกิริยา

2. การปรับปรุงโครงสร้างเพิ่มเติม: การรวมตัวกับวัสดุนำไฟฟ้า เช่น rGO หรือคาร์บอนนาโนทิวบ์ อาจช่วยเพิ่มการแยกประจุไฟฟ้าเพิ่มเติม

3. การประยุกต์ใช้ในระบบจริง: ควรขยายการทดสอบไปยังสารปนเปื้อนที่หลากหลาย เช่น ยาปฏิชีวนะ หรือโลหะหนัก เพื่อประเมินศักยภาพการนำไปใช้งานจริง

4. การยืนยันกลไก: ควรใช้เทคนิค TEM แบบ cross-section, UPS หรือ Kelvin Probe เพื่อยืนยันการจัดเรียงแถบพลังงานและเขตต่อประสานอย่างชัดเจน



รายการอ้างอิง

1. D. Ji, C.X., S. An, J. Zhao, J. Hao, K. Chen, *Preparation of high-flux PSF/GO loose nanofiltration hollow fiber membranes with dense-loose structure for treating textile wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2019. **363**: p. 33-42.
2. H. Wang, L.L., H. Chen, A. M. Mckenna, J. Lu, S. Jin, Y. Zuo, F. L. Rosario-Ortiz, Z. Ren, *Molecular transformation of crude oil contaminated soil after bioelectrochemical degradation revealed by FT-ICR mass spectrometry*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**: p. 2500-2509.
3. J. -w. Zhao, Z.-q.W., S. -p. Huang, L. Li, J. -h. Ma, *Photocatalytic properties of bismuth oxyiodide nanomaterials with different morphologies*. Desalination and Water Treatment, 2023. **281**: p. 287-295.
4. A. Malathi, P.A., V. S. Kirankumar, J. Madhavan, A. M. Al-Mayouf, *An efficient visible light driven bismuth ferrite incorporated bismuth oxyiodide (BiFeO₃/BiOI) composite photocatalytic material for degradation of pollutants*. Optical Materials, 2018. **84**: p. 227-235.
5. P. K. Sane, D.R., S. Tambat, R. Bhalinge, S. M. Sontakke, P. Nemade, *Enhancing solar photocatalytic activity of Bi₂O₃/I photocatalyst with activated carbon heterojunction*. Advanced Powder Technology, 2022. **33**: p. 103357.
6. M. Arumugam, M.Y.C., *Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020. **81**: p. 237-268.
7. T. Bavani, J.M., S. Prasad, M. S. AlSalhi, M. ALJaffreh, S. Vijayanand, *Fabrication of novel AgVO₃/BiOI nanocomposite photocatalyst with photoelectrochemical activity towards the degradation of Rhodamine B under visible light irradiation*. Environmental Research, 2021. **200**: p. 111365.
8. T. Bavani, J.M., S. Prasad, M. S. AlSalhi, M. J. AUaafreh, *A straightforward synthesis of visible light driven BiFeO₃/AgVO₃ nanocomposites with improved photocatalytic activity*. Environmental Pollution, 2021. **269**: p. 116067.
9. M. D. Hernandez-Alonso, F.F., S. Suarez, J. M. Coronado, *Development of*

- alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**: p. 1231.
10. J. Zhang, Q.X., Z. C. Feng, M. J. Li, C. Li, *Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**: p. 1766.
 11. H. Liu, W.-R.C., Y. Su, Z. Chen, Y. Wang,, *Bismuth oxyiodide–graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **398**: p. 161-167.
 12. A. A. Putri, A.A.A., S. Kato, N. Kishi, T. Soga *A simple spin-assisted SILAR of bismuth oxyiodide films preparation for photovoltaic application*. SN Applied Sciences, 2020. **2**: p. 119.
 13. X. Wang, C.Z., L. Yin, R. Zhang, G. Liu, *Iodine-deficient BiOI nanosheets with lowered valence band maximum to enable visible light photocatalytic activity*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**: p. 7900-7907.
 14. J. Hu, S.W., Z. Zheng, Z. Pei, M. Huang, P. Liu, *Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **264**: p. 293-302.
 15. F. K. Algethami, M.R.E., B. Y. Abdulkhair, M. Al-Zharani, N. A. S. Qarah, M. A. Alghamdi, *Fast fabrication of bismuth oxyiodide/carbon-nanofibers composites for efficient anti-proliferation of liver and breast cancer cells*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2021. **647**: p. 1921-1929.
 16. J. Di, J.X., Y. Ge, L. Xu, H. Xu, M. He, Q. Zhang, H. Li, *Reactable ionic liquid-assisted rapid synthesis of BiOI hollow microspheres at room temperature with enhanced photocatalytic activity*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**: p. 15864-15874.
 17. C. J. Meledandri, J.K.S., S. Ghosh, D. F. Brougham, *Nonaqueous Magnetic Nanoparticle Suspensions with Controlled Particle Size and Nuclear Magnetic Resonance Properties*. Langmuir, 2008. **24**: p. 14159-14165.
 18. A. Demortière, P.P., B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, S. Bégin-Colin, *Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals*. Nanoscale 2011.

- 3: p. 225-232.
19. F. B. Effenberger, R.A.C., P. K. Kiyohara, Gi. Machado, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Economically attractive route for the preparation of high quality magnetic nanoparticles by the thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate*. *Nanotechnology*, 2017. **28**: p. 115603.
 20. R. Hufschmid, H.A., R. M. Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L. N. Brush, N. D. Browning, K. M. Krishnan, *Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition*. *Nanoscale*, 2015. **7**: p. 11142-11154.
 21. W. Baaziz, B.P.P., S. Fleutot, Y. Liu, C. Lefevre, J. -M. Greneche, M. Toumi, T Mhiri, S. Begin-Colin, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**: p. 3795-3810.
 22. A. Luz, C.F., *Phase-transfer assisted synthesis of BiOI nanoplatelets, quantum-confined color and selective modification of surface conditioning*. *Solid State Sciences*, 2011. **13** p. 1017-1021.
 23. J. Cao, Y.Z., H. Lin, B. Xu, S. Chen, *Facile synthesis of novel Ag/AgI/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013. **206**: p. 38-44.
 24. Q. Yan, X.X., Y. Liu, S. Wang, M. Zhang, Y. Chen, Y. Si, *Constructing a new Z-scheme multi-heterojunction photocatalysts Ag-AgI/BiOI-Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity*. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. **371**: p. 304-315.
 25. Q. Wang, X.S., E. Liua, J. C. Crittenden, X. Ma, Y. Zhanga, Y. Cong, *Facile synthesis of AgI/BiOI-Bi₂O₃ multi-heterojunctions with high visible light activity for Cr(VI) reduction*. *Journal of Hazardous Materials*, 2016. **317**: p. 8-16.
 26. สมฤทัย ชันซ้าย และ พิศมัย วงษ์ละคร, การย่อยสลายลิแกนด์โดยใช้ปฏิกิริยาโฟโตคะตาลีติก, *วิศวกรรมศาสตร์*. 2555, มหาวิทยาลัยขอนแก่น: ขอนแก่น.
 27. สมใจ เพ็งปรีชา, บุชยา ศรีวิจารณ์, และ สุเมธ อิศริยะเนตร, อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ตอนผลของความเข้มข้นของสารต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี, *วิทยาศาสตร์*. 2554, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ.
 28. ผศ.ดร.พิสุทธิ์ เพ็ชรมนกุล และ นายรัฐพล เจียวิริยะบุญญา. มาทำความรู้จักกับแ่งมุมต่างๆ ของ
ก ร ะ บ ว น ก า ร ร ่ ง ป ฏ ิ ก ิ ร ิ ย า ต ้ ว ย แ ส ง . ส ี บ ค ั น จ า ก :

https://mail.geppower.com/index.php?option=com_content&view=article&id=4:2013-09-25-10-42-45&catid=2&Itemid=104&lang=th.

29. *Solar Radiation Spectrum*. Available from: https://www.esalq.usp.br/lepse/imgs/conteudo_thumb/Solar-Radiation-Spectrum.pdf.
30. ณี ฐิต นัย เนียม ท อ ง . แสง ที่ ต าม อ ง ไม่ เห็น . 2560; สื บ ค ้น จ า ก : <https://www.scimath.org/article-physics/item/7744-2017-12-04-04-50-47>.
31. K. Muktavat, A.K.U., *Types of solid*. 2010, India: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd.
32. กาญจนา ลือพงษ์ และ นงนุช ศศิธร, การบำบัดน้ำเสียจากการฟอกย้อมด้วยเทคนิคโฟโตแคตตาไลติคร่วมกับกระบวนการดูดซับ, อดสาหกรรมสิ่งทอและออกแบบแฟชั่น. 2553, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร: กรุงเทพฯ.
33. ดร.อุปถัมภ์ นาครักษ์, การพัฒนาฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม, วิศวกรรมศาสตร์. 2557, มหาวิทยาลัยนเรศวร.
34. ศศิมา จันสุ, การสังเคราะห์คอปเปอร์(I) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์และสมบัติการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, วิทยาศาสตร์. 2556, มหาวิทยาลัยศิลปากร.
35. Y. Nosaka, A.Y.N., *Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts*. 1 ed. 2013: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
36. N. M. Julkapli, S.B., S. B. A. Hamid, *Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes*. The Scientific World Journal, 2014: p. 25.
37. Y. Chen, S.Y., K. Wang, L. Lou, *Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2005. **172**: p. 47-54.
38. W. Liu, M.W., C. Xu, S. Chen, X. Fu, *Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2013. **368–369**: p. 9-15.
39. M. Mousavi, A.H.-Y., *Ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **163**: p. 421-430.

40. Y. Su, L.H., C. Du, L. Peng, K. Guan, X. Wang, *Rapid synthesis of Zn²⁺ doped SnWO₄ nanowires with the aim of exploring doping effects on highly enhanced visible photocatalytic activities*. RSC Advances, 2012. **2**: p. 6266-6273.
41. H. Wang, X.Y., J. Zi, M. Zhou, Z. Ye, J. Li, Q. Guan, P. Lv, P.Huo, Y. Yan, *High photocatalytic degradation of tetracycline under visible light with Ag/AgCl/activated carbon composite plasmonic photocatalyst*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **35**: p. 83-92.
42. Karunmethakul, C., *Modification of titanium dioxide surfaces to enhance photocatalytic activity*, in *chemistry*. 2006, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok: Bangkok.
43. W. Choi, A.T., M. R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**: p. 13669-13679.
44. Chang, S.-m., *Is Surface Doping or Bulk Doping More Beneficial to the Photocatalytic Activity of TiO₂*. American Chemical Society, 2014. **1184**: p. 121-131.
45. M. R. Gholipour, C.-T.D., F. Béland, T. -O. Do, *Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting*. Nanoscale, 2015. **7**: p. 8187.
46. Wook, N.K., *Defect engineering of metal oxide semiconductors*, in *Chemical & Biomolecular Engr*. 2010, University of Illinois: Urbana.
47. J. Low, C.J., B. Cheng, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu, *A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts*. Small Methods, 2017. **1**(5): p. 1700080.
48. Z. Jiang, W.W., H. Li, S. Yuan, H. Zhao, P. K. Wong, *A Hierarchical Z-Scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction*. Advanced Materials, 2018. **30**(10): p. 1706108.
49. Jean d' Ans, E.L., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 1998: Springer. 1463.
50. W. -W. Dai, Z.-Y.Z., *Electronic Structure and Optical Properties of BiOI as a Photocatalyst Driven by Visible Ligh*. Catalysts, 2016. **6**: p. 133.
51. บิสมัทออกไซด์. สืบค้นจาก: <http://th.matltech.com/bismuth-oxide-product/>.

52. ผงบิสมัท ออกไซด์ . สืบค้นจาก : <https://th.mana-metal.com/rare-earth-products/bismuth-powder.html>.
53. Portillo, G. ซิลเวอร์ไอโอไดด์. สืบค้นจาก: <https://th.meteorologiaenred.com/yoduro-de-plata.html>.
54. Cochrane, G., *Epitaxial growth of layers of hexagonal silver iodide*. Journal of Crystal Growth, 1970. 7(1): p. 109-112.
55. Rüdiger, M., *Semiconductor Electrochemistry*. 2 ed. 2015, Germany: Wiley-VCH, Weinheim.
56. A. R. Abbasi, A.M., *Syntheses and characterization of AgI nano-structures by ultrasonic method: Different morphologies under different conditions*. Ultrasonics Sonochemistry 2010. 17: p. 572–578.
57. Maskasky, J.E., *High phase-transition temperature for β -AgI to α -AgI and an explanation of the memory effect*. Physical Review B, 1991. 43: p. 5769-5772.
58. Medical, R. การตกตะกอน คืออะไร? แบ่งเป็นกี่ประเภท ประโยชน์ของการตกตะกอนสาร มีอะไรบ้าง . 2566; สืบค้นจาก : https://rakmor.com/sedimentation/?srltid=AfmBOor7blkHDB07-JA3rybHNvOhEcc_f_RhXWMBmFkO6GyaS6CVKVHZ#2kar_tk_takxn_dwy_ptikiya_thang_khemi.
59. M. R. Elamin, K.H.I., N. Y. Elamin, F. A. Adam, A. H. Alolayan, B. Y. Abdulkhair, *Spontaneous Adsorption and Efficient Photodegradation of Indigo Carmine under Visible Light by Bismuth Oxyiodide Nanoparticles Fabricated Entirely at Room Temperature*. Inorganics 2022. 10: p. 65.
60. Helfferich, F., *Ion Exchange* 1995: Dover Publications.
61. Kunin, R., *Ion Exchange Resins*. 2nd Edition ed. 1958, Wiley, NYC.
62. วลลณา ศักดิ์วิเศษ, การพัฒนาวัสดุเชิงประกอบของผงทินออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นวัสดุตรวจวัดแบบกระดาษ, เทคโนโลยีวัสดุและสิ่งทอ. 2560, มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
63. Wu, L., *Chapter 7 - Analysis of food Additives*. 2021.
64. *Indigo Carmine | Structure, Properties, Uses & Side effects*. Available from: <https://www.macsenlab.com/blog/what-is-indigo-carmine/>.
65. O. Bundit, K.W., *Fabrication of Tin Oxide Nanofibers by Electrospinning Method*.

- Burapha Science Journal 2019. **24**(1): p. 299-310.
66. A. A. Jangher, S.M.A., H. A. Jamhour, B. M. Mahara, *Performance of Libyan Bentonite as Adsorbent for Methylene Blue Dye: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies*. Academic Journal of Chemistry, 2023. **8**(1): p. 1-11.
67. *Electron microscope* กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน . สืบค้นจาก : <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
68. ดนัย กิจชยุมนุกูล. เรื่องน่ารู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (*Scanning electron microscope, SEM*). 2547; สืบค้นจาก : <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf>.
69. Mr.Golf. วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ เชิงคุณภาพด้วย EDS, EDX. 2556; สืบค้นจาก: <http://www.dosem24hr.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=539632329&Ntype=8>.
70. Jin, C.-Y., *GaAs-based long-wavelength semiconductor diode lasers for optical fibre communication*, in *Electronic and Electrical Engineering*. 2008, University of Sheffield: United Kingdom.
71. ผศ.ดร.จักรพันธ์ ถาวรธิดา และ จันทิพย์ นพรัตน์. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. สืบค้นจาก: <https://science.buu.ac.th/mc/uploads/home/EM.pdf>.
72. Japan, F.f.P.o.M.S.a.T.o. *Electron Diffraction*. 2015; Available from: https://www.mst.or.jp/Portals/0/en/en_ed.html.
73. ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ, ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุดิบและผลิตภัณฑ์. วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, 2558. **63**(197): p. 38-40.
74. ศ. เห็นประเสริฐแท้, ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (*X-Ray Diffraction*). M.T.E.C., 2555. (กรกฎาคม-กันยายน): p. 12-18.
75. C. Chonant, P.J., P. Tippayawat, *Applications of FTIR technique in biomedical sciences*. Thammasat Medical Journal, 2017. **17**: p. 641-652.
76. อรุณรัตน์ สันฐิติกวินสกุล, สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์, เคมี. 2563, มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม.
77. *ATR-FTIR Spectroscopy*. Available from: https://www.mt.com/th/th/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html.
78. *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Principles, Data Interpretation, and*

- Applications*. Available from: <https://www.creative-biostructure.com/xray-photoelectron-spectroscopy-xps.htm>.
79. Heide, P.v.d., *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*, ed. 1. 2011, U.S.: Wiley.
 80. W. Dekeyser, L.F., G. Vanderkelen, J. Vennik, *Electron Emission Spectroscopy : Proceedings of the NATO Summer Institute Held at the University of Gent*. 1973, The Netherlands: Springer Dordrecht.
 81. S. Lowell , J.E.S., M. A. Thomas , M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Particle Technology Series Vol. 16. 2012: Springer Science & Business Media.
 82. ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (*spectrophotometer components*). สืบค้นจาก: https://il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page4_2.html.
 83. หลักการและการประยุกต์ใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (*Spectrophotometer*). สืบค้นจาก: <https://www.entech.co.th/%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%81%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%83%E0%B8%8A%E0%B9%89-spectrophotometer/?lang=th>.
 84. *Diffuse Reflectance and Integrating spheres*. Available from: <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/diffuse-reflectance/>.
 85. *Basic Principles of UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*. 2024; Available from: https://universallab.org/blog/blog/basic_principles_of_uv_diffuse_reflectance_spectroscopy/.
 86. S. T. Kochuveedu, D.H.K., *Surface plasmon resonance mediated photoluminescence properties of nanostructured multicomponent fluorophore systems*. *Nanoscale*, 2014. **6**(10): p. 4966-4984.
 87. Hamzawy, S.N.S., *Electrochemical Deposition and Characterization of PEDOT for Solar Cell Applications*. 2014, University of Wollongong: Australia.
 88. Peroff, A. *EIS Data Plotting*. 2024; Available from: <https://pinereasearch.com/support-article/eis-data-plotting/>.
 89. J. Lyu, Z.H., Z. Li, M. Ge, *Removal of tetracycline by BiOBr microspheres with*

- oxygen vacancies: Combination of adsorption and photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019. **129**: p. 61-70.
90. H. Cheng, B.H., Y. Dai, X. Qin, X. Zhang, *One-Step Synthesis of the Nanostructured AgI/BiOI Composites with Highly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performances*. *Langmuir* 2010. **26**(9): p. 6618-6624.
 91. Y. Chen, J.F., S. Lu, Y. Wu, D. Chen, L. Huang, W. Xu, X. Zhu, Z. Fang, *Fabrication, characterization and photocatalytic properties of Ag/AgI/BiOI heteronanostructures supported on rectorite via a cation-exchange method*. *Materials Research Bulletin* 2015. **64**: p. 97-105.
 92. X. -J. Wen, C.-G.N., L. Zhang, G. -M. Zeng,, *Fabrication of SnO₂ Nanoparticles/BiOI n-p Heterostructure for Wider Spectrum Visible-Light Photocatalytic Degradation of Antibiotic Oxytetracycline Hydrochloride*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**: p. 5134-5147.
 93. M. Mousavi-Kamazani, M.G., R. Rahmatolahzadeh, *Fabrication of Z-scheme flower-like AgI/Bi₂O₃ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic desulfurization under mild conditions*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020. **31**: p. 5622-5634.
 94. C. Lai, J.Z., S. Huang, M. Li, *In-situ construction of Bi₂S₃/BiOI heterojunctions with boosted photocatalytic activity*. *Desalination and Water Treatment* 2023. **315**: p. 32-39.
 95. J. Zhang, J.D., W. Guan, *Construction of Z-scheme Fe₃O₄/BiOBr/BiOI heterojunction with magnetically recyclable for enhanced photocatalytic reaction activity*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2024. **210**: p. 382-392.
 96. Z. Liu, B.W., D. Xiang, Y. Zhu, *Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method*. *Materials Research Bulletin*, 2012. **47**(11): p. 3753-3757.
 97. J. Bi, J.C., L. Wu, M. Liu, *Effects of the solvent on the structure, morphology and photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ in the solvothermal process*. *Materials Research Bulletin*, 2013. **48** (6): p. 2071-2075.

98. L. Ji, H.W., R. Yu,, *Heterogeneous photocatalysts BiOX/NaBiO₃ (X=Cl, Br, I): photo-generated charge carriers transfer property and enhanced photocatalytic activity*. Chemical Physics, 2016. **478**: p. 14-22.
99. J. Cao, X.L., H. Lin, S. Chen, X. Fu, *In situ preparation of novel p-n junction photocatalyst BiOI/(BiO)₂CO₃ with enhanced visible light photocatalytic activity*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **239-240**: p. 316-324.
100. Z. Liu, X.X., J. Fang, X. Zhu, J. Chu, B. Li, *Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2012. **258**: p. 3771-3778.
101. A. C. Mera, C.A.R., M. F. Meléndrez, H. Valdés, *Synthesis and characterization of BiOI microspheres under standardized conditions*. Journal of Materials Science, 2017. **52**: p. 944-954.
102. S. Liu, X.J., *Preparation of novel Bi₄O₅I₂/Ag₃PO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activities*. Chemical Physics, 2020. **530**: p. 110625.
103. L. Huidobro, A.D., E. Gómez, A. Serrà, *Bismuth oxyiodide-based composites for advanced visible-light activation of peroxymonosulfate in pharmaceutical mineralization*. Chemosphere, 2024. **366**: p. 143532.
104. J. Hou, K.J., M. Shen, R. Wei, X. Wu, F. Idrees, C. Cao, *Micro and nano hierarchical structures of BiOI/activated carbon for efficient visible-light photocatalytic reactions*. Scientific Reports 2017. **7**: p. 11665.
105. T.N. Huq, L.C.L., L. Eyre, W. Li, R.A. Jagt, C. Kim, S. Fearn, V. Pecunia, F. Deschler, J.L. MacManus-Driscoll, R.L.Z. Hoyer, *Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Bismuth Oxyiodide Robust against Percent-Level Iodine-, Oxygen-, and Bismuth-Related Surface Defects*. Advanced Functional Materials, 2020. **30**: p. 1909983.
106. C. Chang, L.Z., S. Wang, X. Chu, L. Yue, *Novel Mesoporous Graphite Carbon Nitride/BiOI Heterojunction for Enhancing Photocatalytic Performance Under Visible-Light Irradiation*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**: p. 5083-5093.
107. H. Zhang, M.L., W. Wang , G. Zhang, Q. Tang, J. Cao, *Designing 3D porous*

- BiO/Ti₃C₂ nanocomposite as a superior coating photocatalyst for photodegradation RhB and photoreduction Cr (VI)*. Separation and Purification Technology, 2021. **272**: p. 118911.
108. J. Yang, H.S., Y. Wu, D. Li, D. Zhang, H. Sun, S. Yin, *Facile Synthesis of Kermesinus BiOI with Oxygen Vacancy for Efficient Hydrogen Generation*. Chemical Engineering Journal, 2021. **420**: p. 127607.
109. H. Zhang, J.Y., L.Guo, R. Wang, S. Peng, J. Wang, J. Wan, J. Xu, *Microwave-Aided Synthesis of BiOI/g-C₃N₄ Composites and Their Enhanced Catalytic Activities for Cr(VI) Removal*. Chemical Physics Letters, 2021. **762**: p. 138143.
110. A. Dey, S.V., N. P. Power, N. Vangapally, Y. Elias, L. Dampthey, B.N. Jaato, S. Gopalan, Z. Golrokhi, P. Sonar, V. Selvaraj, D. Aurbach, S. Krishnamurthy, *Doped MXenes-A new paradigm in 2D systems: Synthesis, properties and applications*. Progress in Materials Science, 2023. **139**: p. 101166.
111. M. Sun, Q.W., Y. Shao, B. Du, T. Yan, L. Yan, D. Li, *Engineering composition-tunable 3D hierarchical bismuth oxyiodides heterojunctions: Ionic liquid-assisted fabrication with strong adsorption ability and enhanced photocatalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **233**: p. 250-259.
112. S.S. Imama, Z.U.Z., H. Abdullahic, *Room Temperature Synthesis of Bismuth Oxyiodide with Different Morphologies for the Photocatalytic Degradation of Norfloxacin*. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences, 2018. **41**: p. 26-39.
113. M. A. M. Yusoff, S.S.I., I. Shah, R. Adnan, *Photocatalytic activity of bismuth oxyiodide nanospheres and nanoplates in the degradation of ciprofloxacin under visible light*. Materials Research Express, 2019. **6**: p. 14.
114. L. Zhong, C.W., X. Cui, *Use of mesoporous BiOI microspheres for sonocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022. **237**: p. 113547.
115. M. Arumugam, K.-K.S., S. Praserthdam, M. Tahir, P. Praserthdam, *Synthesis of novel graphene aerogel encapsulated bismuth oxyiodide composite towards effective removal of methyl orange azo-dye under visible light*. Chemosphere, 2022. **303**: p. 135121.

116. J. Di, J.X., M. Ji, L. Xu, S. Yin, Q. Zhang, Z. Chen, H. Li, *Carbon quantum dots in situ coupling to bismuth oxyiodide via reactable ionic liquid with enhanced photocatalytic molecular oxygen activation performance*. Carbon, 2016. **98**: p. 613-623.
117. X. Xu, Y.S., Z. Fan, D. Zhao, S. Xiong, B. Zhang, S. Zhou, G. Liu, *Mechanisms for $\cdot O_2^-$ and $\cdot OH$ Production on Flowerlike $BiVO_4$ Photocatalysis Based on Electron Spin Resonance*. Frontiers in Chemistry, 2018. **6**: p. 64.
118. J. Lv, Q.H., C. Cao, Y. Zhao, *Modulation of valence band maximum edge and photocatalytic activity of $BiOX$ by incorporation of halides*. Chemosphere, 2018. **191**: p. 427-437.
119. J.W. Zhao, Z.-q.W., S.-p. Huang, L. Li, J.-h. Ma, *Photocatalytic properties of bismuth oxyiodide nanomaterials with different morphologies*. Desalination and Water Treatment, 2023. **281**: p. 287-295.
120. Y. Zhou, P.L., X. Meng, Y. Tang, P. Huang, X. Chen, X. Shen, X. Zeng, *CTAB-Assisted Fabrication of Bi_2WO_6 Thin Nanoplates with High Adsorption and Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Performance*. Molecules, 2017. **22**: p. 859.
121. K. He, C.Z., G. Zhao, G. Han, *Effects of pore size on the photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 prepared by a sol-gel process*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015. **75**: p. 557-563.
122. M. Karimi-Nazarabad, E.K.G., *Decoration of graphene oxide as a cocatalyst on Bi doped $g-C_3N_4$ photoanode for efficient solar water splitting*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022. **904**: p. 115933.
123. J. Xia, J.D., S. Yin, H. Xu, J. Zhang, Y. Xu, L. Xu, H. Li, M. Ji, *Facile fabrication of the visible-light-driven $Bi_2WO_6/BiOBr$ composite with enhanced photocatalytic activity*. RSC Advances, 2014. **4**: p. 82.
124. D. Maarisetty, S.S.B., *Defect engineering in photocatalysis: formation, chemistry, optoelectronics and interface studies*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**: p. 18560-18604.
125. Y. Hou, X.Z., K. Chen, D. Liu, Z. Wang, Q. Liu, J. Zhao, A. Barbond, *Charge Separation, Charge Recombination, Long-Lived Charge Transfer State and*

- Intersystem Crossing in Organic Electron Donor/Acceptor Dyads*. Journal of Materials Chemistry C, 2019. **7**(120448-12074).
126. K. M. Alam, P.K., P. Kar, U. K. Thakur, S. Zeng, K. Cui, K. Shankar, *Enhanced charge separation in g-C₃N₄-BiOI heterostructures for visible light driven photoelectrochemical water splitting*. Nanoscale Advances, 2019. **1**: p. 1460.
127. M. Xu, P.Z., Q. Cai, M. Bu, C. Zhang, H. Wu, Y. He, M. Fu, S. Li, X. Liu, *In-situ fabrication of TiO₂/NH₂ - MIL-125(Ti) via MOF-driven strategy to promote efficient interfacial effects for enhancing photocatalytic NO removal activity*. Chinese Chemical Letters, 2024. **35**: p. 109524.
128. H. Wang, Y.L., L. Liu, J. Hu, P. Wu, W. Cui, *Enriched Photoelectrocatalytic degradation and photoelectric performance of BiOI photoelectrode by coupling rGO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **208**: p. 22-34.
129. J. Singh, A.C., Md. W. Ahmad, A. Syed, S. Khan, H. A. AL-Shwaiman, L. S. Wong, D. -J. Yang, *Preparation of nickel oxide nanoparticles/biomass-derived activated carbon composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor electrode*. Surfaces and Interfaces, 2025. **56**: p. 105736.
130. D. A. Reddy, J.C., S. Lee, R. Ma, T. K. Kim, *Green synthesis of AgI nanoparticle-functionalized reduced graphene oxide aerogels with enhanced catalytic performance and facile recycling*. Royal Society of Chemistry, 2015. **5**: p. 67394-67404.
131. Y. Xu, S.H., H. Ji, L. Jing, M. He, H. Xu, Q. Zhan, H. Li, *Facile synthesis of CNT/AgI with enhanced photocatalytic degradation and antibacterial ability*. Royal Society of Chemistry, 2016. **6**: p. 6905.
132. T. Selvamani, S.A., L. Granone, D. W. Bahnemann, and M. Ashokkumar, *Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications*. Materials Chemistry Frontiers, 2018. **2**(9): p. 1664-1673.
133. X. Xie, S.W., Y. Zhang, J. Ding, Y. Liu, Q. Yan, S. Lu, B. Li, Y. Liu, Q. Cai, *Facile construction for new core-shell Z-scheme photocatalyst GO/AgI/Bi₂O₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **581**: p. 148-158

134. Y. Sun, W.W., L. Zhang, Z. Zhang, *Design and controllable synthesis of α - γ - Bi_2O_3 homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity*. Chemical Engineering Journal, 2012. **211-212**: p. 161-167.
135. L. Yosefi, M.H., *Fabrication of Nanostructured Flowerlike p-BiOI/p-NiO Heterostructure and its Efficient Photocatalytic Performance in Water Treatment under Visible-Light Irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **220**: p. 367-378.
136. H. Cheng, W.W., B. Huang, Z. Wang, J. Zhan, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *Tailoring AgI nanoparticles for the assembly of AgI/BiOI hierarchical hybrids with size-dependent photocatalytic activities*. Journal of Materials Chemistry and Physics, 2013. **1(24)**: p. 7131-7136.
137. J. Wang, J.C., W. Liao, F. Liu, M. Liu, L. Jiang *BiOI/AgI/Ag plasmonic heterostructure for efficient photoelectrochemical water splitting*. Materials Letters, 2024. **355**: p. 135534.
138. O. Husberg, H.V., W. von der Osten, *Confined excitons in AgI nanocrystals in crystalline KI matrix*. Journal of Luminescence, 2002. **96**: p. 155-162.
139. V. Ruiz-Santoyo, S.G.-C., M. C. Arenas-Arrocena, *Photocatalytic removal of synthetic dyes using Bi_2O_3 - TiO_2 nanocomposites obtained by simple hydrothermal route*. Journal of Nanoparticle Research, 2025. **27**.
140. S. Madji, M.B., E. Mekatel, S. Zouaoui, S. E. I. Lebouachera, *The Development of a New $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{20}$ /AgI Heterosystem for the Degradation of Dye-Contaminated Water by Photocatalysis Under Solar Irradiation: Synthesis, Characterization and Kinetics*. Processes, 2025. **13**: p. 1342.
141. Y. Park, Y.N., D. Pradhan, B.-K. Min, Y. Sohn, *Adsorption and UV/Visible photocatalytic performance of BiOI for methyl orange, Rhodamine B and methylene blue: Ag and Ti-loading effects*. Crystal Engineering Communications, 2014. **13**: p. 1342.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล

วรัญญา อติมากุลเลิศ

วุฒิการศึกษา

ระดับมัธยมศึกษา มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพระปฐมวิทยาลัย
นครปฐม ปีการศึกษา 2555

ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัย
ศิลปากร ปีการศึกษา 2559

ระดับปริญญาโท วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์วัสดุและ
เทคโนโลยีนาโน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ปีการศึกษา
2563

ผลงานตีพิมพ์

V. Atimayulerd, N. Srisuai, S. Boonruang, S. Kalasung, C.
Chananonnawathorn, N. Nuntawong, M. Horprathum, S.
Denchitcharoen, 2020, "Surface enhanced fluorescence of Ag
nanostructure films prepared by DC magnetron sputtering". AIP
Conf. Proc. 2279, pp 120001-1-120001-4.

