

การเตรียมและสมบัตินการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่ตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่  
ตามองเห็น



นางสาวนันทน์ภัส ถนอมศรี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTY OF VISIBLE-LIGHT-  
RESPONSIVE BISMUTH VANADATE

Miss Nannaphat Thanomsri



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ

บิสมัทวานาเดตที่ตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น

โดย

นางสาวนันท์นภัส ถนอมศรี

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตรกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร. จรัสพร มงคลขจิต

ศาสตราจารย์ ดร. ชีโก้ ชาติ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริฉันทน์ เจริญศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตรกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. จรัสพร มงคลขจิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ศาสตราจารย์ ดร. ชีโก้ ชาติ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ศิริพร ลาภเกียรติถาวร)

นันทน์ภัส ถนอมศรี : การเตรียมและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่ตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น (PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTY OF VISIBLE-LIGHT-RESPONSIVE BISMUTH VANADATE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. พรนภา สุจริตวรกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. จรัสพร มงคลขจิต, ศ. ดร. ซึกโกะ ซาโต้, 137 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์และลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตที่ตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น ด้วยกระบวนการต่างๆ ได้แก่ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โซลโวลเทอร์มัล และกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ โดยศึกษาตัวแปรในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น ค่าพีเอชในการตกตะกอน ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และปริมาณการเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลกระทบที่สำคัญต่อโครงสร้างเฟส รูปร่างของอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ค่าพีเอช 1, 5 และ 7 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่มีความเป็นผลึกสูงเพียงเฟสเดียว ซึ่งค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอนได้ส่งผลกระทบต่อรูปร่าง และขนาดอนุภาคของบิสมัทวานาเดต สำหรับผลของการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัลที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย มีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูงกว่าการใช้ตัวทำละลายอื่นๆ เช่น กลีเซอรอล และ เอทิลีนไกลคอล นอกจากนี้จากข้อมูลงานวิจัยบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแสดงประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์อื่น ๆ รวมถึงการปรับปรุงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตจากการเติมวัสดุรองรับอะลูมินาในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์จากน้ำหนัก โดยตกตะกอนร่วมที่ค่าพีเอช 7 ผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดเท่ากับ 14.10 ตารางเมตรต่อกรัม และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสารละลายโรดามีนบีสูงที่สุด ประมาณ 98.42 เปอร์เซ็นต์ภายใต้การฉายแสงเป็นเวลา 150 นาที

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....
ปีการศึกษา	2557	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5572011623 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: BISMUTH VANADATE, RHODAMINE B, PHOTOCATALYST

NANNAPHAT THANOMSRI: PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC PROPERTY OF  
VISIBLE-LIGHT-RESPONSIVE BISMUTH VANADATE. ADVISOR: ASSOC. PROF.  
PORNAPA SUJARIDWORAKUN, Ph.D., CO-ADVISOR: CHARUSPORN  
MONGKOLKACHIT, Ph.D., PROF. TSUGIO SATO, Ph.D., 137 pp.

This research aims to study the synthesis and characterization of Visible-light responsive bismuth vanadate photocatalyst using different processes; hydrothermal, solvothermal and co-precipitation-calcination process. The effects of synthesis parameters on the properties of products were studied in terms of pH, temperature, different kinds of solvents and the addition amount of gamma-alumina (template materials). These factors had a significant impact on the shape, size, specific surface area, and photocatalytic activities for the degradation of rhodamine B solution under visible-light irradiation of the obtained products. As-synthesized bismuth vanadate samples prepared by hydrothermal process at pH 1, 5 and 7, 200°C for 6 h exhibited high crystallinity of pure monoclinic phase. For effect of solvent on the solvothermal synthesis of bismuth vanadate, it was shown that the sample prepared from ethanol exhibited higher photocatalytic efficiency than that of using ethylene glycol and glycerol. As the result, it was found that bismuth vanadate samples synthesized by co-precipitation and calcination exhibited the highest performance for degradation of rhodamine B solution compared to other methods. Furthermore, bismuth vanadate obtained by adding 1 wt% of gamma-alumina as a template precipitated at pH 7 and calcined at 500 °C for 2 h with the highest surface area of 14.10 m<sup>2</sup>/g showed the highest photocatalytic activity which was about 98.42% for rhodamine B degradation within 150 min visible-light irradiation.

Department: Materials Science

Student's Signature .....

Field of Study: Ceramic Technology

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2014

Co-Advisor's Signature .....

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จไปได้ด้วยดี ต้องขอขอบคุณ ในความช่วยเหลือและสนับสนุนทั้งในด้านวิชาการ การดำเนินการวิจัย และทุนสนับสนุนงานวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ TSUGIO SATO อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และ ดร.จรัสพร มงคลขจิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ ความช่วยเหลือและการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่สละเวลาอันมีค่า มาให้ความรู้ คำชี้แนะรวมทั้งการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ศาสตราจารย์ TSUGIO SATO ผู้ที่ให้คำแนะนำ ความรู้ และสนับสนุนเครื่องมือในงานวิจัยในการศึกษาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตและการทดลองต่างๆ ที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยโทโฮคุ ประเทศญี่ปุ่น โดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการ JASSO Student Exchange Support เป็นเวลา 3 เดือน

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนทั้งทางด้านบุคลากร สถานที่และเครื่องมือในระหว่างทำวิจัย

ขอขอบคุณโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย(TGIST) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ , ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ และกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช (RES560530219-AM) ที่ให้ทุนสนับสนุนทางการศึกษา การทำงานวิจัยและการนำเสนอผลงาน

พี่ๆ น้องๆ และเพื่อนในสาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษา แลกเปลี่ยนความคิดเห็น และให้ความช่วยเหลือมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวของผู้เขียนที่คอยอบรมสั่งสอน เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้าน ทำให้การศึกษาสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ .....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ .....	19
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	19
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	20
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	20
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
บทที่ 2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	21
2.1 บิสมัทวานาเดต (Bismuth Vanadate).....	21
2.2 การประยุกต์ใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดต.....	24
2.3 กระบวนการเตรียมบิสมัทวานาเดต.....	25
2.3.1 การเตรียมด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	25
2.3.2 การเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method).....	25
2.3.3 การเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดร-โซลโวเทอร์มัล (Hydro-Solvothermal method).....	25
2.3.4 การเตรียมด้วยเทคนิคไมโครเวฟ (Microwave method).....	26
2.3.5 การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel method) .....	26
2.3.6 ตัวทำละลาย.....	28
2.3.6.1 เอทานอล (Ethanol).....	28

2.3.6.1.1 คุณสมบัติของเอทานอล.....	29
2.3.6.1.2 ประโยชน์จากเอทานอล.....	29
2.3.6.2 กลีเซอรอล (Glycerol).....	32
2.3.6.2.1 ประโยชน์ของกลีเซอรินหรือกลีเซอรอล .....	33
2.3.7 วัสดุรองรับ (Support) .....	34
2.3.7.1 หน้าที่ของตัวรองรับ .....	35
2.3.7.2 การเลือกตัวรองรับ .....	35
2.3.7.3 วิธีการเตรียมวัสดุรองรับ.....	35
2.3.7.4 อะลูมินา ( $\gamma$ -alumina).....	36
2.4 หลักการของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis).....	38
2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst).....	38
2.4.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	39
2.4.4 ชนิดของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง.....	42
2.4.5 หลักการในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) .....	43
2.4.6 ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง.....	44
2.4.6.1 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
2.4.6.2 ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
2.4.6.3 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
2.4.6.4 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
2.5 สีย้อม (Dye) .....	45
2.5.1 สารละลายโรดามีนบี (Rhodamine B) .....	46
2.6 รายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	47
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	59



3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	59
3.2	ขั้นตอนการวิจัย .....	59
3.2.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัล.....	59
3.2.1.1	ศึกษาผลของค่าพีเอชและอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต .....	59
3.2.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล.....	61
3.2.2.1	ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต.....	61
3.2.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเผาแคลไซด์.....	63
3.2.3.1	ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต .....	63
3.2.3.2	ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต.....	65
3.2.3.3	ศึกษาผลของการเติมแกมมาอะลูมินาเพื่อเป็นวัสดุรองรับในกระบวนการสังเคราะห์ บิสมัทวานาเดต .....	67
3.3	วิเคราะห์ลักษณะและสมบัติเฉพาะของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้ .....	69
3.3.1	วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต .....	69
3.3.2	วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และสัณฐานวิทยา (Morphology) .....	69
3.3.3	พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area).....	70
3.3.4	ขนาดและการกระจายของขนาดอนุภาค (particle size distribution) .....	71
3.3.5	วิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิว (Zeta potential) .....	71
3.3.6	วิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; Eg).....	71
3.3.7	สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity).....	72

บทที่ 4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	75
4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	75
4.1.1 ผลของค่าพีเอชและอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์.....	75
4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก .....	75
4.1.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต ..	79
4.1.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน .....	81
4.1.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในการสลายสารละลายโรดามีนบี ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น ....	83
4.2 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล.....	86
4.2.1 ผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ .....	86
4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก .....	86
4.2.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต ..	87
4.2.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน .....	90
4.2.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น.....	92
4.3 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและการแคลไซต์ .....	95
4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ .....	95
4.3.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก .....	95
4.3.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต ..	96
4.3.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน .....	100

4.3.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดต ในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	102
4.3.2 ผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการ ตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส .....	104
4.3.2.1 ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก .....	104
4.3.2.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต	105
4.3.2.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน .....	106
4.3.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดต ในการสลายสารละลายโรดามีนบี .....	108
4.3.3 ผลของการเติมแกมมาอะลูมินาในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต .....	110
4.3.3.1 ผลการวิเคราะห์หึ่งค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก .....	110
4.3.3.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต	111
4.3.3.3 ผลวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการ เติม แกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ .....	117
117 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	
4.3.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดต ที่เติม แกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ ด้วยการสลายสารละลายโรดามีน บี .....	118
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และ ข้อเสนอแนะ .....	121
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	121
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	123
รายการอ้างอิง .....	124
ภาคผนวก ก .....	133
ภาคผนวก ข .....	135

ภาคผนวก ค..... 136

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ ..... 137



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของบิสมัทวานาเดต .....	24
ตารางที่ 2.2 ข้อดี-ข้อเสียของกระบวนการสังเคราะห์วิธีต่างๆ .....	28
ตารางที่ 2.3 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายเอทานอล.....	31
ตารางที่ 2.4 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล.....	33
ตารางที่ 2.5 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายกลีเซอรอล.....	35
ตารางที่ 2.6 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของอะลูมินา.....	39
ตารางที่ 2.7 สีของสเปกตรัมของแสงกับความยาวคลื่นแสงช่วงที่ตามองเห็น .....	43
ตารางที่ 2.8 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายโรดามีนบี.....	48
ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของหลอด LED ในการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง .....	74
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิและค่าพีเอช ต่างๆ .....	81
ตารางที่ 4.2 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ .....	83
ตารางที่ 4.3 ค่าประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีที่ 150 นาที่ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	84
ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายต่างๆ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัล .....	89
ตารางที่ 4.5 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆใน กระบวนการโซลโวเทอร์มัล .....	92
ตารางที่ 4.6 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาที่ของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	93
ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน ร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ.....	98

ตารางที่ 4.8 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ.....	102
ตารางที่ 4.9 ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาที่ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	103
ตารางที่ 4.10 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนร่วมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันเผาแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส .....	106
ตารางที่ 4.11 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ .....	108
ตารางที่ 4.12 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาที่ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น .....	109
ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส .....	113
ตารางที่ 4.14 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาที่ ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ.....	119

## สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของบิสมัทวานาเดต.....	23
ภาพที่ 2.2 แถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างเฟสออร์โธโรโมนกับโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกของ วัสดุบิสมัทวานาเดต.....	25
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายเอทานอล .....	30
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล .....	32
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายกลีเซอรอล.....	34
ภาพที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงของเกลือโลหะบนวัสดุรองรับกลายเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ และผลึกโลหะด้วยกระบวนการแคลไซต์.....	37
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา .....	38
ภาพที่ 2.8 พลังงานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์.....	40
ภาพที่ 2.9 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุฉนวน ตัวนำไฟฟ้า และสารกึ่งตัวนำ.....	41
ภาพที่ 2.10 กราฟการกระจายตัวปริมาณแสงของพลังงานแสงอาทิตย์ .....	42
ภาพที่ 2.11 ความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆ จากพลังงานแสงดวงอาทิตย์.....	43
ภาพที่ 2.12 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง .....	45
ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของสารละลายโรดามีนบี.....	47
ภาพที่ 2.14 อิทธิพลของค่าพีเอชต่อโครงสร้างเฟสและรูปร่างของอนุภาคบิสมัทวานาเดต .....	51
ภาพที่ 2.15 กระบวนการในการสลายตัวทางแสงของสารละลายโรดามีนบี.....	53
ภาพที่ 2.16 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกไซด์ไอออนกับโพลในการย่อยสลายสารละลาย โรดามีนบี .....	54
ภาพที่ 2.17 รูปร่างอนุภาคบิสมัทวานาเดต ก)ใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ข)ไม่ใช้ตัวทำ ละลายเอทิลีนไกลคอล .....	55
ภาพที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM ตัวอย่างบิสมัทวานาเดต พีเอช 7 (a และ b).....	56

ภาพที่ 2.19 กลไกการสังเคราะห์บิสมีทวานาเดต hollow sphere โดยใช้ยูเรียเป็นสารช่วยกระจายตัว .....	57
ภาพที่ 2.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุบิสมีทวานาเดตที่ทำการเจือโลหะพลาเดียมออกไซด์ภายใต้แสงที่ตามองเห็น.....	59
ภาพที่ 3.1 การเตรียมบิสมีทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล .....	61
ภาพที่ 3.2 การเตรียมบิสมีทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล .....	63
ภาพที่ 3.3 การเตรียมบิสมีทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนรวมและเผาแคลไซต์ .....	65
ภาพที่ 3.4 ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมีทวานาเดต .....	67
ภาพที่ 3.5 ศึกษาผลของการเติมแกมมาอะลูมินาเพื่อเป็นวัสดุรองรับในกระบวนการสังเคราะห์บิสมีทวานาเดต .....	69
ภาพที่ 3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ .....	71
ภาพที่ 3.7 เครื่อง UV-VIS spectrophotometer .....	73
ภาพที่ 3.8 (ก) ความยาวคลื่นแสงของหลอด LED สีต่างๆ, (ข) ความยาวคลื่นแสงของหลอดซีนอล .....	75
ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่พีเอชต่างๆ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง .....	76
ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ค่าพีเอชต่างๆ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง .....	77
ภาพที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของผงตัวอย่างบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและพีเอชที่แตกต่างกัน (ก) พีเอช1/180 องศาเซลเซียส, (ข) พีเอช3/180 องศาเซลเซียส, (ค) พีเอช5/180 องศาเซลเซียส, (ง) พีเอช7/180 องศาเซลเซียส, (จ) พีเอช1/200 องศาเซลเซียส, (ฉ) พีเอช3/200 องศาเซลเซียส, (ช) พีเอช5/200 องศาเซลเซียส และ (ญ) พีเอช7/200 องศาเซลเซียส .....	80
ภาพที่ 4.4 UV-Vis absorption spectra ของผงตัวอย่างบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่ค่าพีเอชต่างๆ ..	82
ภาพที่ 4.5 กราฟพล็อตระหว่าง $(h\nu A)^2$ กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ .....	82



ภาพที่ 4.6 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยค่าพีเอชและอุณหภูมิที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล).....	84
ภาพที่ 4.7 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ ภายใต้หลอด LED สีน้ำเงิน ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ).....	85
ภาพที่ 4.8 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันโดยกระบวนการโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง .....	87
ภาพที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน....	88
ภาพที่ 4.10 กลไกการเกิดและรวมตัวกันของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัล .....	90
ภาพที่ 4.11 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	91
ภาพที่ 4.12 กราฟพล็อตระหว่าง $(h\nu A)^2$ กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของบิสมัทวานาเดตที่สภาวะต่างๆ.....	91
ภาพที่ 4.13 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล).....	93
ภาพที่ 4.14 ประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้หลอด LED สีน้ำเงิน.....	95
ภาพที่ 4.15 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่าง .....	96
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ (ก)110 องศาเซลเซียส (ข) 250 องศาเซลเซียส (ค) 450 องศาเซลเซียส (ง) 500 องศาเซลเซียส และ (จ) 550 องศาเซลเซียส ....	97
ภาพที่ 4.17 (ก) ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซด์ที่ 500 องศาเซลเซียส (ข) ผลวิเคราะห์ EDS ของ ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซด์ที่ 500 องศาเซลเซียส .....	98

ภาพที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส (ก) ลักษณะพื้นผิวอนุภาคบิสมัทวานาเดต และ (ข) ผลวิเคราะห์ EDS ของภาพ (ก).....99

ภาพที่ 4.19 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ..... 101

ภาพที่ 4.20 กราฟพล็อตระหว่าง  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ..... 101

ภาพที่ 4.21 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล) ..... 103

ภาพที่ 4.22 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ..... 105

ภาพที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน (ก) เอทิลีนไกลคอล (ข) กลีเซอรอล (ค) กลีเซอรอล:น้ำ และ (จ) กรดไนตริก ..... 106

ภาพที่ 4.24 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสกับตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ..... 107

ภาพที่ 4.25 กราฟพล็อตระหว่างค่า  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของตัวอย่าง..... 108

ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น..... 109

ภาพที่ 4.27 กราฟ XRD ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ โดยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส..... 111

ภาพที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของ ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมโดยเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ก) 0.5 เปอร์เซ็นต์ (ข) 1 เปอร์เซ็นต์ (ค) 1.5 เปอร์เซ็นต์ (ง) 3 เปอร์เซ็นต์ และ (จ) บิสมัทวานาเดทบริสุทธิ์..... 112

ภาพที่ 4.29 ภาพถ่าย FE-SEM ของ แกมมาอะลูมินาที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ..... 113

ภาพที่ 4.30 (ก) ภาพถ่าย SEM (ข) EDS mapping ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา 1% สั้งเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคล์ไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ (ค) EDS ของภาพ (ก)..... 114

ภาพที่ 4.31 ภาพถ่าย TEM ของ ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์ ที่กำลังขยายต่างๆ (ก) กำลังขยาย 12-25K (ข) กำลังขยาย 50-80 K (ค) กำลังขยาย 100-200 K (ง) แกมมาอะลูมินา และ (จ) EDS spectra ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตเติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์..... 116

ภาพที่ 4.32 การกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา ปริมาณต่างๆ สั้งเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคล์ไซด์..... 118

ภาพที่ 4.33 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีโดยมีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล)..... 119

ภาพที่ 4.34 ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกันภายใต้หลอดแอลอีดีสีน้ำเงิน..... 120

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานหลายด้าน โดยเฉพาะทางด้านการผลิตพลังงานสะอาด เช่น การผลิตไฮโดรเจนด้วยการแยกสลายน้ำ รวมถึงทางด้านสิ่งแวดล้อมที่สามารถใช้ในการบำบัดน้ำและอากาศที่เป็นมลพิษ<sup>(1)</sup> และได้รับการยอมรับว่าเป็นเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสูง โดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่นิยมนำมาใช้งานได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide,  $\text{TiO}_2$ )<sup>(2)</sup> และซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide,  $\text{ZnO}$ )<sup>(3)</sup> เนื่องจากวัสดุทั้งสองชนิดมีคุณสมบัติเด่นคือ มีความเสถียรทางเคมี ไม่เป็นพิษ และมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทั้งสองชนิดมีข้อจำกัดคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้ช่วงแสงยูวี (Ultraviolet Light,  $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) เท่านั้น เนื่องจากสารทั้งสองชนิดมีแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ที่กว้างประมาณ 3.0-3.2 eV รวมถึงแสงยูวีที่มีอยู่ในพลังงานแสงอาทิตย์มีปริมาณจำกัดเพียงแค่ 5 เปอร์เซ็นต์จากพลังงานแสงทั้งหมด<sup>(4)</sup> ซึ่งพลังงานแสงจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกโดยส่วนมากประกอบไปด้วยพลังงานในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (Visible light,  $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) ทำให้เป็นข้อจำกัดทางด้านการใช้งาน ดังนั้นการพัฒนาและเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงให้สามารถใช้งานหรือตอบสนองได้ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็นจึงได้รับความน่าสนใจมากขึ้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาพัฒนาการเตรียมและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นของวัสดุหลากหลายชนิดนอกเหนือจากไทเทเนียมไดออกไซด์ และ ซิงก์ออกไซด์

บิส്മัทวานาเดต (Bismuth Vanadate,  $\text{BiVO}_4$ ) คือตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากสารชนิดนี้มีแถบช่องว่างพลังงานที่ค่อนข้างแคบประมาณ 2.4 eV<sup>(5)</sup> และยังสามารถใช้งานทางด้านเฟอร์โรอิเล็กทริกซิตี (ferroelasticity), การนำไฟฟ้า (ionic conductivity) ตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) หรือใช้เป็นขั้วไฟฟ้าประจุบวกในลิเทียมแบตเตอรี่ (positive electrode materials for lithium rechargeable batteries) รวมถึงการเป็นเมตัสที่มีศักยภาพสูงที่ช่วยลดการใช้เมตัสที่มีราคาแพง รวมถึงการใช้แทนสีที่มีความเป็นพิษ เช่น แคดเมียม (Cadmium) และ ตะกั่ว (Lead) โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิส്മัทวานาเดต มีโครงสร้างทั้งหมด 3 แบบคือ โมโนคลินิกซีไลต์ (Monoclinic scheelite), เตตระโกนอลซีไลต์ (Tetragonal scheelite) และ เตตระโกนอลเซอร์คอน (Tetragonal zircon) ซึ่งโครงสร้างแบบโมโนคลินิกจะแสดงประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง<sup>(6)</sup>

อย่างไรก็ตามความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตยังมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนักเนื่องจาก พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไม่สูงเท่าที่ควร

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการโซลโวเทอร์มัล ไฮโดรเทอร์มัล รวมถึงกระบวนการตกตะกอนร่วมและการแคลไซด์ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวนี้เป็นกระบวนการที่ง่ายในการเตรียม ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ไม่สูง และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ รวมถึงสามารถสังเคราะห์ เพื่อให้ได้โครงสร้างเฟสที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น<sup>(7, 8)</sup> นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดต เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยา เช่น ศึกษาผลของการใช้สารตัวทำละลายที่แตกต่างกัน รวมถึงการใช้วัสดุรองรับในการช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างในการตกตะกอน ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์สาร ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษากระบวนการและสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตที่ตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นอย่างมีประสิทธิภาพ

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัล โซลโวเทอร์มัล และกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์

1.3.2 ศึกษากระบวนการและหาสภาวะที่เหมาะสมและเงื่อนไขต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง รวมทั้งสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงรวมถึงสมบัติการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## บทที่ 2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 บิสมัทวานาเดต (Bismuth Vanadate)

บิสมัทวานาเดต ( $\text{BiVO}_4$ )<sup>(9, 10)</sup> ได้ถูกรายงานครั้งแรกในสิทธิบัตรทางการแพทย์ในปี ค.ศ. 1924 โดยพบว่าวัสดุบิสมัทวานาเดต เป็นสารประกอบโลหะกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (n-type semiconductor) มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ที่ประกอบด้วยบิสมัทหนึ่งอะตอม วานาเดียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม โดยบิสมัทวานาเดตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมีชื่อว่าแร่ Pucherite มีโครงสร้างผลึกอยู่ในรูปแบบของ ออร์โธโรมบิก (orthorombic) อย่างไรก็ตามบิสมัทวานาเดตที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมานั้นไม่ได้มีรูปแบบโครงสร้างเหมือนแร่ Pucherite แต่ผลึกของบิสมัทวานาเดตจะอยู่ในรูปแบบของโครงสร้าง ซีไลต์ (Scheelite) และเซอร์คอน (Zircon)

โครงสร้างของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตประกอบไปด้วยโครงสร้าง 3 รูปแบบ คือ

1. โมโนคลินิกแบบซีไลต์ (Monoclinic scheelite) space group:  $I2/b$  กับ  $a = 5.1935^\circ\text{A}$ ,  $b = 5.0898^\circ\text{A}$ ,  $c = 11.6972^\circ\text{A}$ , และ  $\beta = 90.3871^\circ$  มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง
2. เตตระโกนอลแบบซีไลต์ (Tetragonal scheelite) space group:  $I4_1/a$  กับ  $a = b = 5.1470^\circ\text{A}$ ,  $c = 11.7216^\circ\text{A}$  สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ
3. เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน (Tetragonal Zircon) space group:  $I4_1/a$  กับ  $a = b = 7.303^\circ\text{A}$  and  $c = 6.584^\circ\text{A}$  สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ

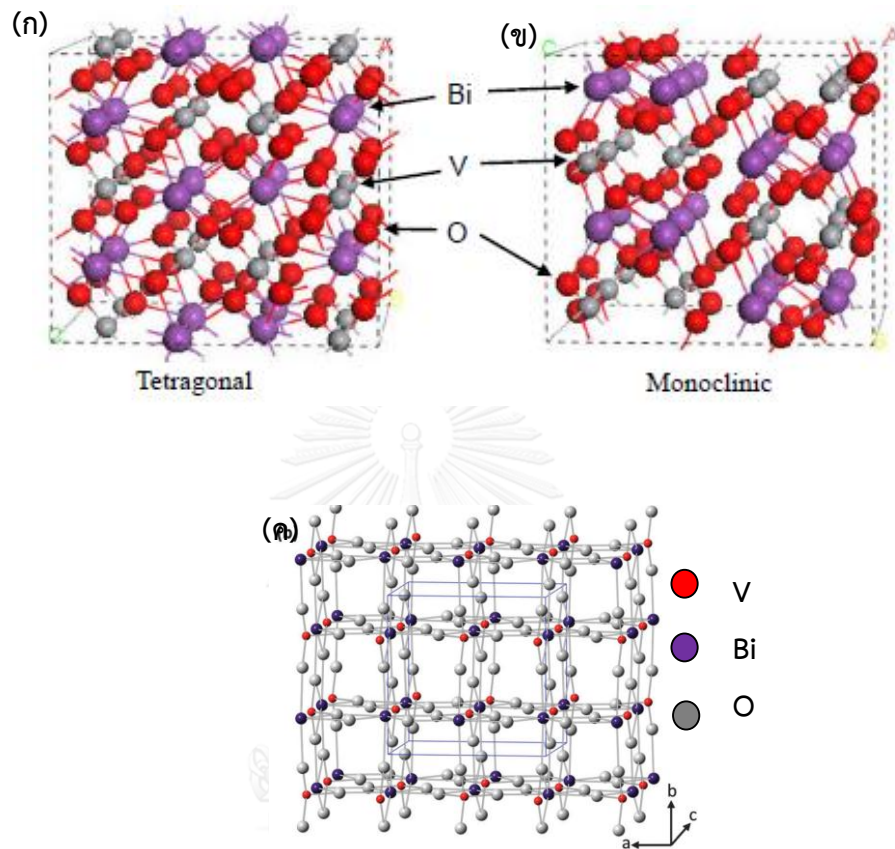
สำหรับการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างพบว่าโครงสร้างเตตระโกนอลเซอร์คอน สามารถเปลี่ยนโครงสร้างจาก เตตระโกนอลเซอร์คอน เป็นโมโนคลินิกได้ที่อุณหภูมิ 397-497 องศาเซลเซียส และโครงสร้างเตตระโกนอลซีไลต์ สามารถเปลี่ยนโครงสร้างจาก เตตระโกนอลซีไลต์ เป็นโครงสร้างโมโนคลินิกที่อุณหภูมิ 255 องศาเซลเซียส ได้เช่นเดียวกัน ดังแสดงในสมการที่ 2-1 และ 2-2

397-497°C

Tetragonal Zircon Structure  $\leftrightarrow$  Monoclinic scheelite structure (สมการที่ 2-1)

255°C

Tetragonal Scheelite Structure  $\leftrightarrow$  Monoclinic scheelite structure (สมการที่ 2-2)



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของบิส്മัทวานาเดต

(ก) เตตระโกนอลซีไลต์<sup>(11)</sup> (ข) โมโนคลินิกซีไลต์<sup>(11)</sup> และ (ค) เตตระโกนอลเซอร์คอน<sup>(9)</sup>

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของบิสมัทวานาเดต <sup>(10)</sup>

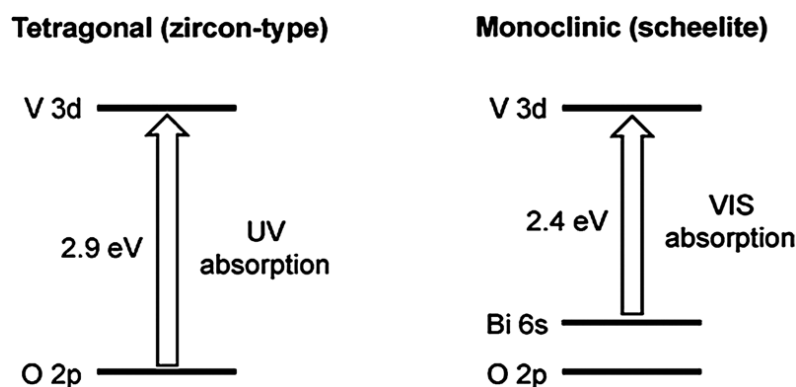
(1) ชื่อ	บิสมัทวานาเดต
(2) น้ำหนักโมเลกุล	395.92 กรัมต่อโมล
(3) สี	เหลือง
(4) กลิ่น	ไม่มี
(5) ลักษณะ	ของแข็ง
(6) โครงสร้างผลึก	เตตระโกนอล, โมโนคลินิก
(7) ค่าความเป็นกรดต่าง	7-8
(8) ความหนาแน่น	5.9 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
(9) จุดหลอมเหลว	1000 องศาเซลเซียส
(10) ค่าการดูดซับน้ำมัน	18 เปอร์เซ็นต์

จากรายงานการศึกษาพบว่า โครงสร้างของโมโนคลินิกซีไลต์ มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างเตตระโกนอลซีไลต์ แต่แตกต่างกันที่การบิดเบี้ยว (distortion) ของพันธะระหว่างอะตอมของวานาเดียมและออกซิเจน (V-O bond) สำหรับโครงสร้างเตตระโกนอลซีไลต์นั้นมีความยาวพันธะระหว่าง V-O เท่ากับ  $1.72\text{\AA}$  ในขณะที่ความยาวพันธะ V-O ของโครงสร้างโมโนคลินิก มีค่าเท่ากับ  $1.77\text{\AA}$  และ  $1.69\text{\AA}$  เช่นเดียวกันกับความยาวของพันธะบิสมัทและออกซิเจน (Bi-O bond) ที่พบว่าในโครงสร้างเพสเตตระโกนอลซีไลต์มีความยาวพันธะ Bi-O เท่ากับ  $2.453\text{\AA}$  และ  $2.499\text{\AA}$  ในขณะที่โครงสร้างโมโนคลินิกเพสนั้น มีความยาวพันธะเท่ากับ  $2.354\text{\AA}$ ,  $2.372\text{\AA}$ ,  $2.516\text{\AA}$  และ  $2.628\text{\AA}$  จากข้อมูลพบว่าการบิดเบี้ยวในโครงสร้างโมโนคลินิกที่มีมากกว่าโครงสร้างเตตระโกนอล แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของ Bi 6s ออบิทัลในโครงสร้างโมโนคลินิก<sup>(12)</sup> นอกจากนี้การที่โครงสร้างเพสโมโนคลินิกมีความบิดเบี้ยวของพันธะที่สูงกว่าโครงสร้างเตตระโกนอล ยังส่งผลกระทบต่อโครงสร้างแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุชนิดนี้ด้วย

จากข้อมูลพบว่าโครงสร้างเพสโมโนคลินิกสามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นได้มากกว่าโครงสร้างเพสเตตระโกนอลเนื่องจากค่าแถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างเพสโมโนคลินิกมีลักษณะที่แคบกว่าโครงสร้างเพสเตตระโกนอล เนื่องจากแถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างเพสโมโนคลินิกประกอบไปด้วยชั้นของ O 2p และ Bi 6s ในชั้นวาเลนซ์ ในขณะที่โครงสร้างแถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างเตตระโกนอลประกอบไปด้วยชั้นของ O 2p เพียงอย่างเดียว ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างโมโนคลินิกนั้นแคบกว่าโครงสร้างเตตระโกนอล และมีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ



2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ในขณะที่โครงสร้างเฟสแบบเตตระโกนอลมีแถบช่องว่างพลังงานที่ค่าประมาณ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์<sup>(13)</sup> ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 แถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลกับโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกของวัสดุบิส്മัทวานาเดต<sup>(9)</sup>

## 2.2 การประยุกต์ใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาบิส്മัทวานาเดต

โดยส่วนมากวัสดุบิส്മัทวานาเดตจะถูกใช้ในการผลิตสีทาโดยใช้แทนสารจำพวกตะกั่วและแคดเมียมในกระบวนการซ่อมแซมชั้นตอนสุดท้ายของอุตสาหกรรมยานยนต์ และ ในอุตสาหกรรมระดับสูง เนื่องจากวัสดุบิส്മัทวานาเดตนั้นมีคุณสมบัติที่เป็นเม็ดสีคุณภาพสูง โทนสีสว่าง สามารถย้อมติดได้ดี และที่สำคัญคือไม่เป็นพิษต่อระบบนิเวศ แต่ข้อจำกัดของวัสดุชนิดนี้คือมีราคาแพงเมื่อเทียบกับเม็ดสีชนิดอื่นๆ เนื่องจากกระบวนการการผลิต วัตถุดิบ และสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์มีราคาสูง นอกจากนี้เม็ดสีบิส്മัทวานาเดตจะไม่ละลายในน้ำและสถานะที่เป็นเบส อย่างไรก็ตามเม็ดสีบิส്മัทวานาเดตจะไม่เสถียรและมีการเปลี่ยนแปลง เมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นกรดสูง (พีเอชต่ำกว่า 2) สำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านอื่นๆ เช่น เฟอร์โรอีลาสตริกซิตี (ferroelasticity) การนำไฟฟ้า (ionic conductivity) ตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) หรือใช้เป็นขั้วไฟฟ้าประจุบวกในลิเทียมแบตเตอรี่ (positive electrode materials for lithium rechargeable batteries) รวมถึงการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็น (Visible-light-responsive photocatalyst)<sup>(3, 14)</sup>

## 2.3 กระบวนการเตรียมบิสมัทวานาเดต

การเตรียมตัวอย่างผงบิสมัทวานาเดตสามารถทำได้โดยวิธีทางเคมีหลายวิธี เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติที่ดีและมีประสิทธิภาพสูง

### 2.3.1 การเตรียมด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

การเตรียมตัวอย่างในสถานะของแข็งเป็นวิธีการเตรียมสารอิเล็กทรอนิกส์หรือสารกึ่งตัวนำแบบดั้งเดิม ในบางครั้งอาจเรียกว่า กระบวนการผสมออกไซด์ (mixed oxide process) และเป็นที่ยอมรับกันมากที่สุด เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและเตรียมง่ายด้วยเช่นกัน โดยเริ่มจากนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมาชั่ง ให้ได้น้ำหนักหรือสัดส่วนตามที่ต้องการ แล้วนำมาบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน (อาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบดผสม) อบให้แห้ง จากนั้นนำไปเผาตามอุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่เตรียมด้วยกระบวนการนี้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน หรือบางทีอาจมีสารประกอบรูอื่นมาเจือปนร่วมกับตัวอย่างที่เตรียมได้ โดยอาจมีการเจือปนจากอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียม<sup>(15, 16)</sup>

### 2.3.2 การเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

การเตรียมแบบตกตะกอนร่วมมีกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนจะประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยทั่วไปแล้วถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูง จะมีอัตราการโตช้า โดยอนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก แต่ถ้าอัตราการเกิดนิวเคลียสต่ำ อัตราการโตของอนุภาคจะสูง อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดใหญ่ นอกจากนี้ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่ได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าพีเอช และอัตราการผสมสารละลาย เป็นต้น ในปัจจุบันกระบวนการตกตะกอนเป็นเทคนิคที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างเซรามิกอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และยังสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้เป็นอย่างดี อย่างไรก็ตาม กระบวนการตกตะกอนดังกล่าวนี้มีข้อเสียตรงที่ มีการทำให้แห้งและผ่านความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นตัวอย่างตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีดังกล่าวนี้ส่งผลให้ตะกอนหรือผงตัวอย่างที่เกิดการเกาะกันเป็นก้อนและมีขนาดใหญ่<sup>(17, 18)</sup>

### 2.3.3 การเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดร-โซลโวเทอร์มัล (Hydro-Solvothermal method)

การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัลหรือโซลโวเทอร์มัล เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง โดยความแตกต่างระหว่างไฮโดรและโซลโวเทอร์มัลคือการใช้สารละลายที่แตกต่างกัน สำหรับไฮโดรเทอร์มัลสารละลายที่ใช้โดยส่วนมาก คือ น้ำ แต่โซลโวเทอร์มัลนั้นสารละลายที่ใช้ส่วนมากจะอยู่ในรูปแบบของตัวทำละลาย (Solvent) เช่น เอทานอล เมทานอล โพรพานอล ฯลฯ ในปัจจุบัน

กระบวนการไฮโดรหรือโซลโวลเทอร์มัลเป็นที่นิยมอย่างมากในการเตรียมตัวอย่างทางด้านวัสดุเซรามิก เนื่องจากตัวอย่างที่ถูกเตรียมด้วยกระบวนการดังกล่าวมีความสม่ำเสมอทางองค์ประกอบเคมีและขนาดของอนุภาค ซึ่งสามารถเตรียมได้ในขั้นตอนเดียว รวมถึงใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ไม่สูงอยู่ในช่วง 100-350 องศาเซลเซียส ไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ (Calcination) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธีทางเคมีอื่นๆ พบว่าอนุภาคที่ได้รับนั้นมีขนาดเล็กกว่า แต่การเตรียมตัวอย่างด้วยกระบวนการนี้จะต้องมีการควบคุมค่า pH อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่ทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้สามารถเตรียมได้กับออกไซด์บางชนิดเท่านั้น และตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์มีปริมาณน้อย<sup>(19, 20)</sup>

### 2.3.4 การเตรียมด้วยเทคนิคไมโครเวฟ (Microwave method)

การเตรียมแบบไมโครเวฟ (Microwave) เป็นการเตรียมโดยใช้คลื่นความถี่วิทยุชนิดหนึ่งที่มีความถี่อยู่ในช่วง 0.3-300 GHz ส่วนมากนิยมใช้ความถี่ระหว่าง 1-60 GHz เพราะเป็นย่านความถี่ที่สามารถผลิตหรือสร้างขึ้นด้วยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีลักษณะคล้ายกับคลื่นความถี่วิทยุแต่มีความถี่ที่สั้นกว่า หัวใจสำคัญของเตาไมโครเวฟ คือตัว “แม็กเนตรอน” ที่จะเป็นตัวเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นคลื่นไมโครเวฟและไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ ระบบการทำงานของเตาไมโครเวฟคือ เครื่องไมโครเวฟจะทำงานที่ความถี่ 2450 MHz ให้พลังงาน 500-1100 วัตต์ ภายในตู้อบคลื่นไมโครเวฟจะพุ่งเข้าสู่วัสดุจากทุกทิศทางโดยรอบจากผนังเตาด้านใน แล้วแผ่กระจายไปสู่วัตถุ เมื่อคลื่นไปกระทบกับวัตถุจะทำให้โมเลกุลของวัตถุเกิดการเสียดสีกัน ก่อให้เกิดเป็นพลังงานความร้อน อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีการนี้ค่อนข้างได้ตัวอย่างน้อย รวมถึงตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ยังมีสิ่งเจือปนอยู่ร่วมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อนุภาคที่ได้ค่อนข้างเกาะตัวกัน<sup>(21, 22)</sup>

### 2.3.5 การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel method)

การเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคโซล-เจล (sol-gel) เป็นกระบวนการเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) ตัวดูดซับ (Absorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin films) การเคลือบวัสดุ (Coating) และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) โดยกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่างๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์ และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยเริ่มจากการใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายผสมรวมกัน จนเกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลสายโซ่ยาว หรืออนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในของเหลวเรียกว่า โซล (Sol) และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ความหนืดเพิ่มสูงขึ้น สารละลายจะกลายสภาพเป็นสาร

กึ่งของเหลวที่เรียกว่า เจล (Gel) จากนั้นนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิท แล้วนำไปเผาแคลไซต์ด้วยอุณหภูมิที่ต้องการ<sup>(13, 23)</sup>

ตารางที่ 2.2 ข้อดี-ข้อเสียของกระบวนการสังเคราะห์วิธีต่างๆ<sup>(10)</sup>

วิธีการสังเคราะห์	ข้อดี	ข้อเสีย
1. เทคนิคการเกิดปฏิกิริยา ในสถานะของแข็ง (Solid state reaction)	1. สารตั้งต้นราคาถูก 2. สังเคราะห์ได้ปริมาณมาก	1. อนุภาคมีขนาดใหญ่ 2. มีสิ่งปนเปื้อนจากขั้นตอน การบด 3. ใช้อุณหภูมิสูงในการเผา แคลไซต์
2. เทคนิค การตกตะกอน ร่วม (Co-precipitation method)	1. ได้ผงละเอียด (สารละลายที่ มีความเข้มข้นต่ำ อัตราการ ตกตะกอนต่ำ)	1. อนุภาคเกิดการเกาะกัน รวมตัวเป็นก้อน 2. ต้องบดเพื่อให้ได้ผง ละเอียด
3. เทคนิคไฮโดร/ โซลโวเทอร์มัล (Hydro/Solvothermal method)	1. ได้ผงละเอียด 2. ความบริสุทธิ์สูง 3. ควบคุมขนาดอนุภาคได้	1. ควบคุมอุณหภูมิ ความ เข้มข้นของสารระหว่างที่เข้า ทำปฏิกิริยา 2. ควบคุมค่าพีเอช 3. ได้สารปริมาณน้อย
4. เทคนิคโซล-เจล (Sol-gel method)	1. ได้ผงละเอียดสม่ำเสมอมี ความบริสุทธิ์สูง 2. เกิดการรวมตัวกันในระดับ โมเลกุลของสารตั้งต้น	1. สารตั้งต้นมีราคาสูง 2. มีความชื้นสูง
5. ไมโครเวฟ (Microwave method)	1. อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง 2. ใช้เวลาสั้นในการทำ ปฏิกิริยา 3. ราคาถูก 4. ขั้นตอนการสังเคราะห์ ขั้นตอนเดียว	1. ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ 2. อนุภาคเกาะกลุ่มกันเป็น ก้อน

จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตส่วนใหญ่เตรียมจากสารเคมีตั้งต้นที่เป็นสารละลายเกลือของโลหะบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรท ( $\text{BiNO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) และแอมโมเนียมเมตาวานาเดต ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ที่มีลักษณะเป็นผง โดยทั่วไปเมื่อนำมาสังเคราะห์สารตั้งต้นเหล่านี้จะต้องถูกละลายโดยตัวทำละลายชนิดต่างๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตโดยได้ศึกษาตัวทำละลายที่แตกต่างกัน เช่น กรดไนตริก เอทานอล เอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอล ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัล และกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ ซึ่งสารดังกล่าวนิยมใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการใช้วัสดุรองรับ (support material) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และส่งเสริมให้เกิดประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง

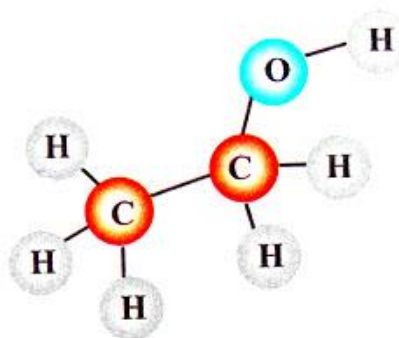
### 2.3.6 ตัวทำละลาย

**ตัวทำละลาย (solvent)** เป็นของเหลวที่สามารถละลายตัวถูกละลายที่เป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซได้ โดยตัวทำละลายที่คุ้นเคยมากที่สุดและใช้ในชีวิตประจำวันคือ น้ำ เนื่องจากน้ำเป็นตัวทำละลายที่ดี สามารถละลายสารต่างๆ ได้หลายชนิด ตัวทำละลายสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. ตัวทำละลายที่เป็นสารอนินทรีย์ (inorganic compound) เช่น น้ำ น้ำมันเบนซิน
2. ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (organic compound) เป็นสารที่มีอะตอมของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย โดยปกติตัวทำละลายจะมี จุดเดือดต่ำ ระเหยง่าย และสามารถกำจัดโดยการกลั่นหรือล้างออกหมด เช่น เอทิลแอลกอฮอล์ หรือ เอทานอล และ น้ำมันสน เป็นต้น<sup>(24)</sup>

#### 2.3.6.1 เอทานอล (Ethanol)

เอทานอล (Ethanol) หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ต่ออยู่กับสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ 2.3 มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  สามารถผลิตได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้เอทิลีนเป็นวัตถุดิบและจากกระบวนการทางชีวเคมี โดยใช้พืชผลหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลสูงเป็นวัตถุดิบเช่นเดียวกัน ในกระบวนการสังเคราะห์ทางชีวเคมีได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากมีวัตถุดิบที่สามารถเลือกใช้ได้หลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของแต่ละประเทศ เช่น ข้าวโพด ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง อ้อย กากน้ำตาล สาหร่าย ฯลฯ นอกจากนี้ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการผลิตเอทานอลจากวัตถุดิบที่มีเซลลูโลสสูง เช่น ฟางข้าว ชีเลื่อย หญ้า เป็นต้น<sup>(25)</sup>



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายเอทานอล<sup>(26)</sup>

#### 2.3.6.1.1 คุณสมบัติของเอทานอล

1. เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยได้ จุดไฟติด มีฟิเอชเป็นกลาง
2. มีจุดเดือดที่ 78 องศาเซลเซียส แต่สามารถระเหยได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ
3. สามารถผสมเข้ากันได้ดีกับน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ เช่น อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม
4. ให้พลังความร้อนประมาณ 12,800 บีทียูต่อปอนด์

#### 2.3.6.1.2 ประโยชน์จากเอทานอล

1. ใช้เป็นตัวทำละลาย (Solvent) ในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง ผลิตน้ำหอม และอื่นๆ
2. ใช้เป็นสารฆ่าเชื้อโรค เช่น น้ำยาฆ่าเชื้อ
3. ใช้ผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ
4. ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยนำเอทานอลกับน้ำมันเบนซินออกเทน 91 ในอัตราส่วนเอทานอล 1 ส่วนกับน้ำมันเบนซิน 9 เรียกว่าน้ำมันแก๊สโซฮอล์ ในปัจจุบันได้มีการพัฒนารถยนต์ให้สามารถใช้ น้ำมันที่มี ส่วนผสมของเอทานอล 20 เปอร์เซ็นต์เรียกว่า E20 สำหรับรถบางรุ่น สามารถใช้น้ำมันเบนซินที่มีส่วนผสมของเอทานอลถึง 85 เปอร์เซ็นต์ เรียกว่า E85

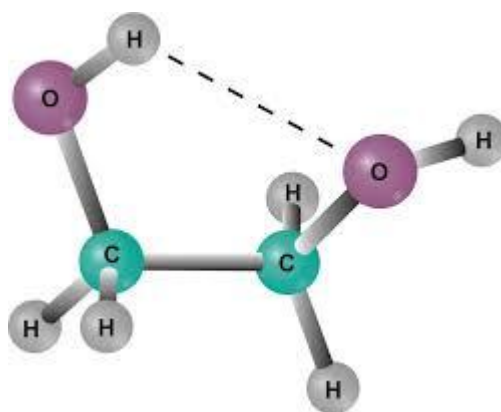
ตารางที่ 2.3 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายเอทานอล<sup>(25)</sup>

(1) ชื่อสามัญ	เอทานอล (Ethanol)
(2) ชื่ออื่นๆ	Ethyl alcohol; grain alcohol; pure alcohol; hydroxyethane; drinking alcohol; ethyl hydrate
(3) สูตรโมเลกุล	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
(4) Cas-number	64-17-5
(5) มวลโมเลกุล	46.07 กรัมต่อโมล
(6) ความหนาแน่น	0.789 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
(7) จุดหลอมเหลว	-114.3 องศาเซลเซียส
(8) จุดเดือด	78.4 องศาเซลเซียส
(9) ความหนืด	1.074 $\mu$ Pa s, 20°C
(10) Dielectric constant (25°C)	23.8
(11) Thermal conductivity (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.169
(12) ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยง่าย และมีกลิ่นเฉพาะตัว

2.3.6.2 เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)<sup>(26, 27)</sup>

เอทิลีนไกลคอล เป็นสารเคมีในกลุ่มไกลคอล (glycol) มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี หนืดกว่าน้ำเล็กน้อย ผลิตจากเอทิลีน โดยส่วนมาก เอทิลีนไกลคอล นิยมใช้เป็นสารโมโนเมอร์ของพลาสติกแข็ง (polyethylene terephthalate หรือ PET) การใช้ประโยชน์จากเอทิลีนไกลคอลโดยตรง คือ ใช้ลดจุดเยือกแข็งและเป็นสารป้องกันการแข็งตัวจากความเย็น (anti-freeze) หรือเพิ่มจุดเดือดของน้ำ ใช้รักษาความชุ่มชื้น และใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับ cellulose ester และ ether ผลิตภัณฑ์ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นส่วนผสม ได้แก่ น้ำยาเติมหม้อน้ำรถยนต์ เพื่อป้องกันน้ำเป็นน้ำแข็งในประเทศหนาว และป้องกันน้ำเดือดในประเทศร้อน ป้อน้ำ ระบบทำความร้อน และเย็นในอุตสาหกรรม น้ำมันไฮดรอลิกสำหรับเบรกรถยนต์และระบบกันกระแทก หมึกพิมพ์ หมึกสำหรับปากกาลูกกลิ้ง หมึก

สำหรับประเภทตรา น้ำยาเคลือบเส้นใยสิ่งทอ กระจกและหนังสัตว์ เครื่องสำอาง น้ำยาย้อมสี  
อย่างไรก็ตามสารเคมีชนิดนี้ก่อพิษได้อย่างรุนแรงถ้ากินเข้าไป เนื่องจากร่างกายจะเปลี่ยนแปลง  
เอทิลีนไกลคอลเป็นสารเคมีกลุ่มอัลดีไฮด์ (aldehyde) ซึ่งก่อพิษรุนแรง และทำให้เกิดภาวะเลือดเป็น  
กรด (acidosis)



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล<sup>(28)</sup>



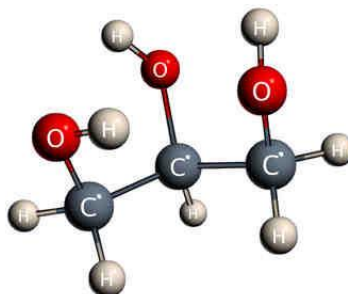
ตารางที่ 2.4 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล<sup>(29)</sup>

1.ชื่อสามัญ	เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol )
2.ชื่ออื่นๆ	1,2-Ethanediol, 1,2-dihydroxyethane, Glycol, Glycol alcohol, Ethylene alcohol, Monoethylene glycol, Ethane-1,2-diol, Hypodicarbonous acid
3.สูตรโมเลกุล	$C_2H_6O_2$
4.Cas-number	107-21-1
5.มวลโมเลกุล	62.07 กรัมต่อโมล
6.ความหนาแน่น	1.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
7.จุดหลอมเหลว	-12.9 องศาเซลเซียส
8.จุดเดือด	197.3 องศาเซลเซียส
9.ความหนืด	16.1 $\mu$ Pa s, 20°C
10.Dielectric constant (25°C)	40.3
11.Thermal conductivity ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	0.256
12.ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น รสหวาน มีลักษณะข้นเหนียวคล้ายน้ำเชื่อม

### 2.3.6.2 กลีเซอรอล (Glycerol)

กลีเซอริน (Glycerin) หรือ กลีเซอรอล (Glycerol) ถูกค้นพบครั้งแรก เมื่อปี ค.ศ. 1779 โดยนักเคมีชาวสวีเดน ชื่อ Carl W. Scheele จากการทดลองในการสกัดน้ำมันมะกอก โดยชื่อของสารละลายกลีเซอรอล มาจากคำว่า glykys ที่แปลว่า “หวาน” สารละลายกลีเซอรอล ถือเป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มของโพลีไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่ง มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิออล (polyol) กลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีรสหวานเล็กน้อย ในโมเลกุลมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) 3 หมู่ จึงทำให้ละลายในน้ำได้ดี ในระยะแรกได้มีการนำสารละลายกลีเซอรอลมาใช้ประโยชน์สำหรับส่วนผสมของกาว ทำให้กาวมีความเหนียวมากขึ้น รวมถึงส่วนผสมของสีย้อม และน้ำหมึก และเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ อาทิ การผลิตสบู่ การผลิตยา การผลิต

เครื่องสำอาง เป็นต้น ต่อมากลิเซอรอลได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับทำระเบิดไดนาไมต์ ในรูปของ ไตรกลีเซอริน ผสมกับซิลิกา<sup>(30)</sup>



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของตัวทำละลายกลีเซอรอล<sup>(31)</sup>

#### 2.3.6.2.1 ประโยชน์ของกลีเซอรินหรือกลีเซอรอล

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจากสามารถละลายได้ดีในน้ำ และ แอลกอฮอล์
2. สำหรับอุตสาหกรรมเคมีใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบโพลีออล (polyol) สำหรับผลิตโฟม
3. สามารถใช้เป็นสารทดแทนน้ำตาลได้
4. ใช้เป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความนุ่ม ความยืดหยุ่น และเป็นครีม เช่น อุตสาหกรรมพลาสติกเพื่อให้มีความอ่อนตัว และยืดหยุ่นได้ดี
5. ใช้เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์เพื่อทำหน้าที่เป็น Thickening agent หรือ bodying agent เพราะสามารถให้ความหนืดได้ดี
6. ใช้เป็นส่วนผสมสำหรับผลิตภัณฑ์เพื่อรักษาความชุ่มชื้น เช่น น้ำยาบ้วนปาก ยาสีฟัน สบู่ เป็นต้น
7. ใช้เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์ยา อาหาร และเครื่องดื่ม เช่น เป็นสารทดแทนน้ำตาล เป็นต้น
8. ใช้เป็นสารอิมัลชัน และสารเพิ่มความคงตัว
9. ใช้ฉีดพ่นหรือเคลือบผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเพื่อรักษาความสด ป้องกันการระเหยของน้ำ เช่น ไซ้พ่นใบยาสูบ
10. ใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอางสำหรับเป็นสารอิมัลชันในผลิตภัณฑ์ครีม และเป็นสารที่ทำหน้ารักษาความชุ่มชื้นทั้งในส่วนผสมของผลิตภัณฑ์และแกผิว

ตารางที่ 2.5 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายกลีเซอรอล<sup>(31)</sup>

1.ชื่อสามัญ	กลีเซอรอล (Glycerol)
2.ชื่ออื่นๆ	Glycerin, glycerine, propanetriol, 1,2,3-trihydroxypropane
3.สูตรโมเลกุล	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
4.Cas-number	56-81-5
5.มวลโมเลกุล	92.09 กรัมต่อโมล
6.ความหนาแน่น	1.261 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
7.จุดหลอมเหลว	17.8 °C
8.จุดเดือด	290 °C
9.ความหนืด	934
10.Dielectric constant (25°C)	45.7
11.Thermal conductivity (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.292
12.ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนืด และมีรสหวาน ละลายได้ในน้ำ และ แอลกอฮอล์ ไม่ละลายในเบนซีน อีเทอร์ และน้ำมัน

### 2.3.7 วัสดุรองรับ (Support)

ตัวรองรับเป็นสารเฉื่อยปฏิกิริยา โดยส่วนมากใช้สำหรับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ หรือ สารกึ่งตัวนำ กระจายหรือเกาะอยู่บนผิวของตัวอนุภาค เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดให้กับ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่วัสดุรองรับมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุน (Porous) และมีพื้นที่ผิวสูง โดยตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะสามารถเกาะหรือกระจายตัวอยู่บนรูพรุนของวัสดุรองรับ ที่มีรูพรุนได้ ตั้งแต่ 1-1,000 ตารางเมตรต่อกรัม (m<sup>2</sup>/g) หรืออาจอยู่ในรูปเม็ด (Pellet) ผง (Powder) โดยส่วนมากวัสดุรองรับที่ นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ อะลูมินา ซิลิกา และ Activated Carbon<sup>(32, 33)</sup>

### 2.3.7.1 หน้าที่ของตัวรองรับ

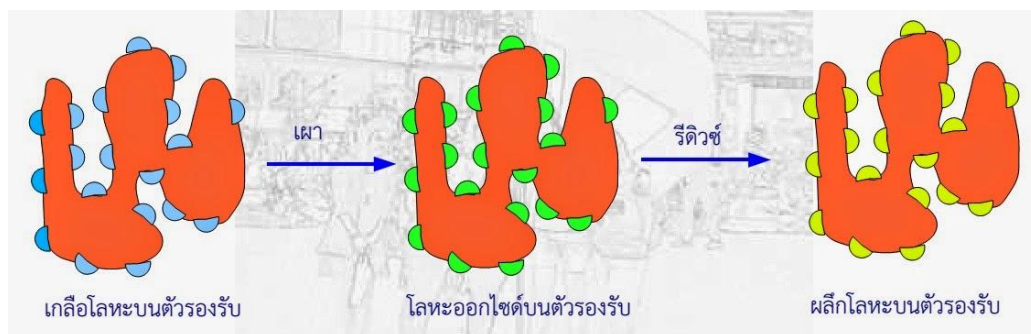
1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของโลหะ (Metal Active Site) ได้ดีที่สุด
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active Site)
4. เพิ่มความสามารถในการต้านสภาวะการรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน

### 2.3.7.2 การเลือกตัวรองรับ

1. เชื้อต่อปฏิกิริยา
2. มีสมบัติเชิงกล เช่น ทนต่อการขัดสี, มีความแข็งแรง หรือทนต่อแรงกด
3. เสถียรภายใต้สภาวะของปฏิกิริยาและสภาวะที่ใช้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่
4. มีพื้นที่ผิวสูงแต่ต้องคำนึงถึงขนาดของโมเลกุล
5. มีรูพรุน ที่ประกอบไปด้วยขนาดรูพรุนเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุน
6. ราคาถูก

### 2.3.7.3 วิธีการเตรียมวัสดุรองรับ

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับนั้นมีได้หลายวิธี แต่ในที่นี้จะอธิบายถึงวิธีการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ "Impregnation" ดังแสดงในภาพที่ 2.6 สำหรับวิธีการ impregnation เริ่มจากการที่วัสดุรองรับดูดซับเกลือโลหะที่ต้องการ สำหรับการเลือกใช้เกลือโลหะนั้นขึ้นอยู่กับความเหมาะสมและปัจจัยในการสังเคราะห์ ซึ่งโดยส่วนมากจะเลือกใช้เกลือโลหะที่มีลักษณะไม่ตกค้างอยู่บนวัสดุ คือเมื่อนำไปเผาควรถือจะสลายตัวเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ ด้วยเหตุนี้เกลือโลหะที่นิยมใช้จึงมักเป็นประเภทไนเตรต ( $\text{NO}_3^-$ ) และสารอินทรีย์ ส่วนสารจำพวกพวกคลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ ) และ ซัลเฟต ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ฯลฯ ไม่นิยมนำมาใช้งานเนื่องจากกำจัดออกยากหรือเผาไหม้ไม่หมด<sup>(34, 35)</sup>



ภาพที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงของเกลือโลหะบนวัสดุรองรับกลายเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ และผลึกโลหะด้วยกระบวนการแคลไซต์<sup>(35)</sup>

หลังจากที่ตัวรองรับดูดซับสารละลายเกลือโลหะ ตัวอย่างจะถูกทำให้แห้ง (drying) ทำให้ตัวทำละลายระเหยออกไปและเหลือเพียงผลึกของเกลือหรือตัวกลางกระจายตัวเกาะอยู่บนผิวตัวรองรับจากนั้นตัวรองรับจะถูกนำไปเผา (calcination) เพื่อเปลี่ยนเกลือที่ตกผลึกบนผิวของตัวรองรับเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์

#### 2.3.7.4 อะลูมินา ( $\gamma$ -alumina)

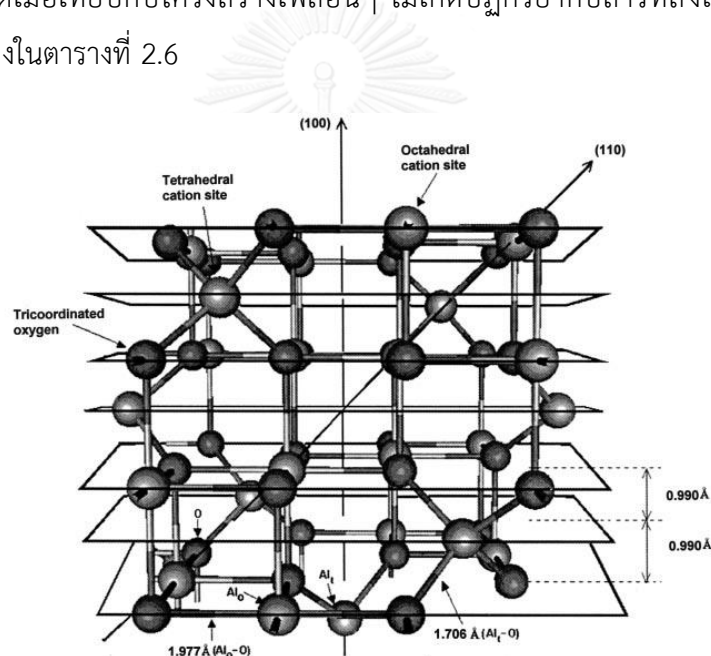
อะลูมินา (Aluminium oxide:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นแร่ธาตุที่พบในรูปของคอร์รันดัม (Corundum:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ไตอะสปอร์ (Diaspore:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) บ็อกไซต์ (Bauxite:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และกิบบ์ไซต์ (Gibbsite:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) อะลูมินาบริสุทธ์และไฮเดรทอะลูมินา (Hydrate alumina) สามารถสังเคราะห์ได้จากแร่บ็อกไซต์ (Bauxite) และดินลูกรัง โดยวิธีของเบเยอร์ (Bayer process) โดยส่วนมาก อะลูมินาที่ได้จากการสังเคราะห์จะพบอยู่ในรูปของแอลฟา ( $\alpha$ ) แกมมา ( $\gamma$ ) และเบต้า ( $\beta$ ) ซึ่งโครงสร้างเฟสของอะลูมินาที่ได้รับจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการแคลไซต์ ดังสมการที่ 2-3



โดยที่อุณหภูมิที่ไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส อะลูมินาจะอยู่ในรูปของโครงสร้างเฟสแกมมา หากนำไปเผาให้อุณหภูมิสูงถึง 1,150-1,200 องศาเซลเซียส โครงสร้างเฟสจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของแอลฟา แต่โครงสร้างเบตานั้นส่วนมากจะอยู่ในรูปของสารประกอบโซเดียม sodium aluminate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ปัจจุบันอะลูมินาเป็นที่รู้จักกันดีในรูปของวัสดุที่ใช้ในการขัดถู โดยมีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายด้าน เช่น มีความหนาแน่นสูง จุดหลอมเหลวสูง ความแข็งสูง และมีเสถียรทางเคมี เนื่องจาก

อะลูมินาเป็นสารที่มีความเหนียว และทนทานต่อการกัดกร่อนของกรดและด่างได้ดี ทำให้อะลูมินาสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเครื่องขัดถู (abrasive), อุตสาหกรรมวัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมเซรามิก และอื่นๆ เป็นต้น โดยในอุตสาหกรรมเซรามิก สามารถนำอะลูมินามาประยุกต์ใช้งานได้หลายประเภท เช่น อุปกรณ์ประกอบชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ชิ้นส่วนรถยนต์ อุปกรณ์กึ่งตัวนำไฟฟ้า อุปกรณ์ฉนวนไฟฟ้า อุปกรณ์ส่วนประกอบในจรวด เครื่องมือตัดแต่ง อุปกรณ์ทางการแพทย์ อวัยวะเทียม เครื่องมือวิทยาศาสตร์ เป็นต้น<sup>(36, 37)</sup>

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยใช้อะลูมินาที่มีโครงสร้างเฟสแกมมาเป็นวัสดุรองรับ เนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นมีสมบัติในการเป็นตัวรองรับที่เหมาะสม คือมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับโครงสร้างเฟสอื่นๆ ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารที่สังเคราะห์และผลของปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.6



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา<sup>(37)</sup>

ตารางที่ 2.6 ลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างของอะลูมินา<sup>(37)</sup>

T/calc (°C)	Alumina phase	BET (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume, (cm <sup>3</sup> /g)	Pore density, (nm)
250	Boehmite	390	0.50	5.2
450	( $\gamma$ )Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	335	0.53	6.4
650		226	0.55	9.8
850		167	0.58	14
950	( $\delta$ )Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	0.50	16.6
1050	( $\theta$ )Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	0.50	26
1200	( $\alpha$ )Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-5		

## 2.4 หลักการของกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)

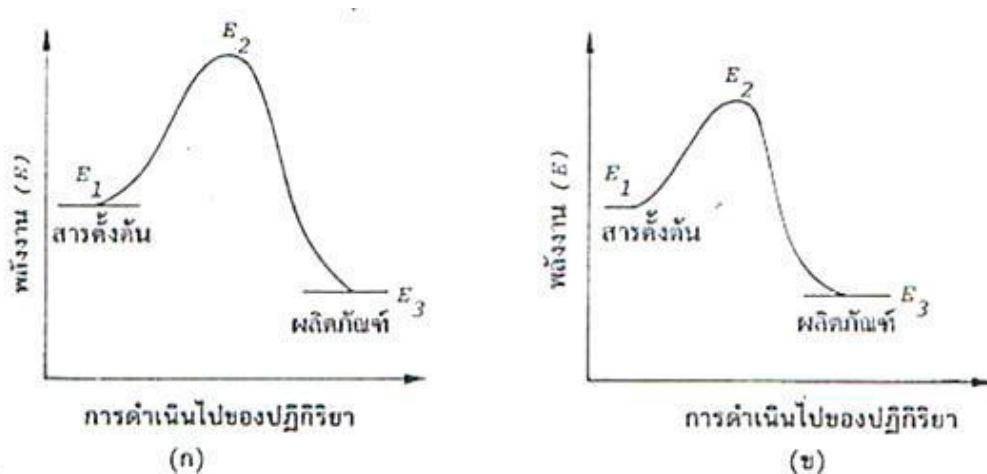
สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้<sup>(2)</sup>

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) หรือ สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)
2. พลังงานโฟตอนหรือพลังงานแสง ที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ออกซิเจน
4. น้ำ

### 2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst)

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์ (catalyst)<sup>(38, 39)</sup> ที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ และสามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะไม่มีเปลี่ยนแปลง หรือหายไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำหน้าที่ลดพลังงานการกระตุ้น (activation Energy, E<sub>a</sub>) โดยในปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง พลังงานการกระตุ้นจะมีค่ามาก และพลังงานของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจะต่ำกว่าพลังงานของสารอินทรีย์ โดยพลังงานการกระตุ้นนี้จะลดลงเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่พลังงานของสารอินทรีย์และผลิตภัณฑ์จะมีค่าเท่าเดิม ซึ่งจากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาและลดพลังงานการกระตุ้น อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถตอบสนองต่อแสงได้อีกด้วย

เมื่อได้รับพลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงานว่าง (energy band gap,  $E_g$ ) ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 พลังงานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ (ก) มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>(40)</sup>

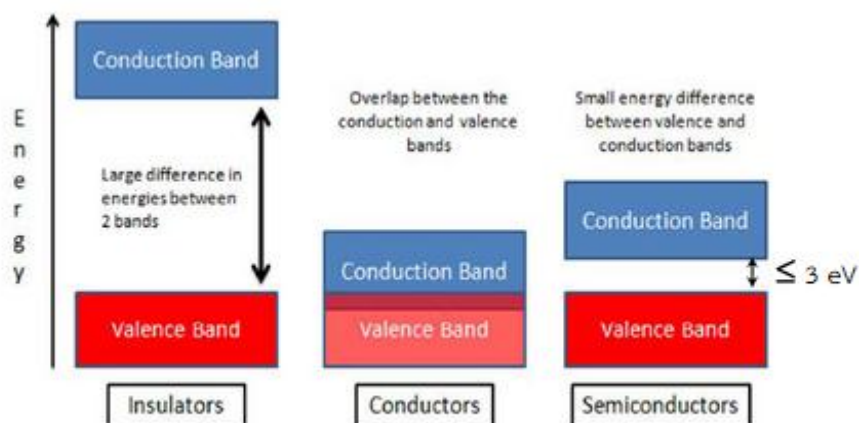
#### 2.4.2. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ตัวอย่างหรือวัสดุที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง<sup>(41, 42)</sup> ได้แก่

1. โลหะทรานซิชัน (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น
2. สารกึ่งตัวนำ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ สังกะสีออกไซด์ เป็นต้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดโลหะตัวนำหรือสารกึ่งตัวนำจะประกอบไปด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) โดยโลหะตัวนำนั้นจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำที่ซ้อนทับกัน แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำที่ไม่ติดกัน ทำให้เกิดเป็นแถบช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.9





ภาพที่ 2.9 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุฉนวน ตัวนำไฟฟ้า และสารกึ่งตัวนำ<sup>(43)</sup>

โดยทั่วไปองค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) สำหรับโลหะตัวนำนั้นจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำที่ซ้อนทับกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะไม่อยู่ติดกัน โดยจะมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ชั้นกลางอยู่ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำ เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้สามารถเคลื่อนที่ผ่านแถบช่องว่างพลังงานไปยังแถบการนำ เกิดเป็นโฮลในแถบวาเลนซ์ ซึ่งโฮลจะสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนก็เช่นเดียวกัน อิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำจะกลับมารวมตัวกันยากหรืออาจใช้เวลาช้านาน เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานกั้นอยู่ อย่างไรก็ตามสำหรับโลหะตัวนำนั้นไม่มีแถบช่องว่างกั้นอยู่ ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลสามารถกลับมารวมตัวกันใหม่ได้ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการนี้ว่า การรีคอมบิเนชัน (recombination)

### 2.4.3 พลังงานแสง <sup>(44, 45)</sup>

พลังงานแสงที่ใช้ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของพลังงานโฟตอน (photon energy) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า พลังงานการกระตุ้น โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของพลังค์ (Planck's equation) ดังสมการที่ 2-4

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{สมการที่ 2-4})$$

เมื่อ  $E$  คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy, จูล)

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) มีค่า  $6.625 \times 10^{-34}$  จูลต่อวินาที

$V$  คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ ต่อวินาที)

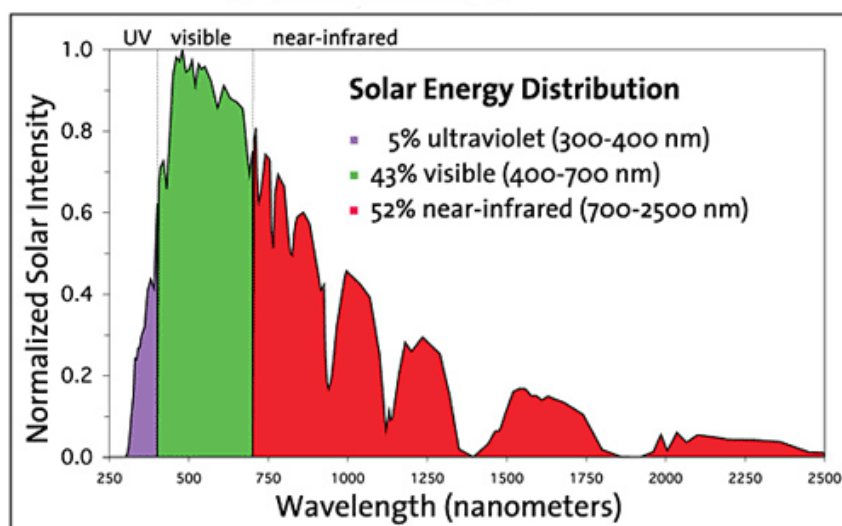
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

$c$  คือ ความเร็วของคลื่นแสงมีค่า  $2.997 \times 10^8$  เมตรต่อวินาที

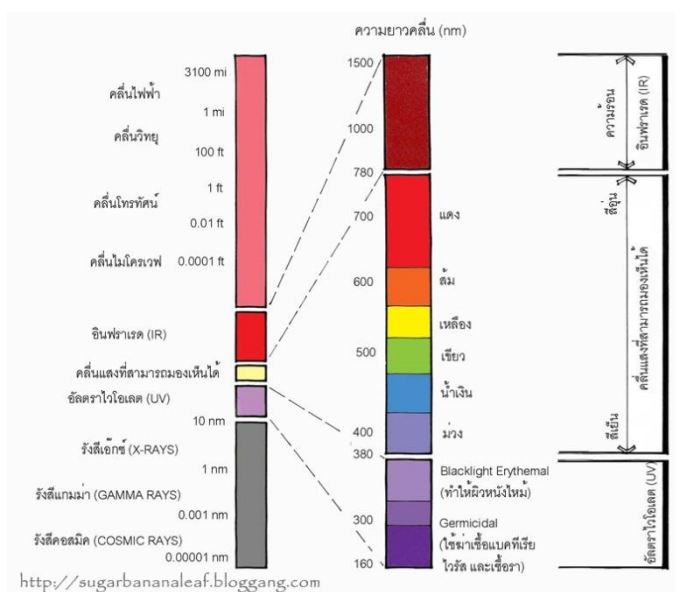
พลังงานแสงอาทิตย์ประกอบไปด้วยแสงที่มีช่วงความยาวคลื่นในช่วงต่างๆ ดังนี้

- 1) แสงในช่วง UV ที่ประกอบไปด้วย UVC มีความยาวคลื่นเท่ากับ 100 - 280 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้โดยส่วนมากจะถูกดูดซับจากก๊าซโอโซนในชั้นบรรยากาศ, UVB มีความยาวคลื่นเท่ากับ 280 - 315 นาโนเมตร และ UVA ที่มีความยาวคลื่น 315 - 400 นาโนเมตร
- 2) แสงในช่วง Visible light มีความยาวคลื่น 400 - 700 นาโนเมตร
- 3) แสงในช่วง Infrared light มีความยาวคลื่น 700 - 1,700 นาโนเมตร

แสงที่ได้รับความสนใจในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงคือแสงยูวี (UV light) ซึ่งเป็นแสงที่มีช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่าแสงที่ตามองเห็น โดยมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 100 - 400 นาโนเมตร แต่เนื่องจากแสงยูวีโดยส่วนมากจะถูกดูดซับจากก๊าซโอโซนในชั้นบรรยากาศ ทำให้ปริมาณของแสงยูวีที่มีในชีวิตประจำวันมีปริมาณเพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เมื่อเทียบจากพลังงานแสงทั้งหมดที่ผ่านชั้นบรรยากาศ ดังนั้นหลายงานวิจัยจึงมุ่งเน้นศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible light) โดยมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง  $400 < \lambda < 800$  นาโนเมตร ซึ่งเป็นแสงที่เป็นปริมาณหลักจากแสงทั้งหมด โดยแสงในช่วงที่ตามองเห็นนั้นประกอบไปด้วยแสงที่มี 7 สี โดยในแต่ละสีนั้นมีความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน คือ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด และแดง ดังแสดงในภาพ 2.10, 2.11 และตารางที่ 2.7



ภาพที่ 2.10 กราฟการกระจายตัวปริมาณแสงของพลังงานแสงอาทิตย์<sup>(46)</sup>



ภาพที่ 2.11 ความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆ จากพลังงานแสงดวงอาทิตย์<sup>(47)</sup>

ตารางที่ 2.7 สีของสเปกตรัมของแสงกับความยาวคลื่นแสงช่วงที่ตามองเห็น<sup>(44)</sup>

สีของสเปกตรัม	ความยาวคลื่น (nm)
1. ม่วง	380-420
2. คราม	420-460
3. น้ำเงิน	460-490
4. เขียว	490-580
5. เหลือง	580-590
6. ส้มหรือแสด	590-650
7. แดง	650-700

#### 2.4.4 ชนิดของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง

การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทโดยการพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

1 การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะอยู่ในสถานะของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2, 4 Dinitroluene

2 การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2 - Chlorophenol<sup>(48)</sup>

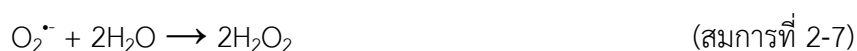
#### 2.4.5 หลักการในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)

ในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีแถบพลังงานที่ประกอบไปด้วยแถบวาเลนซ์ ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และแถบการนำที่ไม่มีอิเล็กตรอน โดยที่แถบทั้งสองจะมีแถบช่องว่างพลังงานการกระตุ้นที่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานจากพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ซึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตมีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่า 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้การที่อิเล็กตรอนย้ายตำแหน่งจากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบการนำ ก่อให้เกิด photoelectron ( $e^{-CB}$ ) ที่แถบการนำ และ positive hole ( $h^{+VB}$ ) ที่แถบวาเลนซ์ ตามลำดับ<sup>(49, 50)</sup>

โดยเมื่อมีพลังงานแสงจากภายนอกมากกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอนและโฮลที่แถบการนำและแถบวาเลนซ์ แสดงดังสมการต่อไปนี้



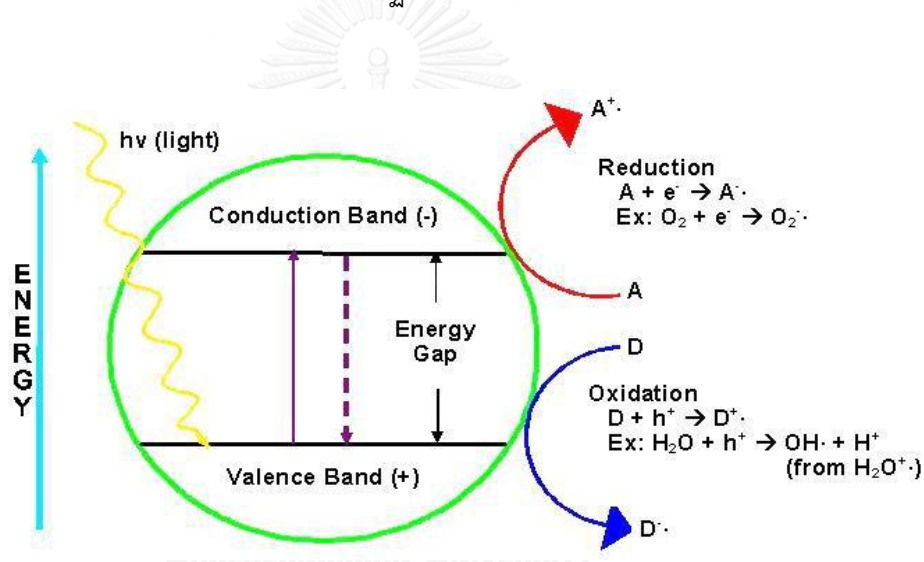
ต่อมาอิเล็กตรอนในแถบการนำจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) กับโมเลกุลของออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) ในอากาศและได้ผลิตภัณฑ์เป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radical,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2-6-2-8



สำหรับแถบวาเลนซ์ที่มีโฮลเกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบนำไฟฟ้า พบว่าโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) กับน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) และหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical,  $\text{OH}^\cdot$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2-9-2-10



ซึ่งผลิตภัณฑ์ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลและไฮดรอกซิลเรดิคัล ทั้งสองอย่างนี้มีความสามารถในการสลายสารอินทรีย์และได้ผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายกับสิ่งแวดล้อม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 กลไกของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง<sup>(51)</sup>

#### 2.4.6 ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงมีหลายประการ เช่น ลักษณะความเป็นผลึก (crystallinity) ความบริสุทธิ์ (purity) ขนาดอนุภาค (particle size) และ พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

##### 2.4.6.1 ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงจะเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ เพราะเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีผลึกที่ไม่สมบูรณ์หรือเป็นอสัณฐาน

(amorphous) ทำให้เกิดจุดบกพร่อง (defect) ในตัวอย่าง และเกิดการรีคอมบินชันหรือการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ง่าย

#### 2.4.6.2 ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขนาดอนุภาคที่เล็ก จะช่วยส่งเสริมให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการทำปฏิกิริยาสูง ทำให้ปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยแสงของอนุภาคเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน

#### 2.4.6.3 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวสูง ขนาดอนุภาคเล็ก สามารถนำไปสู่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นรวมถึงความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ที่ผิวได้มากขึ้นด้วย ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มสูงขึ้น ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์และประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน

#### 2.4.6.4 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การกระจายตัวของอนุภาคหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ไม่เกาะกลุ่มกัน (floccluate) ส่งผลให้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวจำเพาะสูง ช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่ผิวสูงขึ้นด้วยเช่นกัน

### 2.5 สีย้อม (Dye)

สีย้อมเป็นสารเคมีที่สกัดจากน้ำมันปิโตรเลียม หรือถ่านหินเมื่อน้ำมันปิโตรเลียม หรือถ่านหินผ่านการสกัด จะได้สารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เช่น เบนซิน ไซลีน แอนทราซีน โทลูอิน แนพทาลิน และพาราฟินซึ่งสารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ จะถูกเปลี่ยนเป็นสีย้อมด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งสีย้อมที่ผลิตขึ้นมามีหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมกับเส้นใย และกระบวนการย้อมที่มีลักษณะแตกต่างกันออกไป การที่จะนำสีย้อมใดๆ มาย้อมให้ได้ผลดีนั้น ขึ้นอยู่กับยึดติดหรือดูดซับของสีกับเส้นใย ซึ่งต้องมีค่ามากกว่าน้ำ สำหรับการเกิดสีของสีย้อม สีซึ่งปรากฏออกมาทำให้ตามนุษย์มองเห็นได้เกิดจากการเรียงตัวของกลุ่มอะตอมประเภทหนึ่งภายในโมเลกุลของสีย้อม กลุ่มอะตอมที่กล่าวนี้เรียกกันว่า “โครโมฟอร์” ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 7 กลุ่ม

1. กลุ่มไนโตรโซ (Nitroso Group)
2. กลุ่มไนโตร (Nitro Group)
3. กลุ่มอะโซ (Azo Group)
4. กลุ่มเอทิลีน (Ethylene Group)
5. กลุ่มคาร์บอนิล (Carbonyl Group)

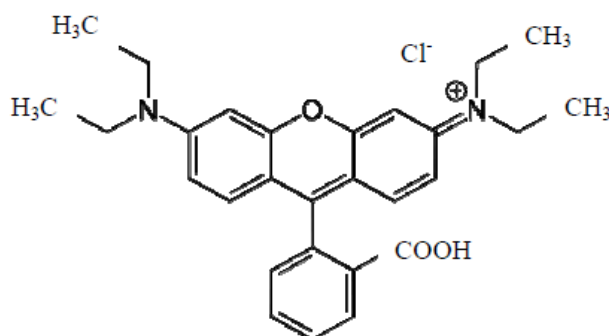
6. กลุ่มคาร์บอนิล-ไนโตรเจน (Carbonyl-Nitrogen Group)

7. กลุ่มซัลเฟอร์ (Sulphur Group)

กลุ่มอะตอมต่างๆ เหล่านี้จะเป็นตัวเพิ่มสีให้แก่สารประกอบอะโรมาติก โดยการดูดกลืนแถบสีขาวยาวบางแถบแสงและปล่อยออกมาบางแถบแสง ทำให้มนุษย์มองเห็นสีย้อมมีโทนสีแตกต่างกันไป (52, 53)

### 2.5.1 สารละลายโรดามีนบี (Rhodamine B)

สารละลายโรดามีนบี (Rhodamine B) <sup>(54, 55)</sup> เป็นสารประกอบทางอินทรีย์เคมีที่อยู่ในกลุ่มเดียวกับสารละลายสีย้อม fluorine ซึ่งมีความเป็นพิษและเกิดปฏิกิริยาได้สูง ตัวอย่างเช่น Rhodamine 6G และ Rhodamine B โดยส่วนมากสีย้อมชนิดนี้จะถูกใช้เป็นตัวกลางเลเซอร์ชนิดของเหลวโดยการผสมน้ำ หรือแอลกอฮอล์บรรจุใส่ภาชนะใส และเพิ่มพลังงานให้แก่ของเหลวโดยใช้วิธีทางแสง เช่นเดียวกับตัวกลางเลเซอร์ที่เป็นของแข็ง เช่น หลอดซินอนหรือเลเซอร์ไนโตรเจน เลเซอร์ของเหลวเหล่านี้มีจุดเด่นที่สำคัญคือ เป็นเลเซอร์ที่ให้สีที่ตามองเห็น นอกจากนี้สารละลายโรดามีนบียังถูกใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การใช้งานเทคโนโลยีชีวภาพ โดยมักถูกใช้เป็นสีย้อมติดตามของเหลว เช่น การศึกษาอัตราและทิศทางการไหลของของเหลว และมีราคาไม่แพง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันเริ่มมีการนำสารละลายโรดามีนบีมาใช้ทดสอบในการย่อยสลายด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็นเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของสารละลายโรดามีนบี<sup>(55)</sup>

ตารางที่ 2.8 ลักษณะและสมบัติทั่วไปของตัวทำละลายโรดามีนบี<sup>(55)</sup>

1.ชื่อสามัญ	โรดามีน (Rhodamine)
2.IUPAC	[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino-3-xanthenylidene]-diethylammonium chloride
3.ชื่ออื่นๆ	Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1, Basic Violet 10, C.I. 45170
4.สูตรโมเลกุล	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
5.Cas-number	81-88-9
6.มวลโมเลกุล	479.01
7.ความสามารถในการละลาย	15 กรัมต่อลิตร
8.จุดเดือด	210 ถึง 211 องศาเซลเซียส
9.ลักษณะทางกายภาพ	ผงสีแดงออกม่วงเข้ม

## 2.6 รายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pookmanee Pusit และคณะ<sup>(56)</sup> ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตโดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นคือบิสมัทไนเตรทเพนตะไฮเดรท ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) และแอมโมเนียมเมตาวานาเดต ( $NH_4VO_3$ ) ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมงที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7 จากข้อมูลพบว่าสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกหลังจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

Guo Yingna และคณะ<sup>(57)</sup> ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตโดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทไนเตรทเพนตะไฮเดรท ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) และ แอมโมเนียมเมตาวานาเดต ( $NH_4VO_3$ ) ที่แตกต่างกันคือ 4:3 และ 1:1 โดยโมล พบว่าอัตราส่วน 4:3 ส่งเสริมในการเกิดโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลเซอร์คอน ส่วนอัตราส่วน 1:1 ส่งเสริมในการเกิดโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกและเตตระโกนอลซีไลต์ สำหรับความแตกต่างของโครงสร้างเฟสส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถตอบสนองต่อความยาวช่วงแสงที่ต่างกัน โดยโครงสร้างเฟสโมโนคลินิก ในชั้นวาเลนซ์จะมีการซ้อนทับระหว่าง Bi 6s และ O 2p ออบิทัล ส่วน V 3d ออบิทัลจะอยู่ในแถบการนำทำให้โครงสร้างโมโนคลินิก มีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบกว่าโครงสร้างเตตระโกนอลทั้ง 2 รูปแบบ และช่วย



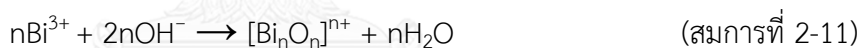
ส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็น จากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยการสลายสารละลายโรดามีนบี พบว่าโครงสร้างสร้างเฟสโมโนคลินิกสามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

Murakami N. และคณะ<sup>(58)</sup> ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบขนาดนาโนคอมโพสิต  $\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง จากข้อมูลพบว่าพื้นที่ผิวถูกเพิ่มขึ้นตามปริมาณของซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวอย่างซิลิกาที่ใส่ลงไปนั้นมีพื้นที่ผิวสูงถึง 700 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้นรูพรุนของซิลิกาจะถูกอนุภาคของบิสมัทวานาเดตเข้าไปเกาะทำให้พื้นที่ผิวโดยรวมลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการสลาย Acetaldehyde ระหว่าง บิสมัทวานาเดตทางการค้ากับตัวอย่างบิสมัทวานาเดต ที่ปราศจากการใส่ตัวอย่างซิลิกา และตัวอย่างคอมโพสิตระหว่าง  $\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  พบว่าตัวอย่าง  $\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  แสดงการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูงที่สุด อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงยังคงมีประสิทธิภาพต่ำจึงได้ปรับปรุงโดยการเจือโลหะในตัวอย่างเป็น  $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงระหว่าง  $\text{Fe}^{3+}/\text{BiVO}_4$  ด้วยวิธี impregnation กับตัวอย่าง  $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  พบว่า  $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$  ได้แสดงปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูงและมีประสิทธิภาพกว่า  $\text{SiO}_2/\text{BiVO}_4$

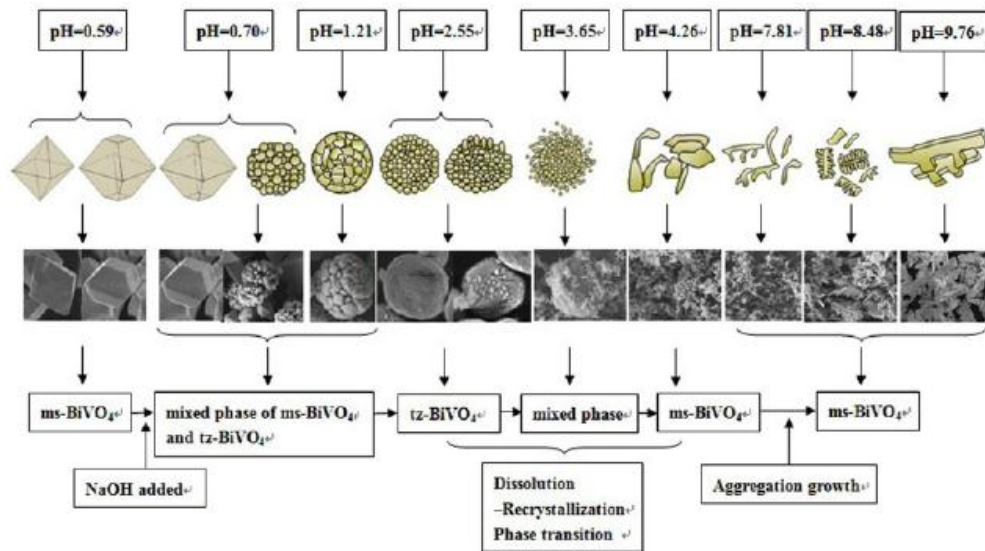
Haiyan Jiang และคณะ<sup>(59)</sup> ได้ศึกษากระบวนการการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง บิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการแอสลกอฮอล์-ไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ตัวทำละลายและสารช่วยกระจายตัวที่แตกต่างกันคือ ใช้ เอทานอลและเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย รวมถึงใช้ dodecylamine (DA), oleylamine (OL) หรือ oleic acid (OA) เป็นสารช่วยกระจายตัว ทำการตกตะกอนที่ค่าพีเอชต่างๆ จากผลการศึกษาพบว่าค่าพีเอชส่งผลกระทบที่สำคัญต่อโครงสร้างเฟสและผลิตภัณฑ์ ที่ค่าพีเอช 11 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแสดงโครงสร้างเฟสที่เปลี่ยนจากโครงสร้างโมโนคลินิกเป็นออร์โธโรมบิก และผลิตภัณฑ์ที่ได้รับเปลี่ยนจาก  $\text{BiVO}_4$  เป็น  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  นอกจากนี้จากการศึกษาอิทธิพลของสารช่วยกระจายตัวพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยสารช่วยกระจายตัว dodecylamine (DA), oleylamine (OL) และ oleic acid (OA) ที่ค่าพีเอช 1.5 รูปร่างของอนุภาคทั้ง 3 ตัวอย่างมีลักษณะคล้ายกัน คือมีรูปร่างคล้ายกับ Porous olive จากข้อมูลพบว่าอิทธิพลของสารช่วยกระจายตัวส่งผลต่อรูปร่างของอนุภาค โดยโมเลกุลของสารช่วยกระจายตัวจะถูกดูดซับบนหน้าระนาบของอนุภาคด้วยแรง Vander waal ส่งผลให้พลังงานผิวบนระนาบนั้นลดลงและและโตในทิศทางอื่นๆ จนเกิดการเกาะกลุ่มกันจนมีลักษณะคล้าย Porous olive สำหรับที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7 วานาเดียมและบิสมัทที่มีอยู่ในระบบจะถูกสร้างอยู่ในรูปของ  $\text{VO}_3^-$  และ  $\text{BiONO}_3$  และภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล  $\text{VO}_3^-$  และ  $\text{BiONO}_3$  จะทำปฏิกิริยาเพื่อสร้างบิสมัทวานาเดตอนุภาคเริ่มต้น (primary particle) โดยโมเลกุลของสารช่วยกระจายตัวจะเกาะอยู่บนผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต ซึ่งอนุภาคสุดท้ายที่ได้หลังจากการเผาที่ค่าพีเอช 7 พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะ

คล้ายแท่งขนาดเล็ก นอกจากนี้จากข้อมูลในการศึกษาประสิทธิภาพเชิงแสงโดยการสลายฟีนอลในการมีอยู่ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ใช้สารช่วยกระจายตัว dodecylamine (DA) ตกตะกอนที่ค่าพีเอช 1.5 สามารถย่อยสลายสารฟีนอลความเข้มข้น 0.1 มิลลิโมลต่อลิตร ได้สูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที โดยการมีอยู่ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

Guoqiang Tan และคณะ<sup>(60)</sup> ศึกษากระบวนการการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการไมโครเวฟ-ไฮโดรเทอร์มัล ที่ค่าพีเอชต่างๆ พบว่าในสภาวะที่เป็นกรดที่ค่าพีเอช 0.59 ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างเฟสโมโนคลินิก และความเป็นผลึกสูง เนื่องจากโครงสร้างชนิดนี้มีความเสถียรมากกว่าโครงสร้างอื่นๆ แต่เมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงขึ้น (พีเอช 0.70 ถึง 2.55) โครงสร้างเฟสจะมีการเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณเฟสโมโนคลินิกจะเริ่มลดลงในขณะที่โครงสร้างเฟสของเตตระโกนอลเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากกระบวนการ dissolution และ recrystallization จากปริมาณ  $\text{OH}^-$  ที่เพิ่มมากขึ้นในตัวอย่าง และเมื่อพีเอชมากกว่า 4.26 โครงสร้างที่ได้รับจะเกิดอยู่ในรูปแบบของโมโนคลินิกทั้งหมด รวมถึงอัตราการเกิดและโตของอนุภาคจะเริ่มเข้าสู่สมดุล อย่างไรก็ตามเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้นจนอยู่ในสภาวะเบส พีเอชเท่ากับ 10.55 บิสมัทไอออน  $\text{Bi}^{3+}$  จะถูก hydrolyzed และเกิดการเกาะกลุ่มกันเพื่อสร้างสารประกอบพอลิเมอร์ใหม่ดังแสดงในสมการที่ 2-11



โดยโครงสร้างเฟสของตัวอย่างที่ได้จะอยู่ในรูปของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{VO}_5.5$  และ  $\text{Bi}_2\text{O}_{0.75}$  จากรายงานการศึกษาพบว่าค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอนส่งผลกระทบต่อรูปร่างของอนุภาค โดยเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด อนุภาคบิสมัทวานาเดตจะมีลักษณะคล้ายรูปหลายเหลี่ยมทางเรขาคณิต แต่เมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงขึ้น (ค่าพีเอช 1.21-3.65) อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกับทรงกลมที่ประกอบไปด้วยอนุภาคขนาดเล็กเกาะตัว เนื่องจากอัตราการเกิดของอนุภาคสูง อัตราการโตของผลึกต่ำ ทำให้อนุภาคที่ได้เกิดการเกาะและรวมตัวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงเรื่อยๆ อนุภาคบิสมัทวานาเดตที่มีลักษณะทรงกลมนั้น จะเปลี่ยนเป็นอนุภาคที่มีลักษณะรูปร่างคล้ายกับแท่งขนาดเล็ก และมีการโตแบบไร้ทิศทาง คล้ายกับรูปร่าง irregular rod หรือ dendritic ที่มีขนาดใหญ่ และที่ค่าพีเอชสูงนั้นขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 อิทธิพลของค่าพีเอชต่อโครงสร้างเฟสและรูปร่างของอนุภาคบิสมัทวานาเดต<sup>(60)</sup>

นอกจากนี้จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยค่าพีเอชที่แตกต่างกัน พบว่าการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างเฟสผสมกัน ระหว่างโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกและเตตระโกนอลมีประสิทธิภาพสูงสุดภายใต้แสงยูวีเนื่องจากการมีอยู่ทั้ง 2 เฟส อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกับการ Coupling ของสารกึ่งตัวนำ ทำให้ช่วยลดอัตราการรีคอมบิเนชันหรือการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล รวมถึงโครงสร้างเตตระโกนอลมีแถบช่องว่างพลังงานที่สามารถตอบสนองต่อแสงยูวีจึงเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 97 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามเมื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตภายใต้แสงขาว พบว่าโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลและโครงสร้างที่มีเฟสผสม แสดงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลนั้นมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง และมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ซึ่งต่างจากโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่สามารถแสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 54 เปอร์เซ็นต์ในระยะเวลา 5 ชั่วโมง เนื่องจากโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกนั้นมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบ รวมถึงพื้นที่ผิวจำเพาะที่มีค่าสูง โดยรูปร่างของตัวอย่างที่มีลักษณะคล้ายกับ irregular rod หรือ dendritic ทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่าง

A.Martinez-de la Cruz และคณะ<sup>(61)</sup> ศึกษากระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม และทดสอบประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น ที่ค่าพีเอชต่างๆ เช่น พีเอช 4 5 8 และ 10 จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ที่

ค่าพีเอชเท่ากับ 10 โดยสามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้ถึง 99 เปอร์เซ็นต์ ภายในระยะเวลา 300 นาที

จากข้อมูลพบว่ากระบวนการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีสามารถเกิดได้จาก

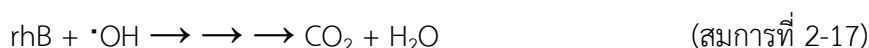
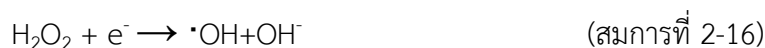
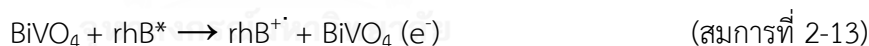
(1) การเกิดปฏิกิริยาทางแสง (Photolysis) จากแหล่งกำเนิดแสง

สารละลายโรดามีนบีมีค่าการดูดกลืนแสงที่ 554 นาโนเมตรที่ประกอบไปด้วย 4 กลุ่ม ethylated บนโครงสร้างโมเลกุลของสีย้อม ดังนั้นลักษณะในการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีด้วยแสง สามารถเกิดขึ้นได้จาก 2 กลไก

1.1. จากการทำปฏิกิริยาของ  $\cdot\text{OH}$  บนโครงสร้าง aromatic chromophore ring นำไปสู่การสลายตัวของโครงสร้างโรดามีนบีโดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงของความยาวคลื่น (PATHWAY 1)

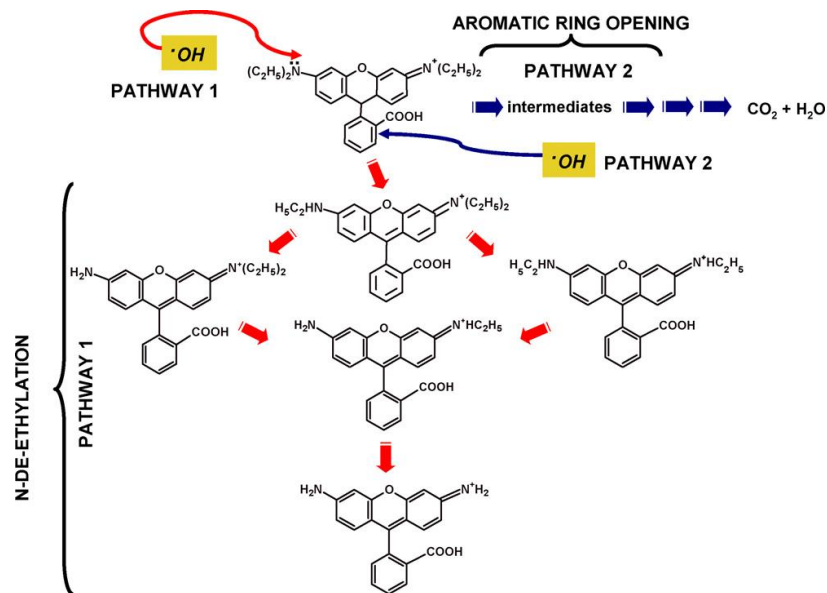
1.2. จากการลดลงของ de-ethylation จาก aromatic rings ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการดูดกลืนแสงเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้นลงตามการเกิดขึ้นของตัวกลางที่แตกต่างที่เกิดจากในการลดลงของ ethylated (PATHWAY 2) ดังแสดงในภาพที่ 2.15

(2). จากกระบวนการ Photosensitization เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสง อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของสีย้อมซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้



สำหรับการเกิดปฏิกิริยา อิเล็กตรอนที่ผิวของอนุภาคจะทำหน้าที่เป็นตัวจับโมเลกุลของออกซิเจนและทำปฏิกิริยาโดยเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนดังแสดงในสมการที่ 2-14

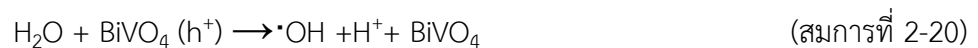
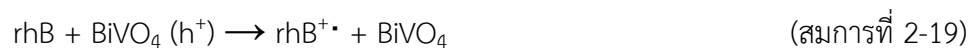
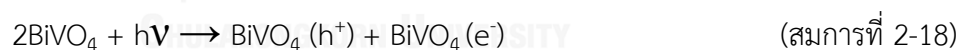
และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนจะสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนแคทไอออน ได้ผลิตภัณฑ์  
 ในรูปของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นี้จะสามารถทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน  
 และได้ผลิตภัณฑ์ออกมาในรูปของไฮดรอกซิลเรดิคัล โดยกระบวนการดังกล่าวนี้สามารถช่วยปรับปรุง  
 การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุบิสมัทนาเดต

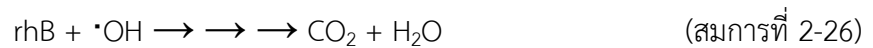


ภาพที่ 2.15 กระบวนการในการสลายตัวทางแสงของสารละลายโรดามีนบี<sup>(61)</sup>

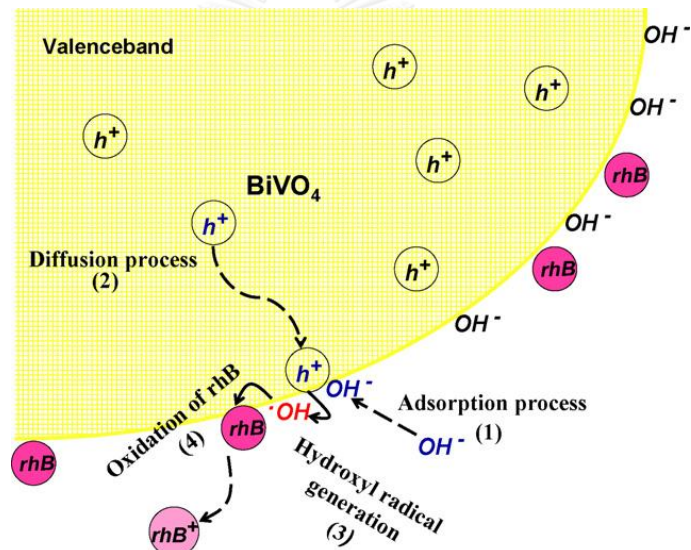
### 3. จากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst)

การสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีจากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถอธิบายได้ดัง  
 สมการต่อไปนี้





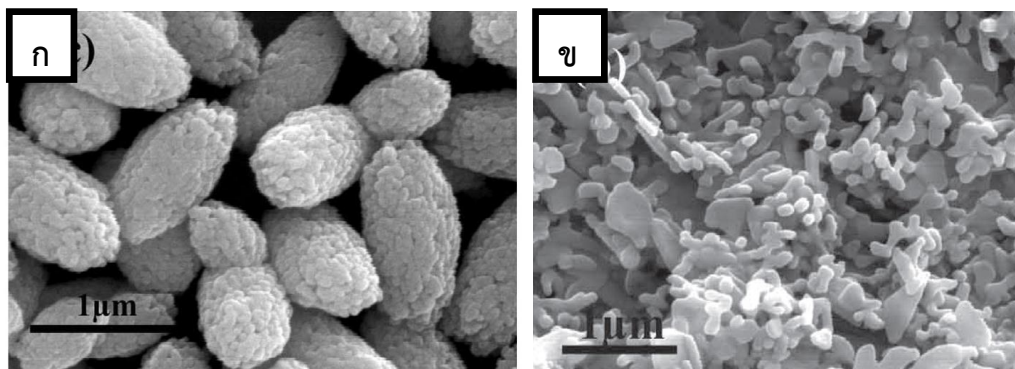
จากการศึกษาพบว่าเมื่อค่าพีเอชของสารละลายโรดามีนบีเพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่งอยู่ในสภาวะที่เป็นเบส ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนจะเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย โดยไฮดรอกไซด์ไอออนจะเกาะอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยากับโซลที่ผิวของอนุภาค ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการที่ 2.21 ไฮดรอกซิลเรดิคัลนี้สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของสารละลายโรดามีนบีที่ถูกดูดซับบนผิวของอนุภาคดังแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอกไซด์ไอออนกับโซลในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี<sup>(61)</sup>

Lin Ma และคณะ<sup>(62)</sup> ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสัทวานาเดต ด้วยกระบวนการโซลโวลเทอรัล โดยใช้ตัวทำละลาย เอทิลีนไกลคอลผสมน้ำ จากข้อมูลพบว่ารูปร่างอนุภาคบิสัทวานาเดตที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้เอทิลีนไกลคอล มีลักษณะคล้ายกับผลมะกอกที่เกิดจากการเกาะและรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็ก (Olive-like aggregates) ทำให้ผิวของอนุภาคมีลักษณะขรุขระ และเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคบิสัทวานาเดตที่ไม่ได้ใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล แต่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะรูปร่างคล้ายแผ่น รูปร่างไม่ชัดเจน อิทธิพลที่สำคัญในการเกาะกลุ่มของอนุภาคคือตัวทำละลาย เนื่องจากอนุภาค

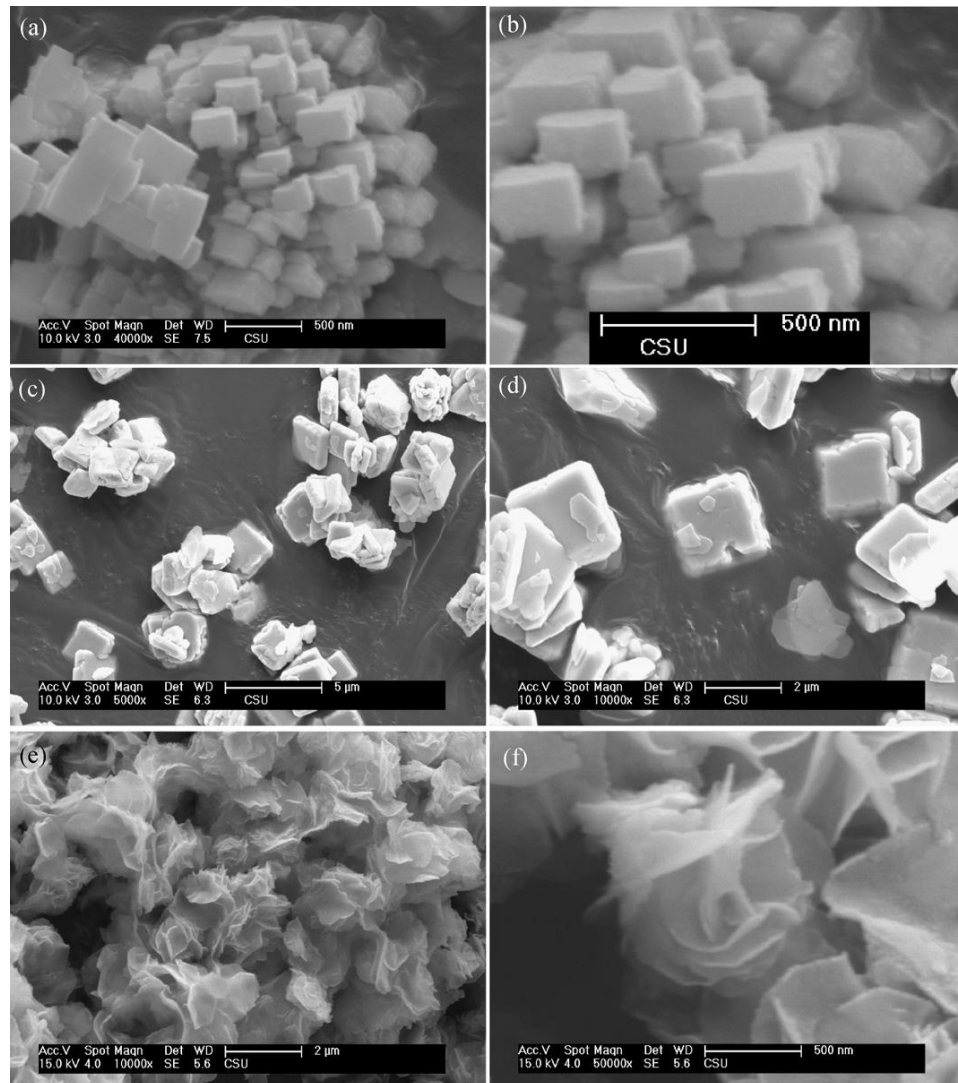
ขนาดเล็กเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่พันธะคาร์บอนของโครงสร้างของตัวทำละลาย ทำให้อนุภาคที่ได้เกาะกลุ่มและโตโดยมีลักษณะคล้ายผลมะกอกดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 รูปร่างอนุภาคบิสมัทวานาเดต ก)ใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ข)ไม่ใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล<sup>(62)</sup>

Haibin Li และคณะได้<sup>(63)</sup> ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ CTAB เหมเพลตกับค่าพีเอชที่แตกต่างกัน (พีเอช 7, 9 และ 11) จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 7 อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้าย ลูกบาศก์สี่เหลี่ยม ค่าพีเอช 9 รูปร่างอนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายแผ่น และที่ พีเอช 11 มีลักษณะคล้ายดอกไม้ ดังแสดงในรูป 2.18 และเมื่อนำทั้ง 3 ตัวอย่างไปทดสอบประสิทธิภาพการสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 11 แสดงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้สูงที่สุด โดยสามารถสลายได้ถึง 58 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 240 นาทีเนื่องจากอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 11 นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น ส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้พบว่าค่าพีเอชและตัวเติมเพลต CTAB มีบทบาทสำคัญต่อรูปร่างอนุภาค โดยมีหลักการที่สำคัญ คือ ในกระบวนการตกตะกอนประกอบไปด้วยกระบวนการเกิดของผลึก (nucleation) และการโตของอนุภาค (growth rate) CTAB เป็นวัสดุเติมเพลตชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ เพื่อลดการโตและการเกาะกลุ่มของอนุภาคโดยโมเลกุลของ CTAB จะถูกดูดซับบนหน้าระนาบของ nuclei บิสมัทวานาเดตมากกว่าสร้างเป็น micelles ในสารละลาย โดยในการดูดซับของ CTAB มีความสัมพันธ์อย่างมากกับสภาวะภายนอก ตัวอย่างเช่น ในสภาวะที่เป็นเบส สารละลายจะมี  $\text{OH}^-$  จำนวนมากในระบบ  $\text{OH}^-$  เหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อระนาบของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำให้หน้าระนาบนั้นมีประจุลบ และเกิดแรง electrostatic ล้อมรอบอนุภาค ต่อมา  $\text{CTA}^+$  จะถูกดูดซับบนหน้าผลึกนั้นและทำหน้าที่ capping agent เพื่อลดอัตราการโตของหน้าระนาบ ส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีอัตราการโตที่ลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเปลี่ยนสภาวะของสารละลายให้มีค่าพีเอชที่สูงขึ้น จำนวน  $\text{OH}^-$  ที่ถูกดูดซับบนหน้าระนาบของบิสมัทวานาเดตจะมีปริมาณน้อยลง ส่งผลให้อัตราการโตของอนุภาคเพิ่มสูงขึ้นด้วยเช่นกัน



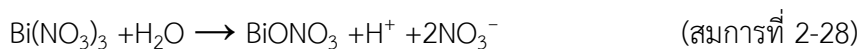


ภาพที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM ตัวอย่างบิสมัทวานาเดต พีเอช 7 (a และ b), พีเอช 9 (c และ d) และพีเอช 11 (e และ f)<sup>(63)</sup>.

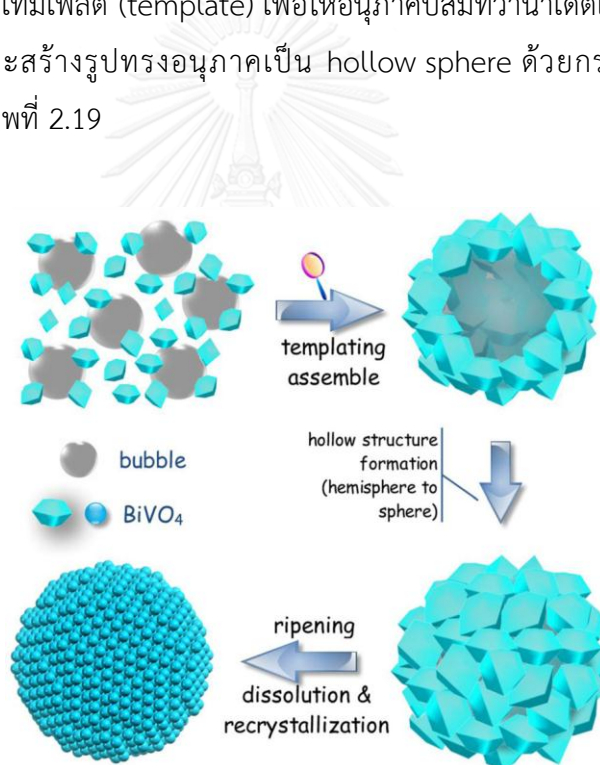
Jingxue Sun และคณะ<sup>(34)</sup> ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้สารช่วยกระจายตัวที่แตกต่างกัน เช่น ยูเรีย กรดซิตริก วิตามินซี และกรดโอเลอิก จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยค่าพีเอชต่ำ (พีเอช 1-3) แสดงการเกิดโครงสร้างเฟสโมนอคลิกและจะเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่หน้าระนาบ 040 ในขณะที่ค่าพีเอชสูงขึ้นตัวอย่างบิสมัทวานาเดตจะแสดงโครงสร้างเฟสเตตระโกนอล

ปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตโดยใช้ยูเรียเป็นสารช่วยกระจายตัวสามารถอธิบายด้วยสมการต่อไปนี้





ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยสารช่วยกระจายตัวยูเรียมีบทบาทที่สำคัญในกระบวนการสร้างอนุภาคที่มีรูปร่าง hollow sphere โดยยูเรียจะสลายตัวเมื่ออยู่ในสารละลายและให้ผลิตภัณฑ์เป็น ฟองก๊าซแอมโมเนีย และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยฟองก๊าซแอมโมเนียจะถูกใช้เป็นเทมเพลต (template) เพื่อให้อนุภาคบิสมัทวานาเดตเกิดการเกาะตัวและโตล้อมรอบฟองก๊าซ และสร้างรูปทรงอนุภาคเป็น hollow sphere ด้วยกระบวนการ Ostward ripening ดังแสดงในภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 กลไกการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต hollow sphere โดยใช้ยูเรียเป็นสารช่วยกระจายตัว<sup>(34)</sup>

สำหรับการใช้สารช่วยกระจายตัวที่แตกต่างกัน เช่น กรดซิตริก วิตามินซี และ กรดโอเลอิก พบว่า รูปร่างของอนุภาคของบิสมัทวานาเดตที่ใช้ กรดซิตริก และ วิตามินซี มีลักษณะคล้ายกันคือมีรูปร่างอนุภาคทรงกลม แต่มีขนาดแตกต่างกันโดยขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกรดซิตริก จะมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิตามินซี โดยมีขนาดเท่ากับ 10-20 ไมครอน

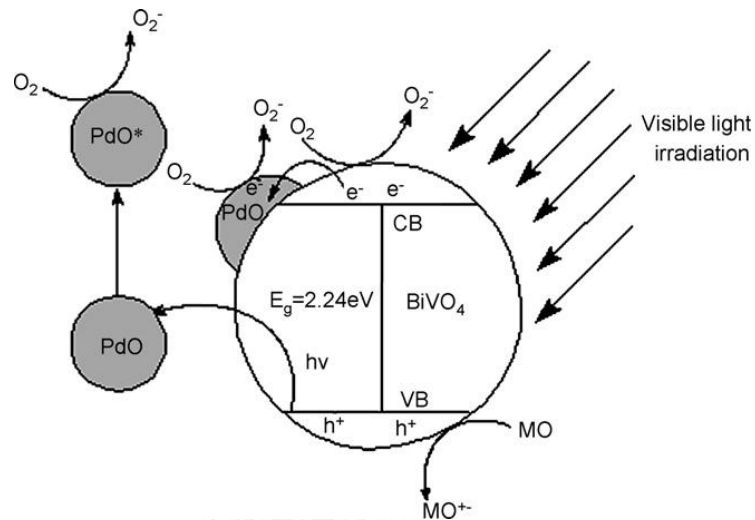
แตกต่างจากอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิตามินซีมีขนาดเท่ากับ 6-8 ไมครอน อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยสารช่วยกระจายตัวต่างๆ ไปทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พบว่าอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยสารช่วยกระจายตัวยูเรียแสดงประสิทธิภาพสูงสุดในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายในเวลา 50 นาที เนื่องจากอนุภาคที่เตรียมด้วยยูเรีย มีพื้นที่ผิวสูงถึง 10.55 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ ส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างสูงขึ้นตามไปด้วย และเมื่อนำตัวอย่างไปทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงคงที่ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเสถียรของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต

Lei Ge<sup>(5, 64)</sup> ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทวานาเดตที่มีการเจือโลหะพลาติเนียมบนผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต (Pd/BiVO<sub>4</sub>) ด้วยกระบวนการ impregnation จากการศึกษาพบว่า การเจือโลหะพลาติเนียมและเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผลให้ขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น และยังส่งผลต่อรูปร่างและโครงสร้างของอนุภาคบิสมัทวานาเดต สำหรับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ทำการเจือโลหะพลาติเนียมพบว่า ปริมาณของพลาติเนียมที่เติมลงไปนั้นส่งผลกระทบที่สำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากปริมาณโลหะที่เพิ่มสูงมากเกินไปก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคพลาติเนียมบนผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต และส่งเสริมการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ลดการประสิทธิภาพในการที่อิเล็กตรอนจะสามารถถูกกระตุ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงลดต่ำลงไปด้วย

หลักการในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ทำการเจือโลหะพลาติเนียมคือ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ เพื่อสร้าง oxidative species  $\cdot\text{OH}$  และ โฮล ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตมีอัตราการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่สูง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ลดลงไปด้วย แต่เมื่อทำการเจือโลหะพลาติเนียมลงในตัวอย่างบิสมัทวานาเดตพบว่าอนุภาคพลาติเนียม สามารถทำหน้าที่เป็นตัวรับและส่งอิเล็กตรอนบนผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยการเติมอนุภาคพลาติเนียมสามารถยับยั้งการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนได้อย่างดี นอกจากนี้พบว่าอิเล็กตรอนบนผิวของอนุภาคพลาติเนียมสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจนเพื่อสร้างซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล  $\text{O}_2^-$  และ ไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในภาพที่ 2.20 ทำให้ช่วยปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดตให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง คือ

1. ความสามารถในการดูดซับของสารละลายบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
2. ความสามารถในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดกลืนพลังงานที่ความยาวคลื่นแสงนั้น
3. ประสิทธิภาพในการถูกกระตุ้นและส่งของอิเล็กตรอนและโฮลในตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุบิสมัทวานาเดตที่ทำการเจือโลหะพลาเดียม ออกไซด์ภายใต้แสงที่ตามองเห็น<sup>(5)</sup>

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , AR grade, Aldrich Chem)
2. แอมโมเนียมเมทาวานาเดต ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , AR grade, Ajax Finechem)
3. เอทานอล (Ethanol absolute, AR grade, Merck)
4. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, AR grade, Lobachemie)
5. กลีเซอรอล (Glycerol, AR grade, Ajax Finechem)
6. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade, Ajax Finechem)
7. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28% AR grade, Merck)
8. กลูโคสโมโนไฮเดรต ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7$ , AR grade, Ajax Finechem)
9. แกมมาอะลูมินา ( $\gamma$ -alumina, AR grade, Wako)
10. กรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$  65%, AR grade, Orec)
11. โรดามีน บี (Rhodamine B, AR grade, Lobachemie)

#### 3.2 ขั้นตอนการวิจัย

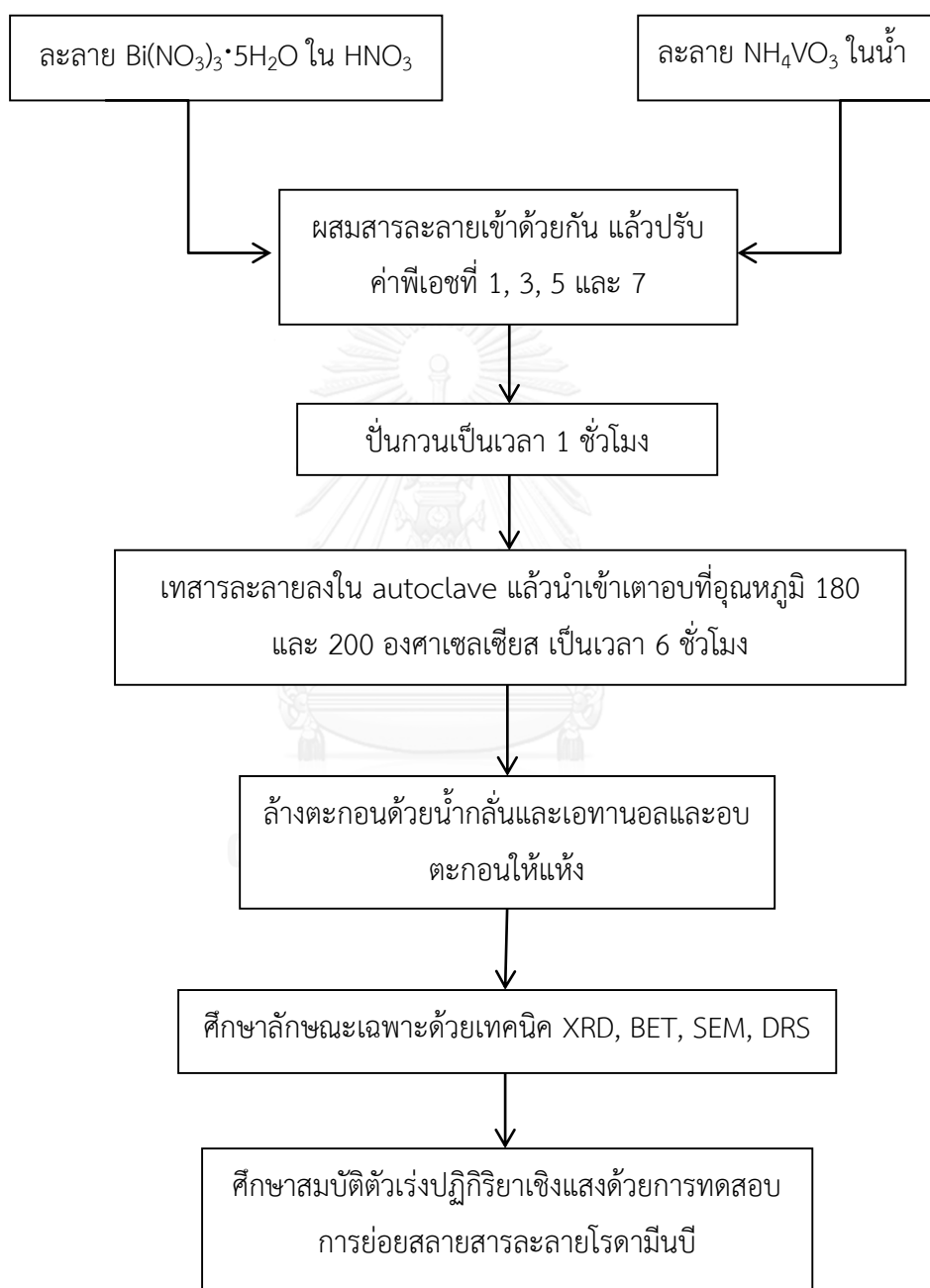
##### 3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

##### 3.2.1.1 ศึกษาผลของค่าพีเอชและอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

เตรียมสารละลาย A โดยการละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต 1.4552 กรัม ในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย B โดยการละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดต 0.3549 กรัม ในน้ำปริมาตร 30 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันแล้วปรับค่าพีเอชที่ได้ทำการศึกษาที่ 1, 3, 5 และ 7 โดยการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเทสารที่เตรียมได้ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทฟลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) สแตนเลสสตีล โดยปิดฝาให้สนิท แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำหม้อนึ่งอัดไอออกจากเตาอบ นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลด้วยการหมุนเหวี่ยง อบตะกอนให้แห้งภายใต้สูญญากาศที่

อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1

### การเตรียมตัวอย่างบิสมีทวานาเดต



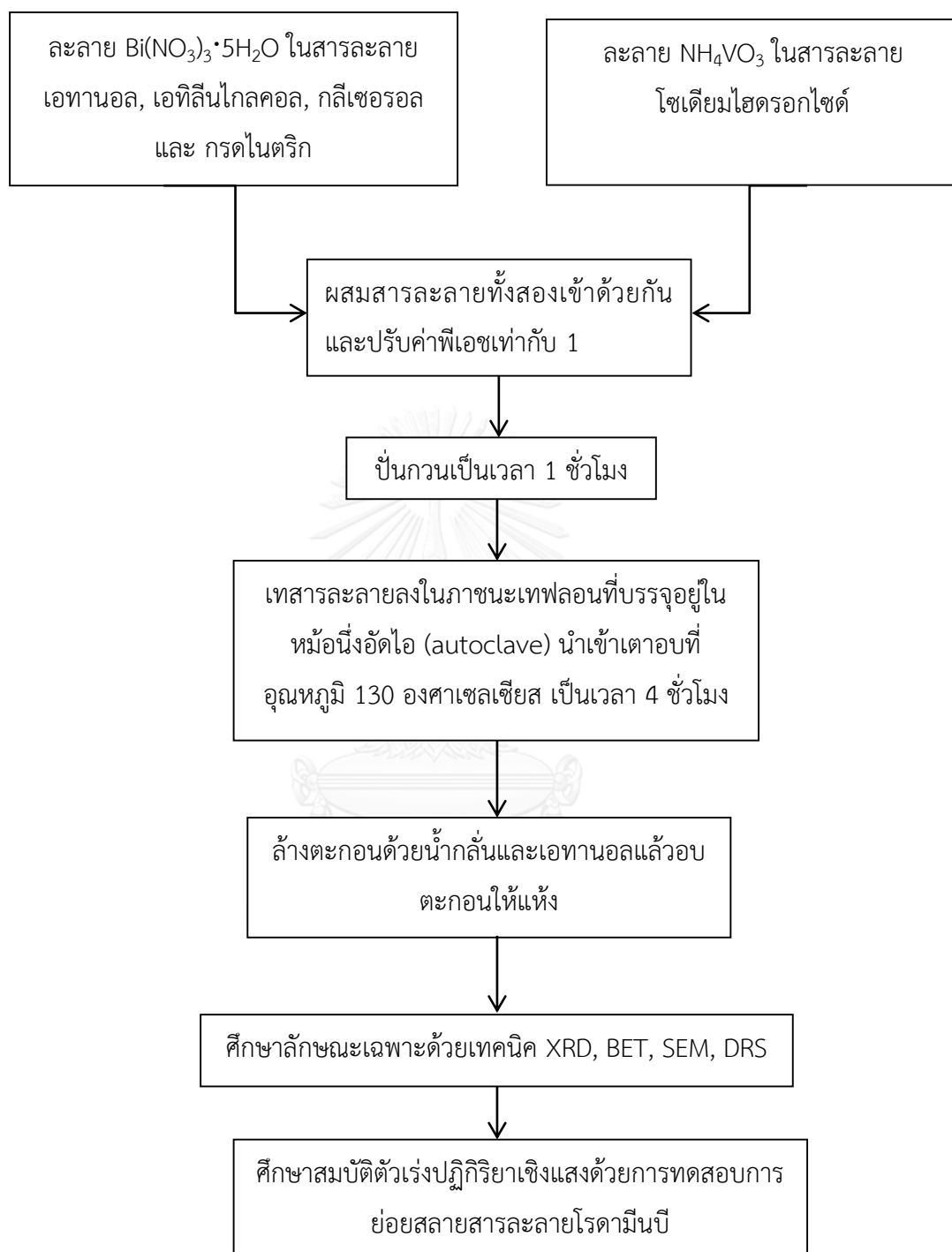
ภาพที่ 3.1 การเตรียมบิสมีทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

### 3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสม์ทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล

#### 3.2.2.1 ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสม์ทวานาเดต

เตรียมสารละลาย A โดยละลายบิสม์ไนเตรตเพนตะไฮเดรท 1.4552 กรัม ในสารละลายเอทานอล เอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอล ที่ได้ทำการศึกษา ปริมาตร 23 มิลลิลิตรและสารละลายกรดไนตริกปริมาตร 7 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย B โดยการละลายแอมโมเนียมเมทวานาเดต 0.3549 กรัม ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วปรับค่าพีเอชเท่ากับ 1 แล้วทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเทสารที่เตรียมได้ ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทฟลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) สแตนเลสสตีล โดยปิดฝาให้สนิท แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำหม้อนึ่งอัดไอออกจากเตาอบ นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลด้วยการหมุนเหวี่ยง อบตะกอนให้แห้งภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2

### การเตรียมตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 3.2 การเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล

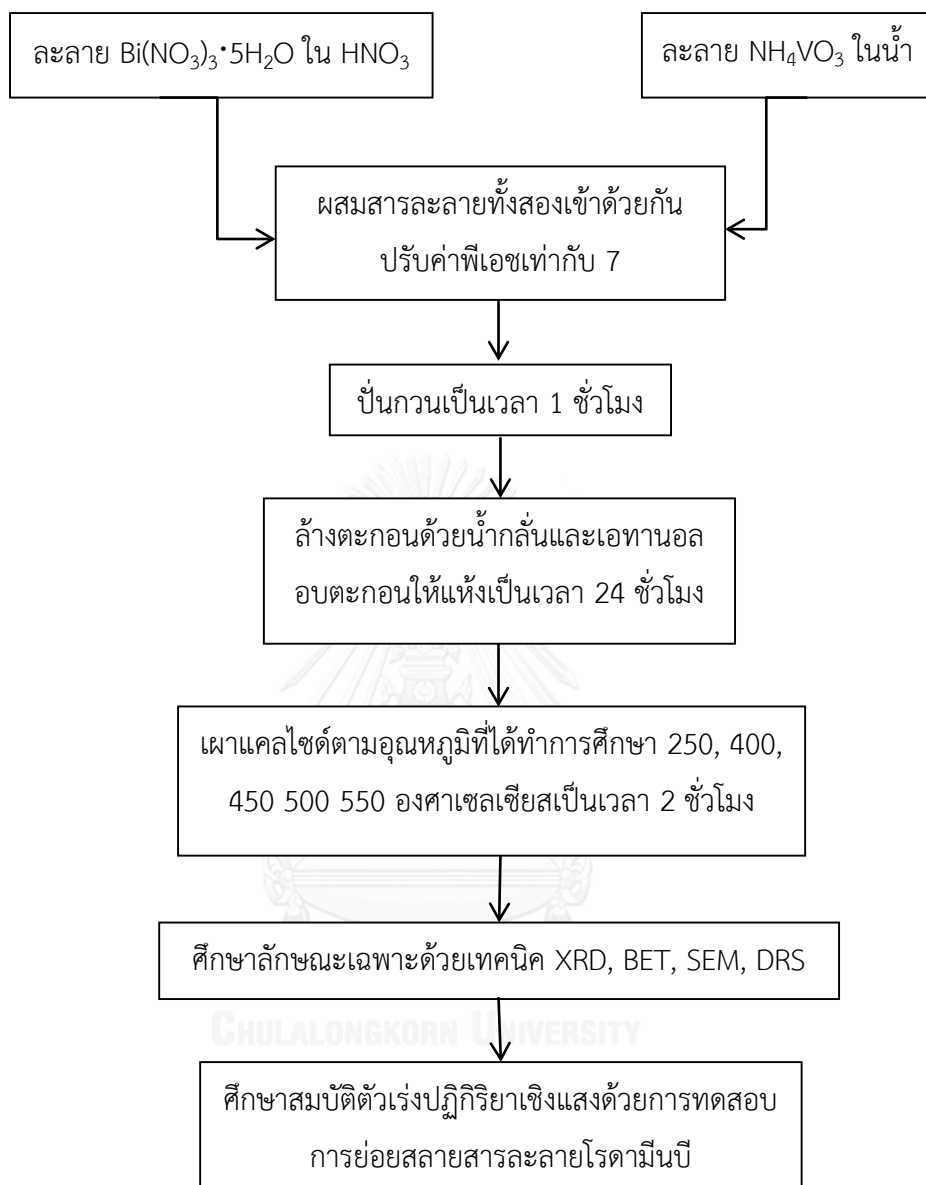
### 3.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเผาแคลไซด์

#### 3.2.3.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

เตรียมสารละลาย A โดยละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรท 0.485 กรัมในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย B โดยการละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดต 0.116 กรัมในน้ำ ปริมาตร 30 มิลลิลิตรจากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วปรับค่าพีเอชเท่ากับ 7 โดยการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลด้วยการหมุนเหวี่ยง อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซด์ตามอุณหภูมิที่ได้ทำการศึกษา 250 400 450 500 และ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.3



### การเตรียมตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



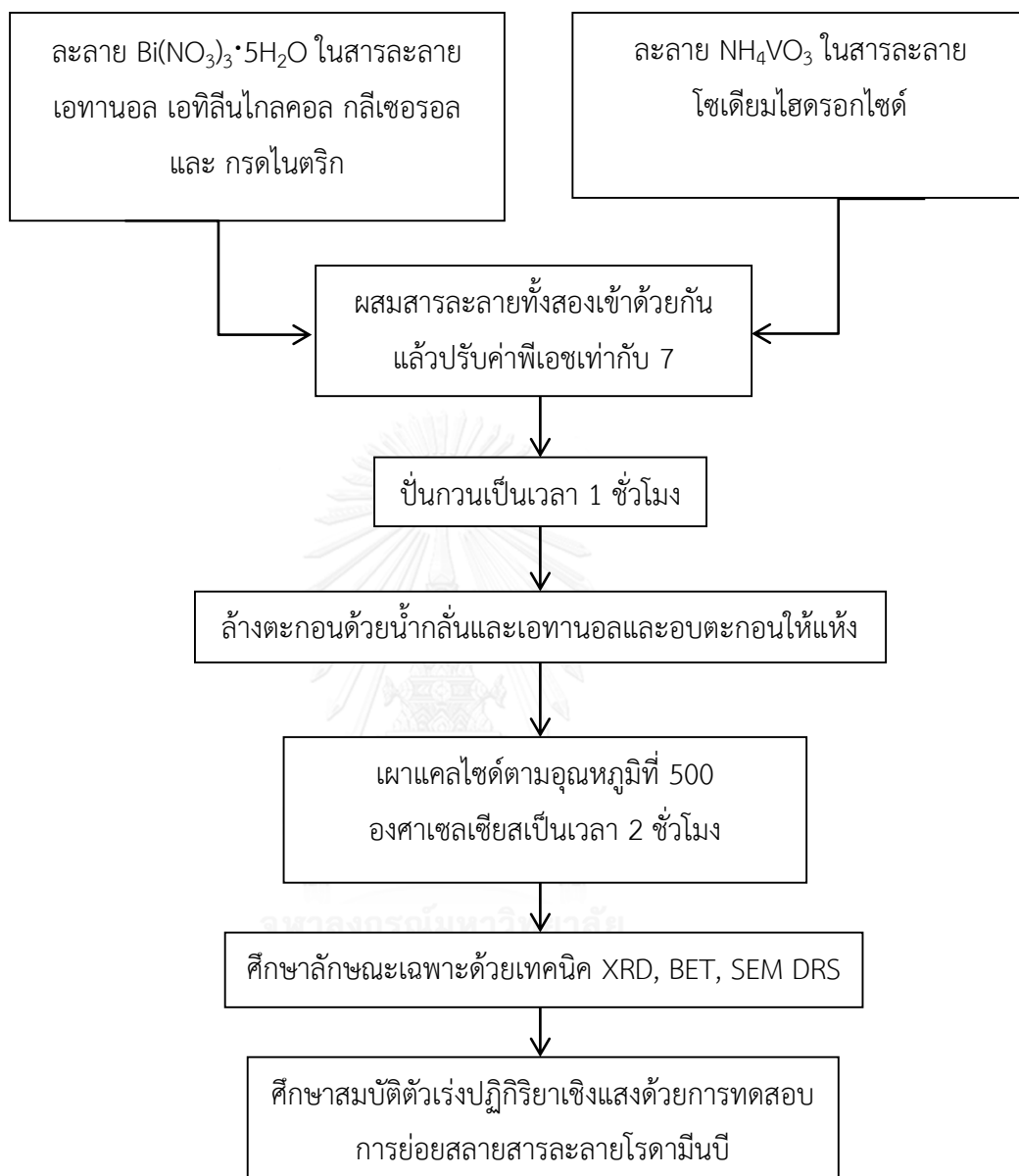
ภาพที่ 3.3 การเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนรวมและเผาแคลไซต์

### 3.2.3.2 ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

เตรียมสารละลาย A โดยละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต 0.485 กรัมในสารละลายเอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอลต่อน้ำ 2:1 กลีเซอรอล และกรดไนตริกปริมาตร 30 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย B โดยการละลายแอมโมเนียมเมทาวานาเดต 0.116 กรัม ในน้ำปริมาตร 30 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วปรับค่าพีเอชเท่ากับ 7 โดยปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลด้วยการหมุนเหวี่ยง อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.4



### การเตรียมตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



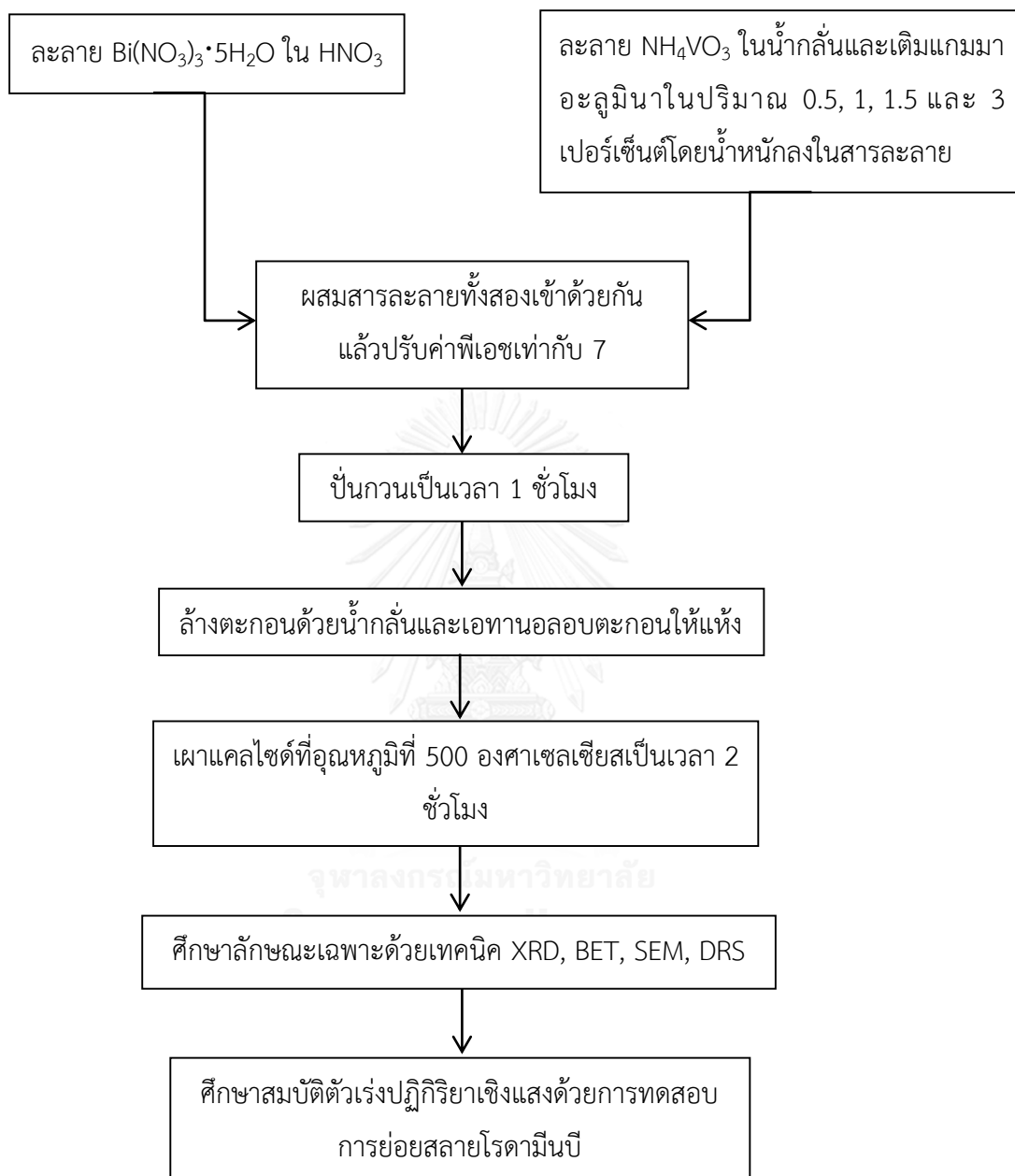
ภาพที่ 3.4 ศึกษาผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

### 3.2.3.3 ศึกษาผลของการเติมแกมมาอะลูมินาเพื่อเป็นวัสดุรองรับในกระบวนการสังเคราะห์ บิสมัทวานาเดต

เตรียมสารละลาย A โดยละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรท 0.485 กรัมในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย B โดยการละลายแอมโมเนียมเมทวานาเดต 0.116 กรัมในน้ำ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร และแกมมาอะลูมินาที่ได้ทำการศึกษา 0.5 1 1.5 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในสารละลาย B จากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วปรับค่าพีเอชเท่ากับ 7 โดยการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลด้วยการหมุนเหวี่ยงอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 แล้วจึงนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.5



### การเตรียมตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 3.5 ศึกษาผลของการเติมแกมมาอะลูมินาเพื่อเป็นวัสดุรองรับในกระบวนการสังเคราะห์ บิสมัทวานาเดต

### 3.3 วิเคราะห์ลักษณะและสมบัติเฉพาะของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้

#### 3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต

วิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD; Bruker D8 Advance) โดยมี Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  นาโนเมตร) เป็นแหล่งกำเนิดแสง X-ray ที่มีค่าความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ และ กระแสไฟฟ้า 25 มิลลิแอมแปร์ อัตราการวิเคราะห์เฟสเป็น 0.2 องศา/วินาที โดยใช้มุม  $2\theta$  จาก 5 ถึง 80 องศา แล้วทำการเปรียบเทียบพีคมาตรฐานกับการวัดมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard file) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ<sup>(65)</sup>

$$Dc = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{สมการที่ 3-1})$$

เมื่อ	Dc	คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย
	K	คือ ค่าคงที่ Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.89
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่น X-ray มีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร
	$\beta$	คือ ความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของพีค XRD (full width at half-maximum (FWHM) )
	$\theta$	คือมุมสะท้อน (diffraction angle)

#### 3.3.2 วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และสัณฐานวิทยา (Morphology)

วิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอนด้วยเครื่องมือ Scanning Electron Microscope (SEM รุ่น JSM-64 80LV, JEOL, Japan) และ Transmission electron microscope (TEM; JEOL JEM-2010) การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยเครื่องมือ Scanning Electron Microscope ทำโดยการตัดกระจกสไลด์ให้เป็นชิ้นเล็ก นำกระจกที่ได้ไปทำความสะอาดโดยการล้างด้วยอัลตราโซนิคในน้ำกลั่นและเอทานอล นำผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ใส่ลงในเอทานอลและอัลตราโซนิคจนตัวอย่างมีการกระจายตัวเป็นอย่างดี จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปหยดลงบนกระจกที่เตรียมไว้ ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปติดกับแท่นรองที่มีเทปคาร์บอนติดอยู่แล้วนำไปเคลือบผิวบางๆ ด้วยทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าและทำให้เห็นภาพโครงสร้างระดับจุลภาคชัดเจน และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 15 kV และถ่ายภาพที่กำลังขยาย

ต่างๆ ส่วนการทดสอบด้วยเครื่องมือ Transmission electron microscope จะเตรียมเหมือนกับวิธีที่กล่าวมาข้างต้น แต่จะหยดสารละลายลงบนกริด (grid) คอปเปอร์ (Copper) ที่ให้แห้งและเก็บในหม้อดูดความชื้นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน

### 3.3.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เทคนิค Brunauer Emmett Teller (BET; YUASA IONICS Co./NOVA-4200e) เพื่อวัดความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนที่ผิว โดยใช้ผงตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.15-0.2 กรัม (ขึ้นอยู่กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่าง โดยประมาณ) จากนั้นใส่ตัวอย่างลงในหลอดแก้ว และนำเข้าเครื่อง BET ในตำแหน่งที่เป็นสุญญากาศ (out gas) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมงโดยประมาณ จากนั้นย้ายหลอด BET ไปที่ตำแหน่งวิเคราะห์ ซึ่งจุ่มลงในไนโตรเจนเหลวเพื่อวัดความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนที่ผิว



ภาพที่ 3.6 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ

### 3.3.4 ขนาดและการกระจายของขนาดอนุภาค (particle size distribution)

วิเคราะห์ขนาดและการกระจายของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค laser light scattering (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) โดยนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้ 0.02 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำบีกเกอร์ใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic bath) เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวก่อนนำสารละลายไปทำการวิเคราะห์

### 3.3.5. วิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิว (Zeta potential)

วิเคราะห์ค่า zeta potential เพื่อศึกษาประจุที่ผิวของอนุภาคด้วยเครื่อง Zeta potential Analyzer (ZetaPALS, Brookhaven Instrument) เพื่อหาค่าประจุที่ผิวของอนุภาค โดยเตรียมสารแขวนลอยจากตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 0.002 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตรแล้วนำไปอัลตราโซนิกเพื่อให้สารกระจายตัวเป็นอย่างดีจากนั้นปรับค่าพีเอชโดยใช้ตัวปรับความเป็นกรดด้วย  $\text{HNO}_3$  และตัวปรับความเป็นเบสด้วย  $\text{NaOH}$

### 3.3.6 วิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; $E_g$ )

การวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างถูกวัดด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer (รุ่น JASCO Co./V-670) โหมด diffuse reflectance spectra ในช่วง 200-900 นาโนเมตรโดยใช้แบเรียมซัลเฟตเป็นตัววัดมาตรฐาน สำหรับการเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการใส่ตัวอย่างลงในแบบ จากนั้นนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ โดยนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จากโหมด diffuse reflectance spectra ที่ได้ไปคำนวณเป็นค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยคำนวณจากการพล็อตกราฟของสมการ Tauc Davis และ Mott gave แสดงดังสมการที่ 3-2

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad \text{สมการที่ 3-2}$$

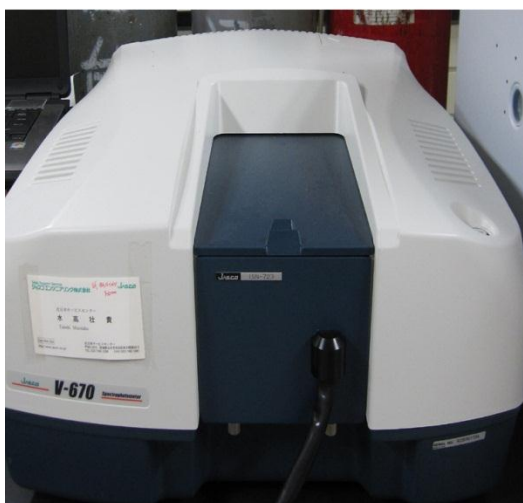
เมื่อ	$\alpha$	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ
	H	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = $6.625 \times 10^{-34}$ จูล-วินาที
	$\nu$	คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ วินาที <sup>-1</sup> )
	$E_g$	คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน



A คือ ค่าคงที่ตามสัดส่วน

n คือ เลขชี้กำลังทรานซิชัน =  $1/2$  (การทรานซิชันแบบยินยอม)

สำหรับค่า n จะขึ้นอยู่กับลักษณะของการทรานซิชัน (transition) ในสารกึ่งตัวนำ โดยทั่วไปถ้าเป็นการทรานซิชันแบบแนวตรง (direct transition) n จะมีค่าเท่ากับ 1 แต่สำหรับการทรานซิชันแบบไม่ใช่แนวตรง (indirect transition) n จะมีค่าเท่ากับ 4 โดยตัวอย่าง บิสมัทวานาเดต ค่าของ n จะมีค่าเท่ากับ 1<sup>(66)</sup>



ภาพที่ 3.7 เครื่อง UV-VIS spectrophotometer

### 3.3.7 สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

ศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยการทดสอบการสลายสารละลายโรดามีนบี (RhB) ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (แสงขาว) ด้วยเครื่องกำเนิดแสง solar simulator (ASAHI spectra HAL-302, 300W Xenon arc lamp) ซึ่งมีความยาวคลื่นแสงอยู่ในช่วง 300-1000 นาโนเมตร โดยในการวัดประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นจะมีแผ่นกรอง (cut off filter) ตัดความยาวคลื่นแสงที่ต่ำกว่า 420 นาโนเมตร วางคั่นระหว่างหลอดที่ให้แสง (Xenon) และตัวทำปฏิกิริยาเพื่อให้แสงที่ใช้ทดสอบเป็นแสงที่อยู่ในช่วงแสงที่ตามองเห็น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้หลอด LED สีต่างๆ เช่น สีน้ำเงินความยาวคลื่น 445 นาโนเมตร สีเขียวความยาวคลื่น 530 นาโนเมตร และสีแดงความยาวคลื่น 627 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 3.8 (ก) และวัดค่าการดูดกลืน

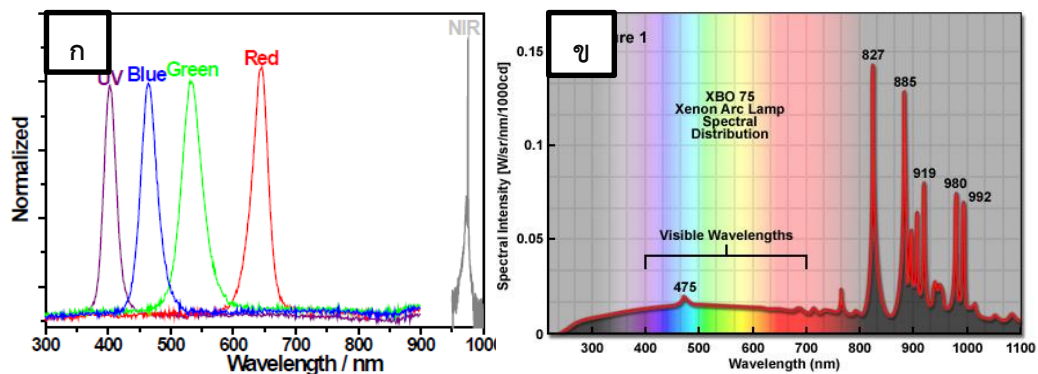
แสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) ซึ่งมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

นำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้มา 0.2 กรัมใส่ในสารละลายโรดามีนบี ความเข้มข้น 0.01 มิลลิโมลลาร์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ผสมกันโดยทำการกวนอย่างต่อเนื่อง ในที่มีดด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเซนตริฟิวก์ (centrifuge) ความเร็วรอบ 6000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 นาที เพื่อแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใสไปวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 556 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่นภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น (400 ถึง 700 นาโนเมตร) ทำซ้ำจนผงตัวอย่างเกิดการอิ่มตัวของสารละลายโรดามีนบี จากนั้นนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในสารละลายโรดามีนบีไปทำการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก แล้วฉายแสงภายใต้หลอดซีนอลที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 300-1000 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 3.8 (ข) โดยปรับระยะห่างระหว่างหลอดกับตัวอย่างประมาณ 35 เซนติเมตร และวางแผ่นกรองบนปีกเกอร์ของตัวทำปฏิกิริยาเพื่อตัดช่วงแสงที่ต่ำกว่าแสงที่ตามองเห็น หลังจากนั้นวัดความเข้มแสงให้อยู่ในช่วง 1-2 mW/cm<sup>2</sup> โดยเก็บตัวอย่างทุก 30 นาที โดยการนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเซนตริฟิวก์ 10 นาที ทำซ้ำเป็นเวลา 150 นาที โดยแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใสไปวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสง

สำหรับการวัดการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้หลอด LED นั้นทดสอบด้วยวิธีการเดียวกันกับการทดสอบด้วยหลอด xenon แต่ระยะเวลาในการฉายแสงอยู่ที่ประมาณ 4 ชั่วโมงรวมถึงตัวของหลอด LED จะถูกจัดในตำแหน่งที่แตกต่างกันเพื่อให้ความเข้มของแสงนั้นมีความใกล้เคียงกัน ดังแสดงค่าในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของหลอด LED ในการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง<sup>(67, 68)</sup>

Light Source	Light Wavelength (nm)	Distance to the sample (cm)	Wattage (W)	Light intensity at the sample surface ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
Red LED	627	45	2.5	89.0
Green LED	530	5	2.5	88.3
Blue LED	445	40	2.5	88.2



ภาพที่ 3.8 (ก) ความยาวคลื่นแสงของหลอด LED สีต่างๆ<sup>(68)</sup>, (ข) ความยาวคลื่นแสงของหลอดซีนอล<sup>(69)</sup>

จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาต่างๆที่วัดได้ ไปคำนวณหาประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบีซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3 ที่ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปก็คือค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปนั่นเอง

$$\text{Photodegradation efficiency, \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 3-3})$$

- เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโรดามีนบี (มิลลิโมลาร์)  
 $C_t$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีที่เวลาใดๆ (มิลลิโมลาร์)  
 $A_0$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้นของสารละลายโรดามีนบี  
 $A_t$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่เวลาใดๆ  
 $i$  คือ เวลาที่ใช้ในการฉายแสง (นาที่)

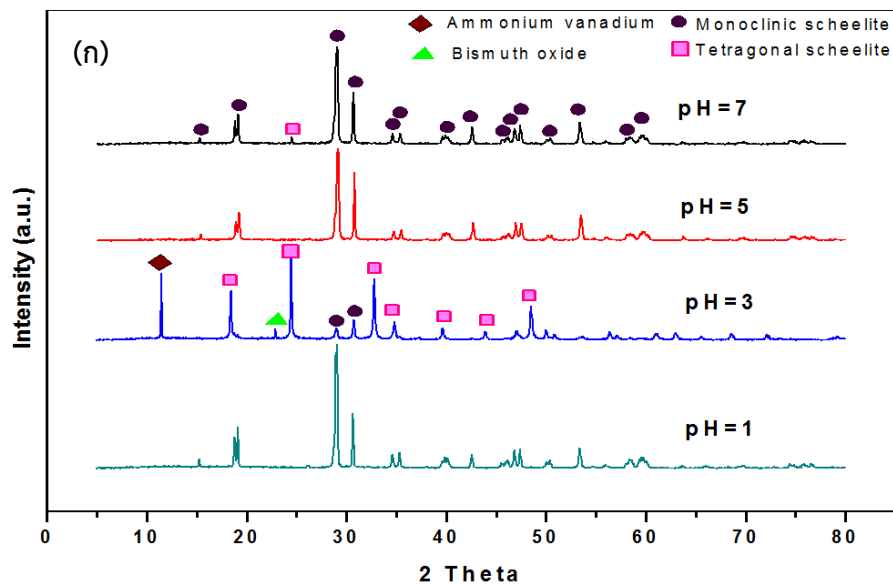
## บทที่ 4 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล กระบวนการโซลโวลเทอร์มัล และ กระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ ซึ่งในแต่ละกระบวนการได้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่ส่งผลต่อสมบัติของสารที่เตรียมได้ดังนี้ ผลของค่าพีเอชและอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ผลของตัวทำละลายในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มัล ผลของอุณหภูมิ ผลของตัวทำละลาย และผลของการเติมแกมมาอะลูมินา ในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเผาแคลไซด์ ส่วนสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ศึกษาด้วยการย่อยสลายสารละลายสี้อมอินทรีย์โรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลแสดงรายละเอียดดังหัวข้อต่อไปนี้

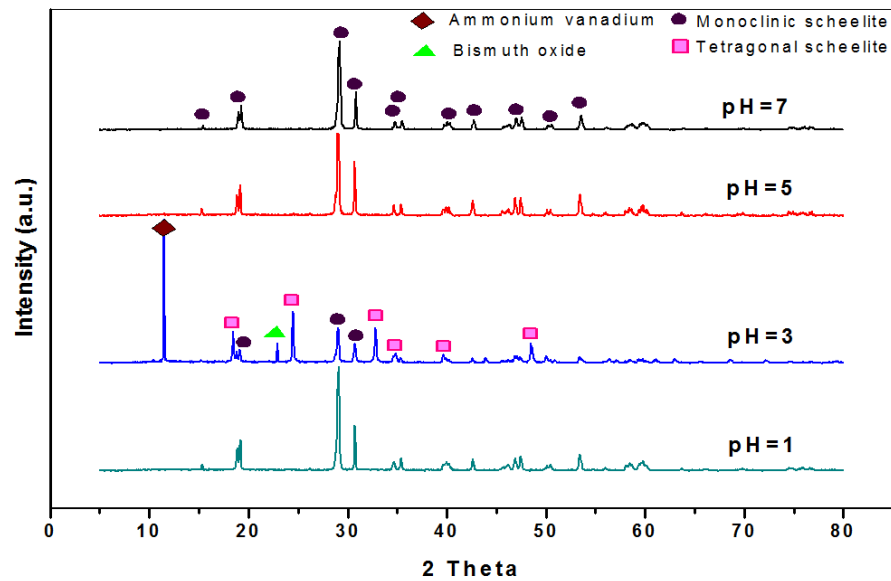
### 4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

#### 4.1.1 ผลของค่าพีเอชและอุณหภูมิในกระบวนการสังเคราะห์

##### 4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก



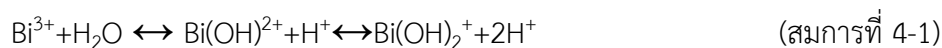
ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่พีเอชต่างๆ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.2 กราฟ XRD ของบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ค่าพีเอช  
ต่างๆ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของตัวอย่างบิสมีทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและที่ค่าพีเอชแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.1 พบว่าตัวอย่างบิสมีทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 1 และ 5 ประกอบไปด้วยโครงสร้างเฟสโมโนคลินิก ( $\text{BiVO}_4$ , Monoclinic: JCPDS 00-014-0688) เพียงเฟสเดียว แต่ที่ค่าพีเอช 3 พบเฟสของ บิสมีทออกไซด์ และ แอมโมเนียมวานาเดตร่วมกับบิสมีทวานาเดตที่มีโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลและโมโนคลินิกปริมาณเล็กน้อย และที่ค่าพีเอช 7 นั้นเกิดบิสมีทวานาเดตที่มีองค์ประกอบของเฟสโมโนคลินิกเป็นเฟสหลักร่วมกับเตตระโกนอล ( $\text{BiVO}_4$ , Tetragonal: JCPDS 00-048-0744) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์บิสมีทวานาเดตเป็น 200 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบว่าที่ค่าพีเอช 1 5 และ 7 นั้นสามารถเกิดบิสมีทวานาเดตโครงสร้างเฟสแบบโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียวได้ และมีเพียงที่ค่าพีเอช 3 เท่านั้นที่ยังคงเกิดองค์ประกอบเฟสอื่นๆ ได้แก่ บิสมีทออกไซด์ แอมโมเนียมวานาเดต และ เตตระโกนอลร่วมด้วย ซึ่งเมื่อคำนวณขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมีทวานาเดตด้วยสมการ Scherer พบว่าตัวอย่างบิสมีทวานาเดต โครงสร้างเฟสโมโนคลินิกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 1 และ 5 มีขนาดผลึกเท่ากับ 87.21 และ 69.70 นาโนเมตรตามลำดับ สำหรับบิสมีทวานาเดตโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 1 5 และ 7 มีขนาดผลึกเท่ากับ 86.14 75.83 และ 80.23 นาโนเมตรตามลำดับ จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าที่ค่าพีเอชต่ำ (พีเอชประมาณ 1) สามารถเตรียมตัวอย่างบิสมีทวานาเดตโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่มีความเป็นผลึกสูง โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำได้นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 200 องศาเซลเซียสจะสามารถช่วยส่งเสริมในการ

เกิดโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกได้ที่ค่าพีเอชสูงขึ้น (ประมาณ 7) สำหรับกลไกการเกิดโครงสร้างเฟสและผลกระทบของค่าพีเอชในการเกิดโครงสร้างเฟสของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดต สามารถอธิบายได้ตามสมการที่ 4-1-4-3<sup>(60)</sup>



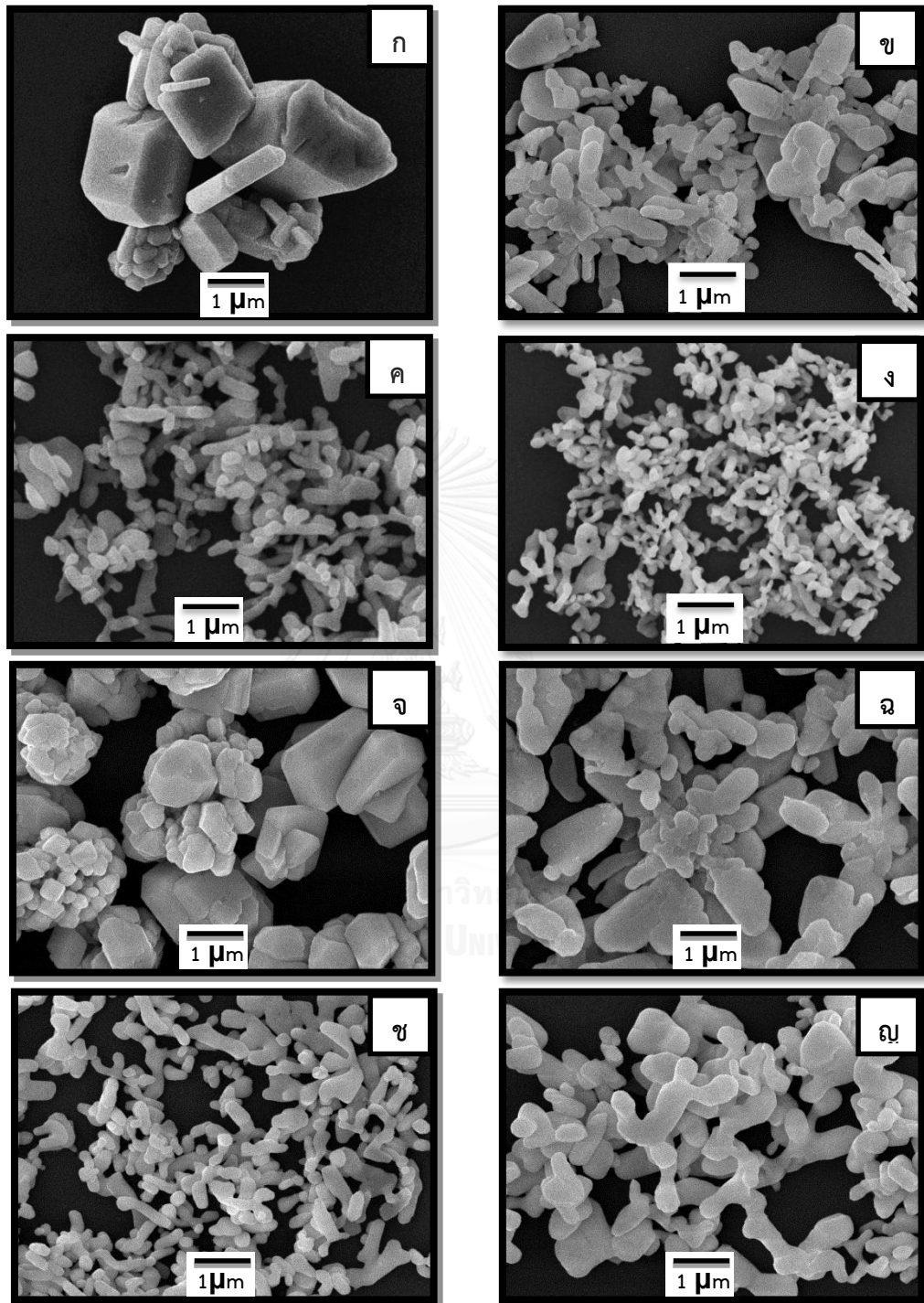
โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา<sup>(60)</sup> ได้มีการศึกษาและอธิบายถึงผลของค่าพีเอชต่อการเกิดเฟสของบิส്മัทวานาเดตซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในงานวิจัยดังนี้ เมื่อละลายสารตั้งต้นบิสมีท์ไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว (hydrolysis) ซึ่งในสภาวะที่สารตั้งต้นบิสมีท์ไนเตรตเพนตะไฮเดรตถูก hydrolysis นั้นส่งผลให้เกิด  $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$  และ ไฮโดรเจนไอออนเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการที่ 4-1 ซึ่ง  $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$  จะสามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{NO}_3^-$  และตกตะกอนเป็น  $\text{BiONO}_3$  ดังสมการที่ 4-2 และเมื่อ  $\text{BiONO}_3$  ตกตะกอนร่วมกับ  $\text{VO}_3^-$  ที่มาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมเมทาวานาเดต ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) นั้นส่งผลให้เกิดการสร้างอนุภาคบิส്മัทวานาเดต ( $\text{BiVO}_4$ ) แสดงดังสมการที่ 4-3 โดยโครงสร้างเฟสเริ่มต้นของอนุภาคบิส്മัทวานาเดตจะอยู่ในรูปของโมโนคลินิกเนื่องจากมีความเสถียรทางโครงสร้างมากกว่าโครงสร้างอื่นๆ อย่างไรก็ตามเมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงขึ้นจากการตกตะกอนโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ส่งผลให้ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนในระบบมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น และปริมาณของไฮโดรเจนไอออนลดลง ซึ่งการที่ไฮดรอกไซด์ไอออนมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นนั้น ส่งผลที่สำคัญต่อปฏิกิริยาของการเกิดอนุภาคบิส്മัทวานาเดต โดยพบว่าเมื่อปริมาณของไฮดรอกไซด์ไอออนเพิ่มขึ้นจะเกิดการส่งเสริมหรือเหนี่ยวนำให้ปฏิกิริยาเกิดไปทางขวาทำให้เกิดการตกตะกอนของ  $\text{BiONO}_3$  ในปริมาณมาก และทำให้เกิดการตกตะกอนของอนุภาคบิส്മัทวานาเดตในปริมาณที่มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้การที่ไฮดรอกไซด์ไอออนมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นนั้นยังส่งผลกระทบต่อโครงสร้างเฟสบิส്മัทวานาเดต โดยที่ค่าพีเอชระหว่าง 0.70-2.55 อนุภาคบิส്മัทวานาเดตที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปแบบโครงสร้างเฟสเตตระโกนอล เนื่องจากมีความเสถียรทางระบบหรือสมดุลมากกว่าโครงสร้างอื่น ต่อมาเมื่อค่าพีเอชในการตกตะกอนเพิ่มสูงขึ้น (มากกว่า 4.26) ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนที่เพิ่มสูงขึ้นตามจะเหนี่ยวนำให้อนุภาคเกิดการสลายตัว (dissolution) ตกผลึกซ้ำ (recrystallization) และเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเฟส (phase transition) จากเตตระโกนอลเป็นโมโนคลินิก เพื่อสร้างโครงสร้างที่มีความเสถียร และมีความบริสุทธิ์มากขึ้นกว่าเดิมเนื่องจากข้อบกพร่อง (deflects) ต่างๆในโครงสร้าง จะมีปริมาณน้อยลง และมีการปรับขนาดรูปร่าง

ของอนุภาคให้สามารถรับความเค้นที่เกิดจากระบบได้มากยิ่งขึ้น ทำให้โครงสร้างเฟสที่ค่าพีเอชมากกว่า 4 แสดงโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกทั้งหมด

โดยในตอนแรกของการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) โครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่ได้จะมีความเป็นผลึกที่ต่ำและความเป็นผลึกจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งถึงจุดสมดุลของอัตราการเกิดและโตของอนุภาค ซึ่งหลังจากจุดสมดุลของกระบวนการนี้ อนุภาคจะมีอัตราการโตแบบคงที่และเริ่มมีความเป็นผลึกที่สูงอีกครั้ง<sup>(60)</sup> ดังแสดงในภาพที่ 2.14



#### 4.1.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและพีเอชที่แตกต่างกัน (ก) พีเอช1/180 องศาเซลเซียส, (ข) พีเอช3/180 องศาเซลเซียส, (ค) พีเอช5/180



องศาเซลเซียส, (ง) พีเอช7/180 องศาเซลเซียส, (จ) พีเอช1/200 องศาเซลเซียส, (ฉ) พีเอช 3/200 องศาเซลเซียส, (ช) พีเอช5/200 องศาเซลเซียส และ (ญ) พีเอช7/200 องศาเซลเซียส

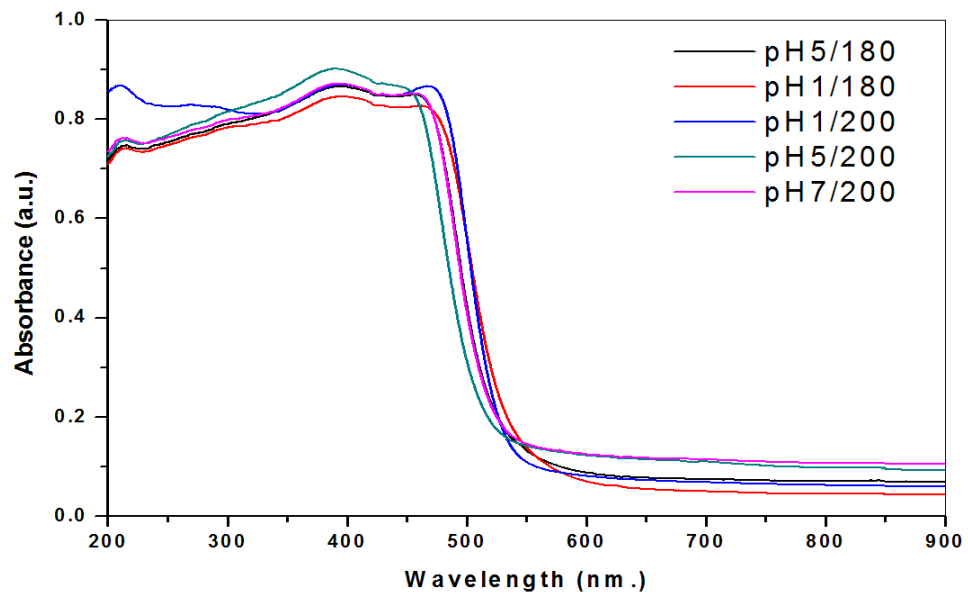
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิและค่าพีเอช ต่างๆ

สถานะในการเตรียม	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
(ก) พีเอช 1 – 180 องศาเซลเซียส	5.26
(ข) พีเอช 5 – 180 องศาเซลเซียส	6.07
(ค) พีเอช 1 – 200 องศาเซลเซียส	4.51
(จ) พีเอช 5 – 200 องศาเซลเซียส	5.23
(ฉ) พีเอช 7 – 200 องศาเซลเซียส	6.34

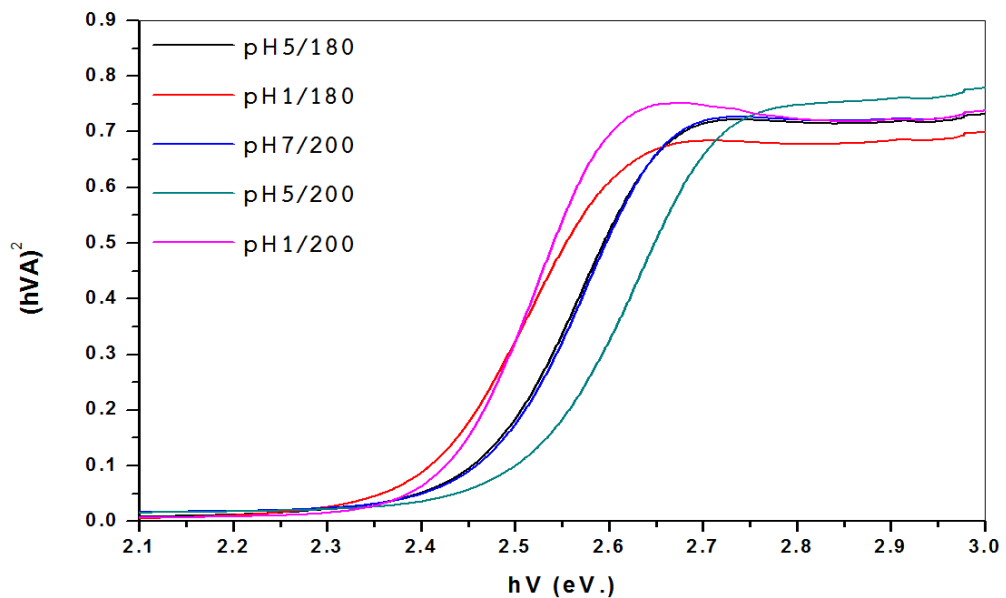
จากการนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิและค่าพีเอชแตกต่างกันไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 15,000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายรูปทรงแปดเหลี่ยมขนาดต่างๆ เกาะกลุ่มกัน ดังแสดงในรูป 4.3 (ก) และ 4.3 (จ) ซึ่งตัวอย่างที่ค่าพีเอช 1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสมีขนาดใหญ่กว่าที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ โดยมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดเท่ากับ 4.51 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับลักษณะรูปร่างอนุภาคตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 3 พบว่ารูปร่างอนุภาคเปลี่ยนจากทรงแปดเหลี่ยมเป็นรูปร่างที่มีลักษณะทรงรี และมีรูปร่างไม่แน่นอน ดังแสดงในภาพ 4.3 (ข) และ 4.3(ฉ) สำหรับลักษณะตัวอย่างที่พีเอช 5 พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายกับกิ่งของต้นไม้ขนาดเล็ก (irregular dendritic-like)<sup>(60)</sup> ดังแสดงในภาพ 4.3 (ค) และ 4.3 (ช) เนื่องจากกระบวนการตกผลึกของสารที่ยังไม่เข้าสู่จุดสมดุล ทำให้ผลึกและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง สอดคล้องกับค่าขนาดผลึกที่คำนวณด้วยสมการ Scherer พบว่าขนาดผลึกของตัวอย่างพีเอช 5 ที่มีขนาดเล็ก และสำหรับตัวอย่างพีเอช 7 ลักษณะอนุภาคที่สังเคราะห์ได้คล้ายอนุภาคที่ค่าพีเอช 5 โดยรูปร่างที่ได้ไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.3 (ง) และ 4.3 (ญ)

เนื่องจากโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกเป็นเฟสที่แสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูงกว่าโครงสร้างเฟสเตตระโกนอล (ผลการศึกษาค้นคว้าแสดงดังภาคผนวก ข) ดังนั้นจึงเลือกตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกไปทำการวิเคราะห์สมบัติต่อไป

#### 4.1.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.4 UV-Vis absorption spectra ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่ค่าพีเอชต่างๆ



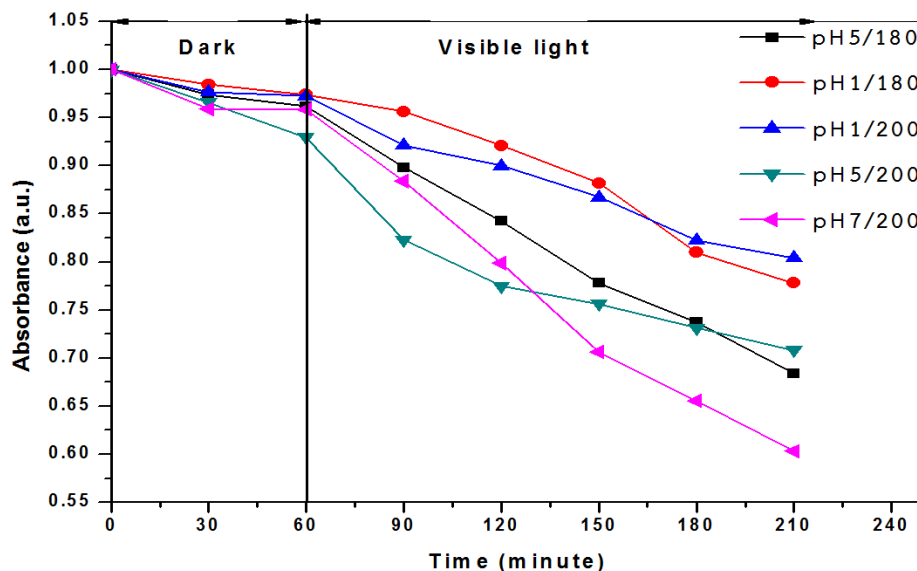
ภาพที่ 4.5 กราฟพล็อตระหว่าง  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ

ตารางที่ 4.2 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ

สภาวะในการเตรียม	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ ตอบสนอง (นาโนเมตร)
(ก) พีเอช 1 - 180 องศาเซลเซียส	2.45	$\leq 506$
(ข) พีเอช 5 - 180 องศาเซลเซียส	2.40	$\leq 516$
(ค) พีเอช 1 - 200 องศาเซลเซียส	2.40	$\leq 516$
(ง) พีเอช 5 - 200 องศาเซลเซียส	2.48	$\leq 500$
(จ) พีเอช 7 - 200 องศาเซลเซียส	2.44	$\leq 508$

จากการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis diffuse reflectance spectra ที่ช่วงความยาวคลื่นยูวีถึงคลื่นอินฟราเรด (200-900 นาโนเมตร) โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียสและค่าพีเอชที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.4 จากกราฟแสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและค่าพีเอชที่แตกต่างสามารถดูดกลืนแสงได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีจนถึงช่วงแสงที่ตามองเห็น (แสงขาว) โดยสามารถดูดกลืนแสงตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 550 นาโนเมตร สำหรับการคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างจากการลากเส้นตรงสัมผัสกับกราฟที่พล็อตระหว่างค่า  $(h\nu_A)^2$  และ  $(h\nu_V)$  ดังแสดงในภาพที่ 4.5 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 2.40-2.48 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถตอบสนองต่อแสงได้ที่ความยาวคลื่นในช่วง 400- 516 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าตัวอย่างของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลด้วยค่าพีเอชที่แตกต่างกัน (พีเอช 1 5 และ 7) สามารถตอบสนองภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น

#### 4.1.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในการสลายสารละลายโรดามีนบี ภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น



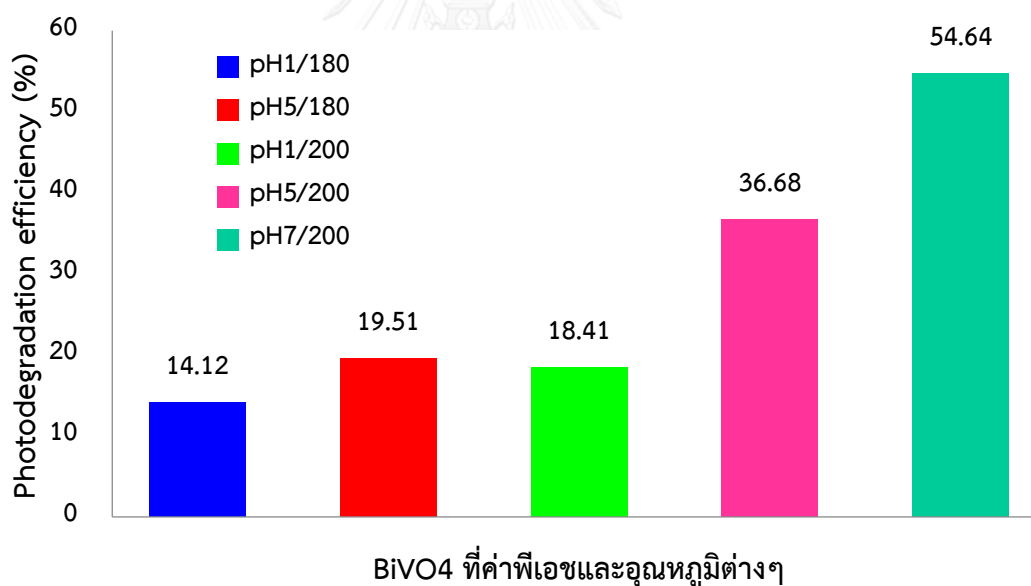
ภาพที่ 4.6 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยค่าพีเอชและอุณหภูมิที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล)

ตารางที่ 4.3 ค่าประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีที่ 150 นาทีของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น

สภาวะในการเตรียม	ประสิทธิภาพการสลายสารโรดามีนบีที่ 150 นาที (%)
พีเอช 1 (180 องศาเซลเซียส)	20.97
พีเอช 5 (180 องศาเซลเซียส)	29.76
พีเอช 1 (200 องศาเซลเซียส)	17.77
พีเอช 5 (200 องศาเซลเซียส)	24.81
พีเอช 7 (200 องศาเซลเซียส)	38.04

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ ด้วยการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น (>400 นาโนเมตร) ดังแสดงในภาพที่ 4.6 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าพีเอช 7 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยสามารถย่อยสลายได้ถึง 38.04 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 150 นาที รองลงมาคือตัวอย่าง

บิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส พีเอช 5 สามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้ถึง 29.76 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากทั้ง 2 ตัวอย่างนี้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเชิงแสงสูงโดยมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 6.34 และ 6.07 ตารางเมตรต่อกรัมทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าตัวอย่างอื่นๆ ตลอดจนความเป็นผลึกสูง ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการช่วยส่งเสริมการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง อย่างไรก็ตามพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตพีเอช 1 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 และ 200 องศาเซลเซียส แสดงการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยสามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้เพียง 20.97 และ 17.77 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับเนื่องจากตัวอย่างบิสมัทวานาเดตพีเอช 1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 5.26 และ 5.23 ตารางเมตรต่อกรัม ส่งผลให้ตัวอย่างมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงน้อยไปด้วยเช่นกัน จากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าค่าพีเอชและอุณหภูมิที่เหมาะสมในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุบิสมัทวานาเดตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล คือค่าพีเอช 7 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งปัจจัยที่สำคัญสามารถส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุบิสมัทวานาเดตคือ โครงสร้างเฟส แถบช่องว่างพลังงาน ความเป็นผลึก และพื้นที่ผิวของอนุภาค<sup>(70)</sup>



ภาพที่ 4.7 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ ภายใต้หลอด LED สีน้ำเงิน ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ )

จากนั้นเมื่อนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและค่าพีเอชต่างๆ มาศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้หลอด LED สีน้ำเงินความยาวคลื่น 445 นาโนเมตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.7 จากผลการทดลองที่ได้พบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของตัวอย่าง

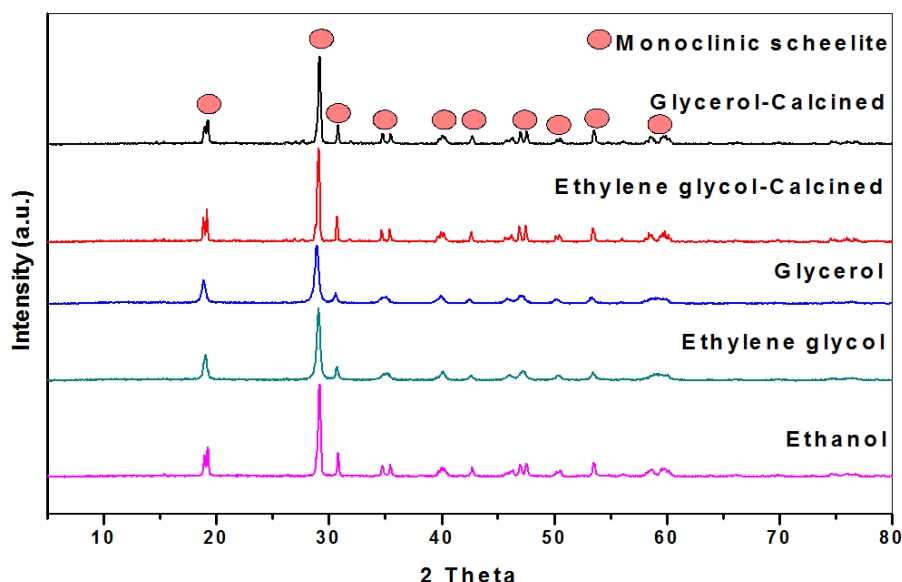
บิสมัทวานาเดต สอดคล้องกับผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้หลอดซีนอล โดยตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสพีเอช 7 แสดงประสิทธิภาพในการสลายได้ สูงที่สุด โดยสลายได้สูงถึง 56.64 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 4 ชั่วโมง รองลงมาคือตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอช 5 อุณหภูมิ 200 และ 180 องศาเซลเซียสตามลำดับ ดังนั้นจากข้อมูล สามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอนมีอิทธิพลกับ โครงสร้างเฟส รูปร่าง และขนาดของอนุภาค โดยค่าพีเอชและอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ กระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคือค่าพีเอชเท่ากับ 7 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



## 4.2 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิส്മัทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล

### 4.2.1 ผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์

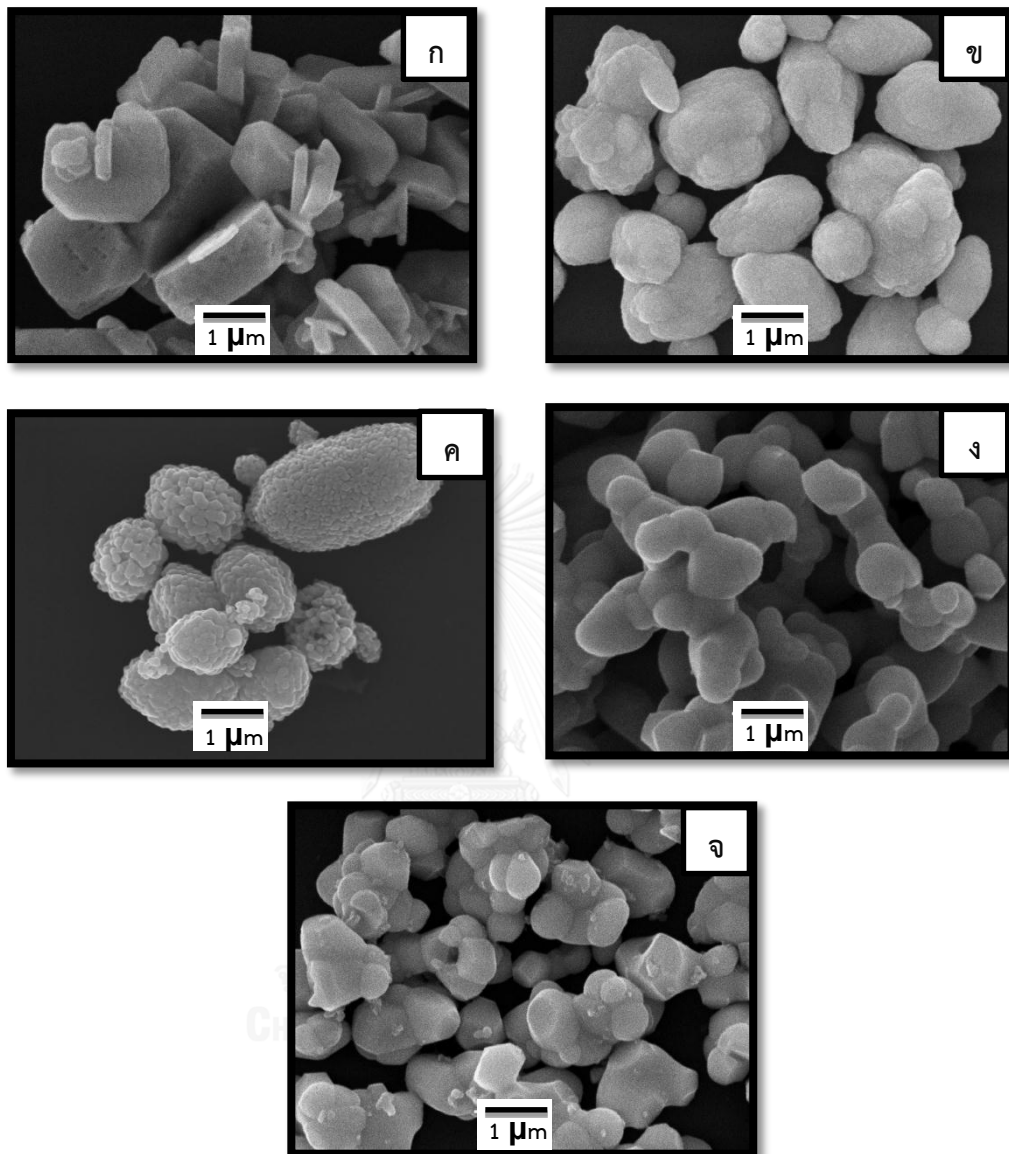
#### 4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก



ภาพที่ 4.8 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันโดยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ได้แก่ เอทานอล เอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอล ดังแสดงในภาพที่ 4.8 ผลวิเคราะห์พบเพียงเฟสของบิส്മัทวานาเดตโมโนคลีนิก ( $\text{BiVO}_4$ , Monoclinic: JCPDS 00-014-0688) เท่านั้น โดยจากลักษณะของพีคตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอล มีความเป็นผลึกต่ำเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วย เอทานอล อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอล มาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าตัวอย่างมีความเป็นผลึกสูงขึ้นสอดคล้องกับค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการ Scherer ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทานอล เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอลหลังแคลไซต์ และกลีเซอรอลหลังแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส มีค่าขนาดผลึกเท่ากับ 87.18 45.67 35.88 114.13 และ 95 นาโนเมตร ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าการแคลไซต์ช่วยส่งเสริมความเป็นผลึกซึ่งทำให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน

#### 4.2.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน (ก) เอทานอล (ข) เอทิลีนไกลคอล (ค) กลีเซอรอล (ง) เอทิลีนไกลคอลหลังแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง (จ) กลีเซอรอลหลังแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

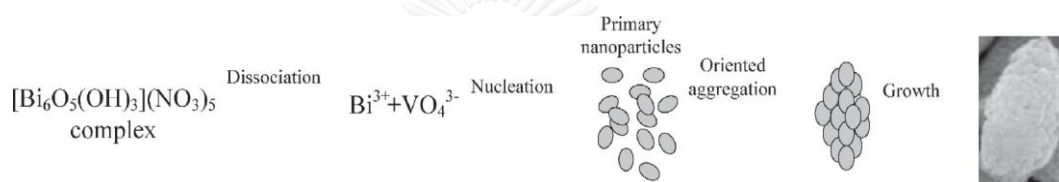


ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายต่างๆ  
สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัล

ตัวทำละลาย/อุณหภูมิแคลไซต์	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
(ก) เอทานอล	8.48
(ข) เอทิลีนไกลคอล	4.62
(ค) กลีเซอรอล	7.79
(ง) เอทิลีนไกลคอลหลังแคลไซต์/500 องศาเซลเซียส	7.34
(จ) กลีเซอรอลหลังแคลไซต์/500 องศาเซลเซียส	10.35

จากการนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ด้วยกำลังขยาย 20,000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทานอลดังแสดงในภาพ 4.9 (ก) มีรูปร่างอนุภาคเป็นแผ่นทรงหลายเหลี่ยม ค่อนข้างเกาะกัน โดยมีขนาดพื้นที่ผิวเท่ากับ 8.48 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับอนุภาคของตัวอย่างที่เตรียมด้วยเอทิลีนไกลคอล ดังแสดงในภาพที่ 4.9 (ข) และกลีเซอรอลดังแสดงในภาพที่ 4.9 (ค) รูปร่างอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมค่อนข้างรี ขนาดใหญ่ กระจายตัวดี โดยอนุภาคที่ได้รับจากตัวทำละลาย 2 ชนิดนี้ จะเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเล็กๆ ในระดับนาโนเมตร โดยมีการรายงานถึงกระบวนการเกิดอนุภาคในลักษณะดังกล่าวที่เรียกว่า olive-like aggregate<sup>(62)</sup> เนื่องจากอิทธิพลของตัวทำละลาย เช่น เอทิลีนไกลคอล โดยได้อธิบายไว้ว่า เมื่อละลายบิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล บิสมัทไนเตรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) จะสลายตัวด้วยแอลกอฮอล์และน้ำที่มีอยู่ในตัวทำละลาย โดยอยู่ในรูปของบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ไนเตรต ( $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5$ ) ต่อมาบิสมัทไอออน ( $\text{Bi}^{3+}$ ) จะแตกตัวออกจากบิสมัทออกไซด์ไฮดรอกไซด์ไนเตรต มารวมตัวกับวานาเดตออกไซด์ ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) เพื่อสร้างบิสมัทวานาเดตอนุภาคเริ่มต้น ( $\text{BiVO}_4$  primary particles) ซึ่งต่อมาอนุภาคเหล่านั้นจะเกิดการเกาะกลุ่มกันด้วยพันธะของคาร์บอนในตัวทำละลายดังแสดงในภาพ 4.10 ทำให้อนุภาคบิสมัทวานาเดตเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ โดยอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมจากเอทิลีนไกลคอลมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่เตรียมจากตัวทำละลายกลีเซอรอล ซึ่งจากรายงานการวิจัยได้มีการอธิบายถึงผลกระทบของตัวทำละลายต่ออนุภาคบิสมัทวานาเดต โดยจากข้อมูลรายงานการวิจัยพบว่าตัวทำละลายเอทานอลจะมีค่าความหนืด (viscosity) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) และค่าการนำ

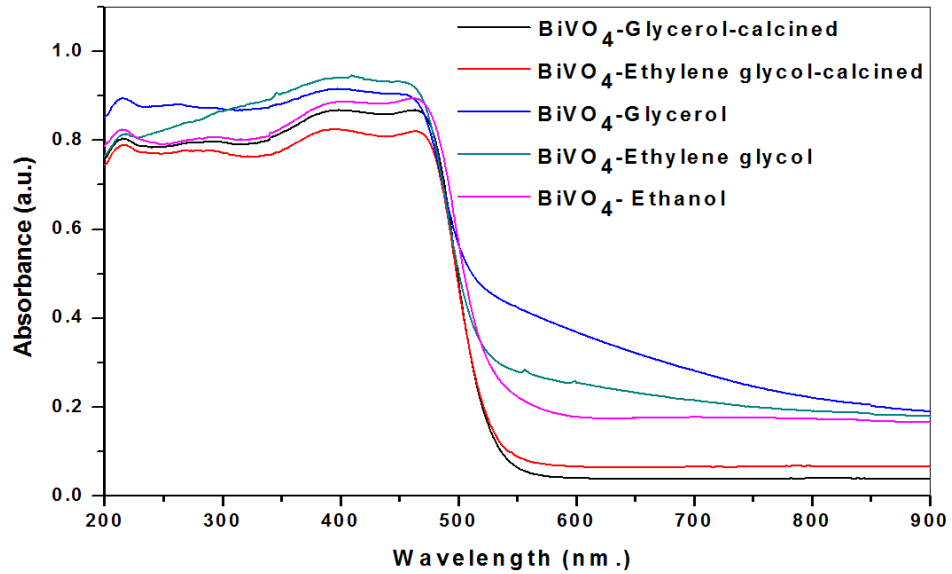
ความร้อนที่ต่ำ (thermal conductivity) ส่งผลให้อัตราการแพร่ของไอออนในระบบสูงขึ้น กระบวนการเกิดอนุภาคลดต่ำลง และอัตราการโตของอนุภาคสูงขึ้นตามไปด้วย โดยการโตของอนุภาคบิสมัทวานาเดตภายใต้ตัวทำละลายเอทานอลจะเกิดตามกระบวนการออสต์วาลด์ริเพนิง (ostward ripening) คือมีการโตแบบทุกทิศทาง ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอลที่มีความหนืดที่แตกต่างกัน โดยตัวทำละลายเหล่านี้จะมีค่าความหนืดที่สูง ส่งผลให้อัตราการแพร่ของไอออนต่ำ อัตราการเกิดอนุภาคสูง อัตราการโตลดลง ดังนั้นอนุภาคจึงมีทิศทางการโตแบบไม่ทุกทิศทาง (Oriented attachment) โดยไอออนของโลหะจะเกิดการจับตัวหรือสร้างพันธะ (coordination) กับสายโซ่คาร์บอนในตัวทำละลายทำให้เกิดการโตแบบเกาะกลุ่มของอนุภาคเริ่มต้น (primary particle) ส่งผลอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเหล่านี้ มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่ใช้เอทานอลในการทำละลาย ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวที่และขนาดที่ได้จากภาพถ่าย SEM



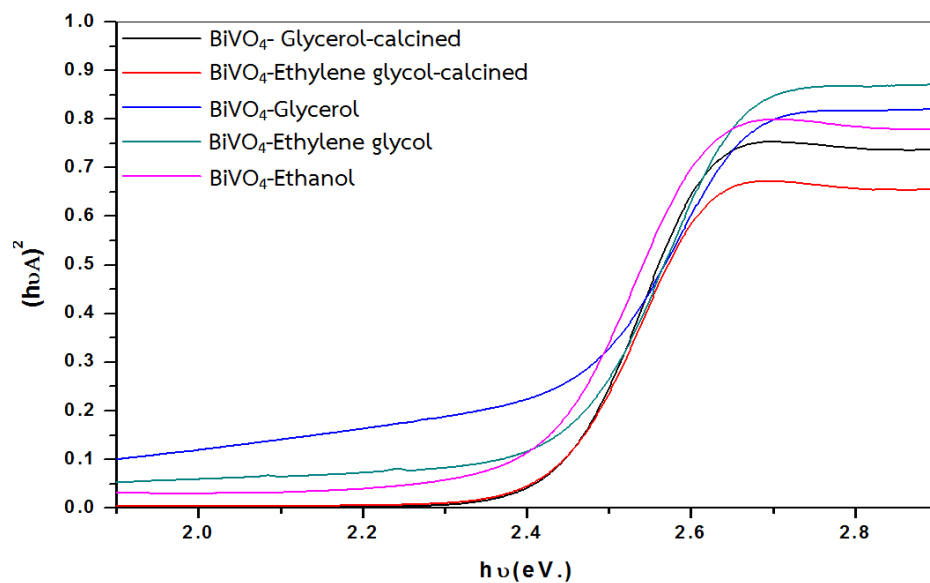
ภาพที่ 4.10 กลไกการเกิดและรวมตัวกันของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัล<sup>(62)</sup>

อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอลมาผ่านกระบวนการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคที่เตรียมด้วยตัวทำละลายทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดการเชื่อมต่อกันดังแสดงในภาพที่ 4.9 (ง) และ 4.8 (จ) แต่จากผลวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิว พบว่าหลังการแคลไซด์ตัวอย่างทั้งสองมีพื้นที่ผิวที่เพิ่มสูงขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 7.34 และ 10.35 ตารางเมตรต่อกรัม ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการแคลไซด์มีส่วนช่วยในการกำจัดตัวทำละลายที่ยังหลงเหลืออยู่ในตัวอย่าง ซึ่งอาจจะทำให้เกิดโครงสร้างที่มีความพรุนจากการสลายตัวของตัวทำละลายนั้น โดยสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ผลทางความร้อนเมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายกลีเซอรอลหลังกระบวนการโซลโวเทอร์มัลไปผ่านความร้อน จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาการสลายตัวของตัวทำละลายกลีเซอรอลจากน้ำหนักที่ลดลงที่อุณหภูมิในช่วงประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาคผนวก ค

#### 4.2.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.11 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ ด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



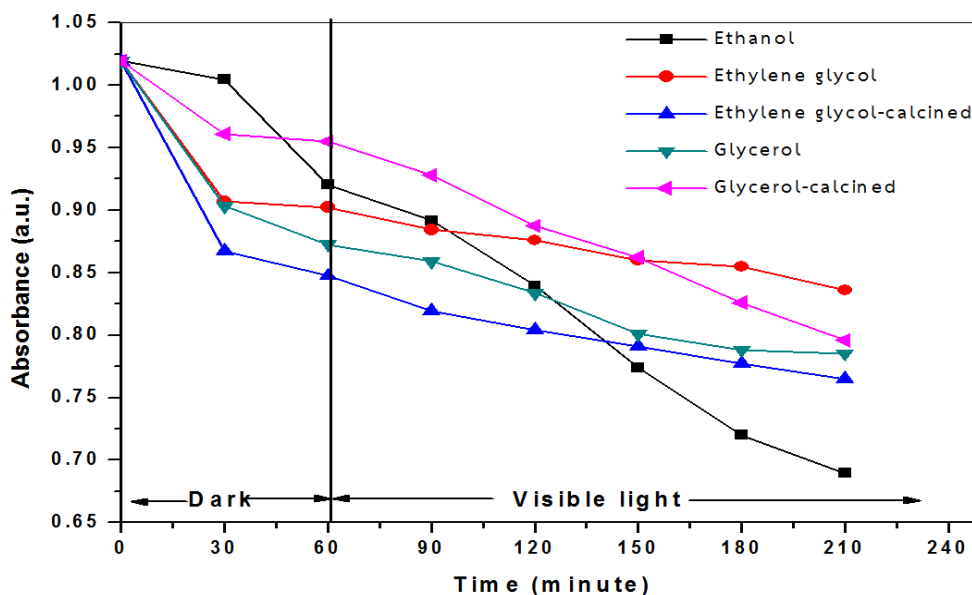
ภาพที่ 4.12 กราฟพล็อตระหว่าง  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน  $(h\nu)$  ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ

ตารางที่ 4.5 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆใน  
กระบวนการโซลโวเทอร์มัล

ตัวทำละลาย/อุณหภูมิแคลไซต์	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ ตอบสนอง (นาโนเมตร)
(ก) เอทานอล	2.40	$\leq 516$
(ข) เอทิลีนไกลคอล	2.41	$\leq 514$
(ค) กลีเซอรอล	2.38	$\leq 520$
(ง) เอทิลีนไกลคอลหลังแคลไซต์/500 องศาเซลเซียส	2.43	$\leq 512$
(จ) กลีเซอรอลหลังแคลไซต์/500 องศาเซลเซียส	2.42	$\leq 510$

จากการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่  
แตกต่างกันด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัลในช่วงความยาวคลื่นยูวีถึงคลื่นอินฟราเรด (200-900  
นาโนเมตร) ดังแสดงในภาพที่ 4.11 จากข้อมูลแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วย  
ตัวทำละลายต่างๆ สามารถดูดกลืนแสงได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีจนถึงแสงที่ตามองเห็น  
ประมาณ 500 นาโนเมตร และค่อยๆลดลง สำหรับค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่าง ซึ่งได้จาก  
การพล็อตกราฟระหว่างค่า  $(h\nu_A)^2$  และ  $(h\nu)$  ดังแสดงในภาพที่ 4.12 จากผลการวิเคราะห์ พบว่า  
แถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 2.38-2.43 อิเล็กตรอนโวลต์  
และสามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นได้ถึงในช่วงไม่เกิน 520 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่  
4.5

#### 4.2.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น

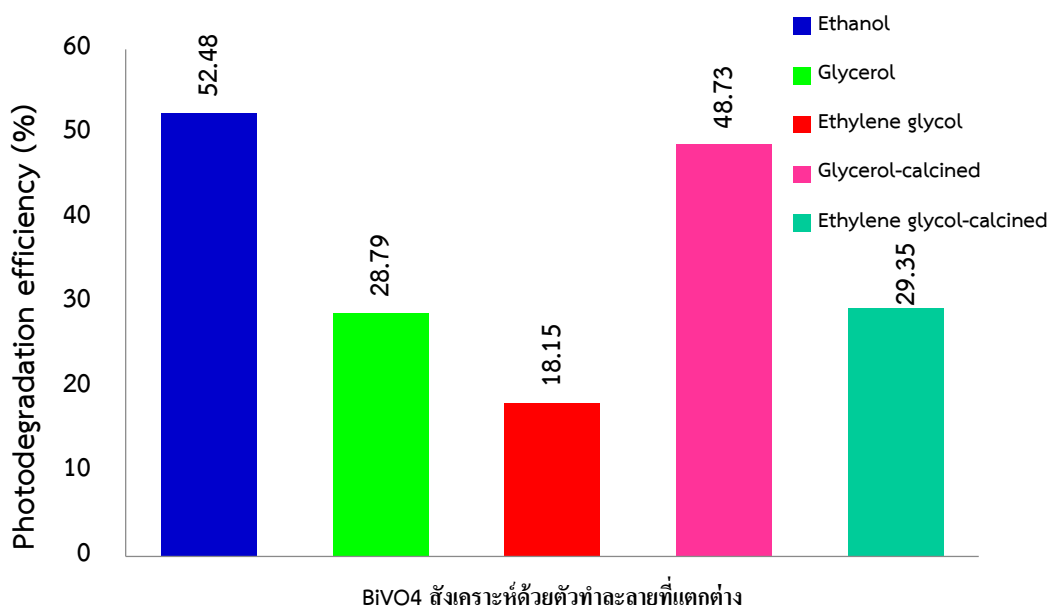


ภาพที่ 4.13 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล)

ตารางที่ 4.6 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาทีของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ตัวทำละลาย/อุณหภูมิในการแคลไซต์	ประสิทธิภาพการสลายสารโรดามีนบีที่ 150 นาที (%)
(ก) เอทานอล	34.24
(ข) เอทิลีนไกลคอล	6.57
(ค) กลีเซอรอล	8.67
(ง) เอทิลีนไกลคอลหลังแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส	10.00
(จ) กลีเซอรอลหลังแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส	25.97

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างๆ โดยการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทานอลสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 34.24 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที รองลงมาคือตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายกลีเซอรอลหลังการแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส เอทิลีนไกลคอลหลังการแคลไซต์ 500 องศาเซลเซียส กลีเซอรอล และ เอทิลีนไกลคอลที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแคลไซต์ตามลำดับ จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอลก่อนการแคลไซต์ แสดงประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ต่ำประมาณ 6.57 และ 8.67 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เนื่องจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายทั้งสองมีความเป็นผลึกที่ต่ำ ขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาต่ำ รวมถึงมีตัวทำละลายที่ยังหลงเหลืออยู่บนผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดตทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างลดลงอย่างเห็นได้อย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอลไปแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ากระบวนการแคลไซต์สามารถช่วยเพิ่มความเป็นผลึก กำจัดตัวทำละลายที่ยังหลงเหลืออยู่ที่ผิวของอนุภาคและลดการเกาะกลุ่มกันของตัวอย่างส่งผลให้ความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวของตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้น โดยจากผลการศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีพบว่า ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วย เอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอลหลังการแคลไซต์ สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้สูงขึ้นโดยสามารถสลายได้ถึง 10 และ 25.97 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ



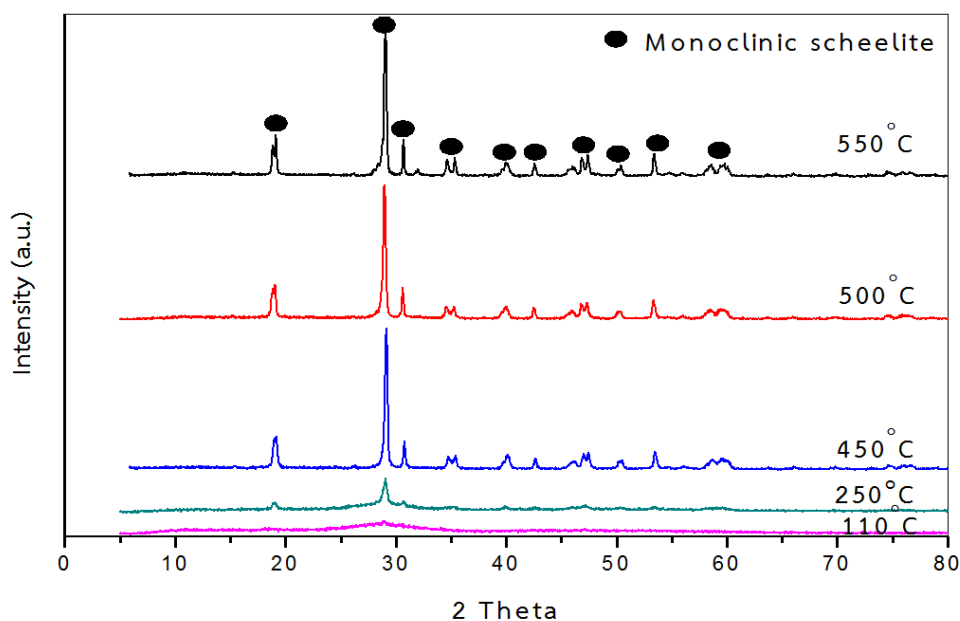
ภาพที่ 4.14 ประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้ภายใต้หลอด LED สีน้ำเงิน

เมื่อนำตัวอย่างไปศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบีของบิสมัทวานาเดตภายใต้หลอด LED สีน้ำเงิน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทานอล แสดงประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีสูงที่สุด โดยสามารถสลายได้ถึง 52.48 เปอร์เซ็นต์ สอดคล้องกับค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงขาวด้วย เช่นเดียวกันดังแสดงในภาพที่ 4.13

### 4.3 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและการแคลไซต์

#### 4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์

##### 4.3.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก

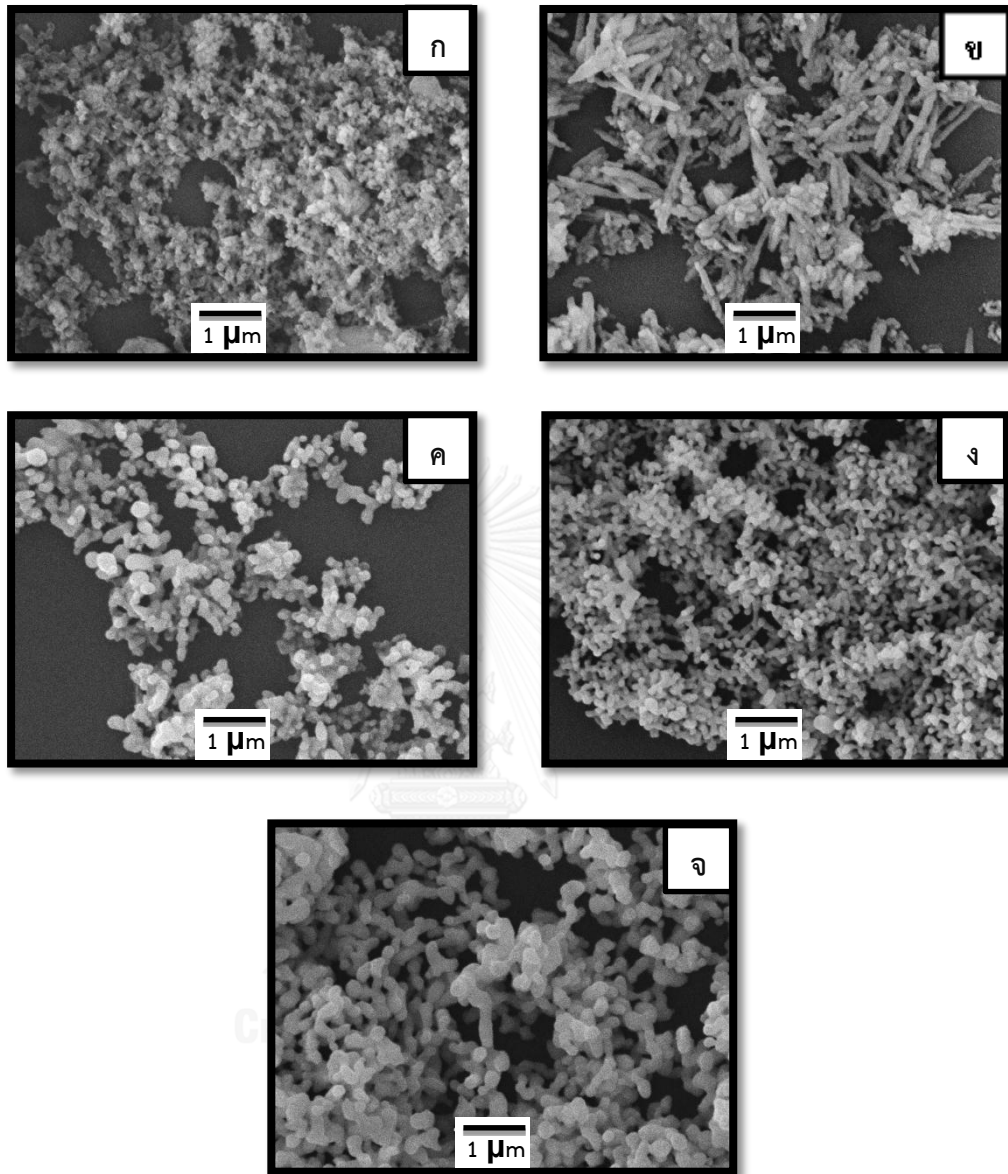


ภาพที่ 4.15 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่าง

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนและการแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.15 พบว่าตัวอย่างที่ตกตะกอนและอบที่ 110 องศาเซลเซียสแสดงโครงสร้างผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์หรือโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 250 องศาเซลเซียสพบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตเริ่มมีความเป็นผลึกสูงขึ้น และมีพีคที่แสดงความเป็นผลึกของโครงสร้างเฟสโมโนคลินิก ต่อมาเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซต์สูงขึ้นถึง 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าทั้ง 3 ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมีความเป็นผลึกสูง แสดงโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกบริสุทธิ์ชัดเจน โดยตัวอย่างบิสมัทวานาเดตอบแห้งที่ 110 องศาเซลเซียสและแคลไซต์ 250 450 500 และ 550 องศาเซลเซียสมีขนาดผลึกโดยประมาณเท่ากับ 1.05 7.28 71.84 80.89 และ 83.68 นาโนเมตร ตามลำดับ จากข้อมูลพบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผลต่อความเป็นผลึกและขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยความเป็นผลึกจะชัดเจนเมื่อผ่านกระบวนการแคลไซต์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 450 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป



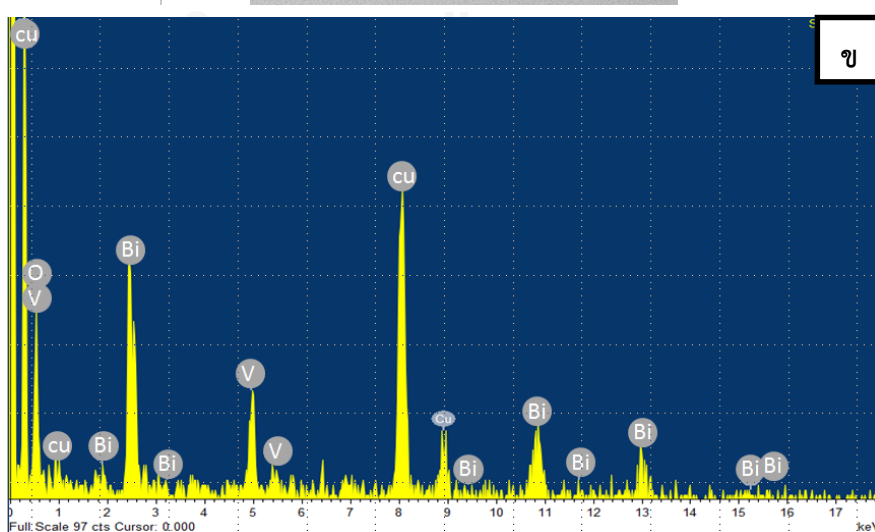
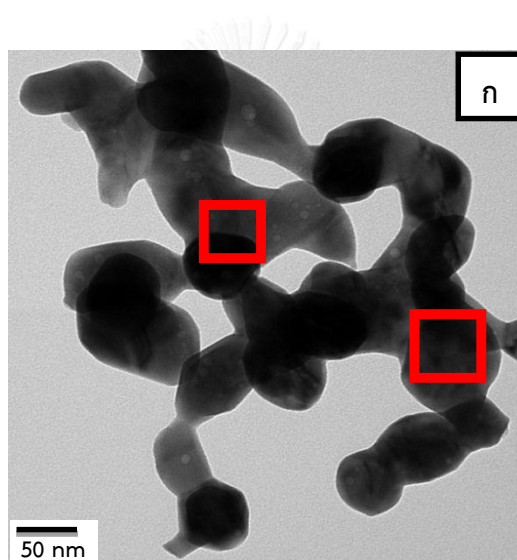
#### 4.3.1.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิส്മัทวานาเดต



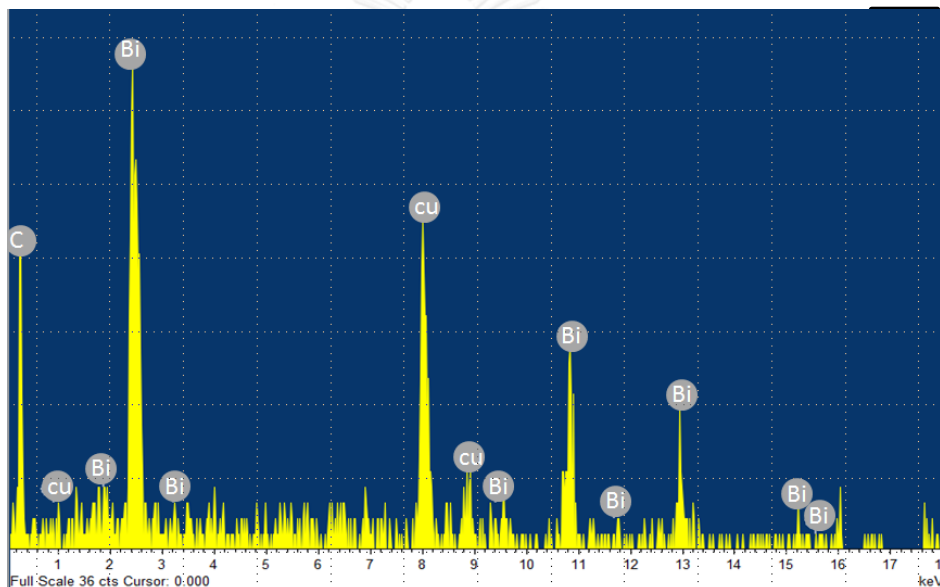
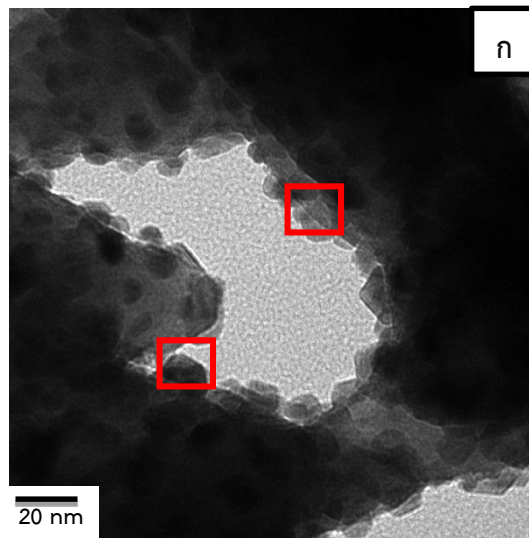
ภาพที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM ของผงตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน  
 ร่วมผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ (ก)110 องศาเซลเซียส (ข) 250  
 องศาเซลเซียส (ค) 450 องศาเซลเซียส (ง) 500 องศาเซลเซียส และ (จ) 550 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/กรัม)
(ก) 110 องศาเซลเซียส	126.34
(ข) 250 องศาเซลเซียส	25.88
(ค) 450 องศาเซลเซียส	12.07
(ง) 500 องศาเซลเซียส	7.60
(จ) 550 องศาเซลเซียส	4.64



ภาพที่ 4.17 (ก) ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซด์ที่ 500 องศาเซลเซียส (ข) ผลวิเคราะห์ EDS ของ ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซด์ที่ 500 องศาเซลเซียส



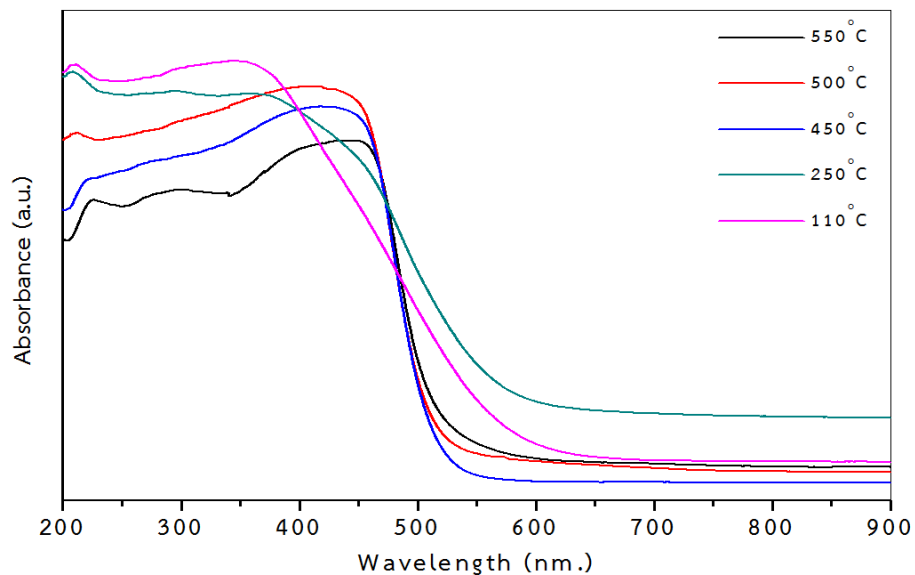
ภาพที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซต์ที่ 500 องศาเซลเซียส (ก) ลักษณะพื้นผิวอนุภาคบิสมัทวานาเดต และ (ข) ผลวิเคราะห์ EDS ของภาพ (ก)

จากการนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านกระบวนการความร้อนและแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ ไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ด้วยกำลังขยาย 20,000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.16 พบว่ารูปร่างอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส มีรูปร่างไม่แน่นอน ลักษณะคล้ายทรงกลม ขนาดเล็ก เกาะกลุ่มกัน โดยไม่สามารถระบุรูปร่างที่ชัดเจนได้ เนื่องจากอนุภาคดังกล่าวมีบางส่วนที่เป็นผลึกไม่สมบูรณ์ (amorphous) ทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าตัวอย่างอื่นๆ สำหรับอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่ารูปร่างอนุภาคที่ได้มีการ

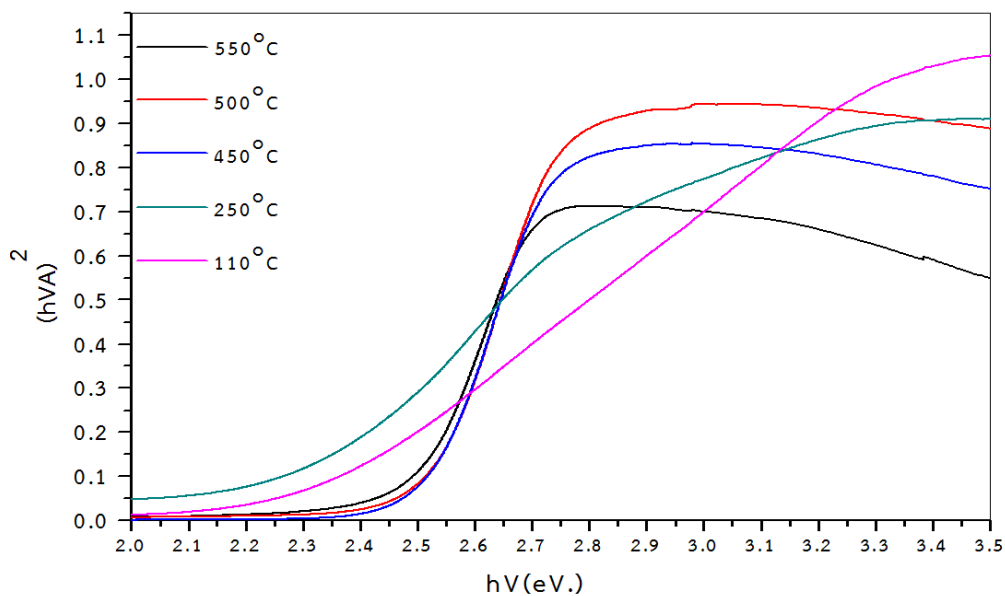
เปลี่ยนแปลงจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส คือมีลักษณะคล้ายอนุภาคขนาดเล็กเกาะกันเป็นแท่งขนาดใหญ่ (rod-like) และมีอนุภาคทรงกลมอยู่ร่วมกันคล้ายกับอนุภาค 110 องศาเซลเซียส สำหรับตัวอย่างบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายกันทั้ง 3 ตัวอย่าง คือมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน (irregular-like) เหมือนกับอนุภาคทรงกลมที่มีการเชื่อมต่อกันมีลักษณะเป็นแท่งขนาดเล็ก เกาะกลุ่มกัน นอกจากนี้พบว่าอนุภาคบิสมีทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสมิขนาดใหญ่มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ เนื่องจากอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ ความเป็นผลึกสูง และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 4.7

เมื่อนำตัวอย่างบิสมีทวานาเดตไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในภาพที่ 4.17(ก) พบว่ารูปร่างของอนุภาคที่ได้มีรูปร่างอนุภาคที่ไม่แน่นอน (irregular-like) ซึ่งสอดคล้องกับผลของภาพถ่าย SEM โดยลักษณะรูปร่างของอนุภาคนี้เป็นลักษณะเฉพาะที่พบโดยทั่วไปในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคบิสมีทวานาเดต<sup>(71)</sup> รวมถึงขนาดผลึกที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับการคำนวณด้วยสมการ Scherer โดยมีขนาดประมาณ 80 นาโนเมตร และเมื่อวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค EDS สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคที่ได้นั้นประกอบไปด้วยธาตุบิสมีทและวานาเดียม ซึ่งเป็นองค์ประกอบของอนุภาคบิสมีทวานาเดตเท่านั้น นอกจากนี้ที่ผิวของอนุภาคบิสมีทวานาเดต มีลักษณะคล้ายอนุภาครูปร่างกลมขนาดเล็ก เกาะอยู่ที่ผิวอย่างสม่ำเสมอซึ่งเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ที่เฉพาะจุดนั้น พบว่าอนุภาคลักษณะกลม ขนาดเล็กนั้น ประกอบด้วย ธาตุบิสมีท ดังแสดงในภาพที่ 4.18 (ข)

#### 4.3.1.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.19 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ



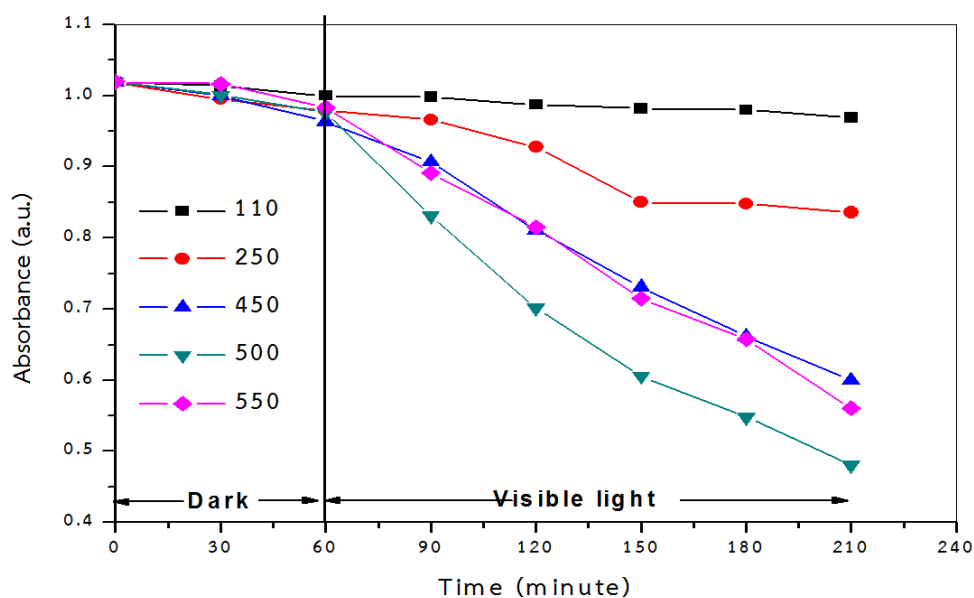
ภาพที่ 4.20 กราฟพล็อตระหว่าง  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน ( $h\nu$ ) ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4.8 แถบช่องว่างพลังงานของบิส്മัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
(ก) 110 องศาเซลเซียส	2.30	$\leq 539$
(ข) 250 องศาเซลเซียส	2.28	$\leq 543$
(ค) 450 องศาเซลเซียส	2.51	$\leq 494$
(ง) 500 องศาเซลเซียส	2.53	$\leq 490$
(จ) 550 องศาเซลเซียส	2.48	$\leq 497$

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวอย่างที่ช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีถึงคลื่นอินฟราเรด (200-900 นาโนเมตร) พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนและแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.19 จากกราฟแสดงให้เห็นว่า กราฟของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 110 และ 250 องศาเซลเซียส มีความชันต่ำกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส เนื่องจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 110 และ 250 มีโครงสร้างผลึกไม่สมบูรณ์ (amorphous) ส่งผลให้โครงสร้างแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างไม่สมบูรณ์ตามไปด้วย<sup>(72)</sup> อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นถึง 450 500 และ 550 องศาเซลเซียสพบว่าค่าความชันของกราฟเพิ่มสูงขึ้น จากข้อมูลสามารถยืนยันได้ว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์และความเป็นผลึก ส่งผลกระทบที่สำคัญต่อการดูดกลืนแสง สำหรับค่าแถบช่องว่างพลังงานดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่าตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ จะมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างขึ้นเมื่อผ่านความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 450 องศาเซลเซียส โดยตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมได้มีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 2.28-2.53 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นได้ถึง 543 นาโนเมตร

#### 4.3.1.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตในการสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น



ภาพที่ 4.21 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่มีอนุภาคบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล)

ตารางที่ 4.9 ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาทีของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆภายใต้แสงที่ตามองเห็น

อุณหภูมิ	ค่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีที่ 150 นาที (%)
(ก) 110 องศาเซลเซียส	3.11
(ข) 250 องศาเซลเซียส	13.60
(ค) 450 องศาเซลเซียส	37.75
(ง) 500 องศาเซลเซียส	50.76
(จ) 550 องศาเซลเซียส	43.00

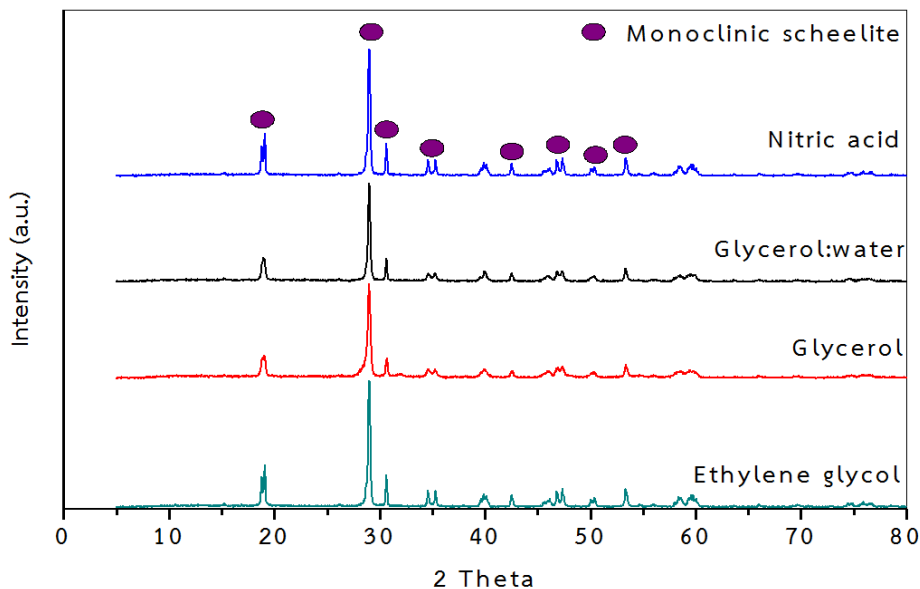
จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยกระบวนการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็น ดังแสดงใน

ภาพที่ 4.21 และตารางที่ 4.9 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 110 และ 250 องศาเซลเซียสแสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีต่ำ โดยคิดเป็น 3.11 และ 13.60 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที เนื่องจากทั้ง 2 ตัวอย่างมีความเป็นผลึกต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีมีค่าน้อยตามไปด้วย สำหรับตัวอย่างสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 450 500 และ 550 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 37.75, 50.76 และ 43 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โดยตัวอย่างที่แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงที่สุดคือตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นสูงที่สุด และมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ พื้นที่ผิวที่เหมาะสม ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นถึง 550 องศาเซลเซียสแสดงประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีลดต่ำลง เนื่องจากเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดผลึกของตัวอย่างมีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวลดต่ำลงส่งผลให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงลดลงด้วยเช่นเดียวกัน จากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผลสำคัญต่อความเป็นผลึก พื้นที่ผิว และการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยอุณหภูมิการสังเคราะห์ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งเสริมให้มีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงที่สุด



#### 4.3.2 ผลของตัวทำละลายในระบบการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

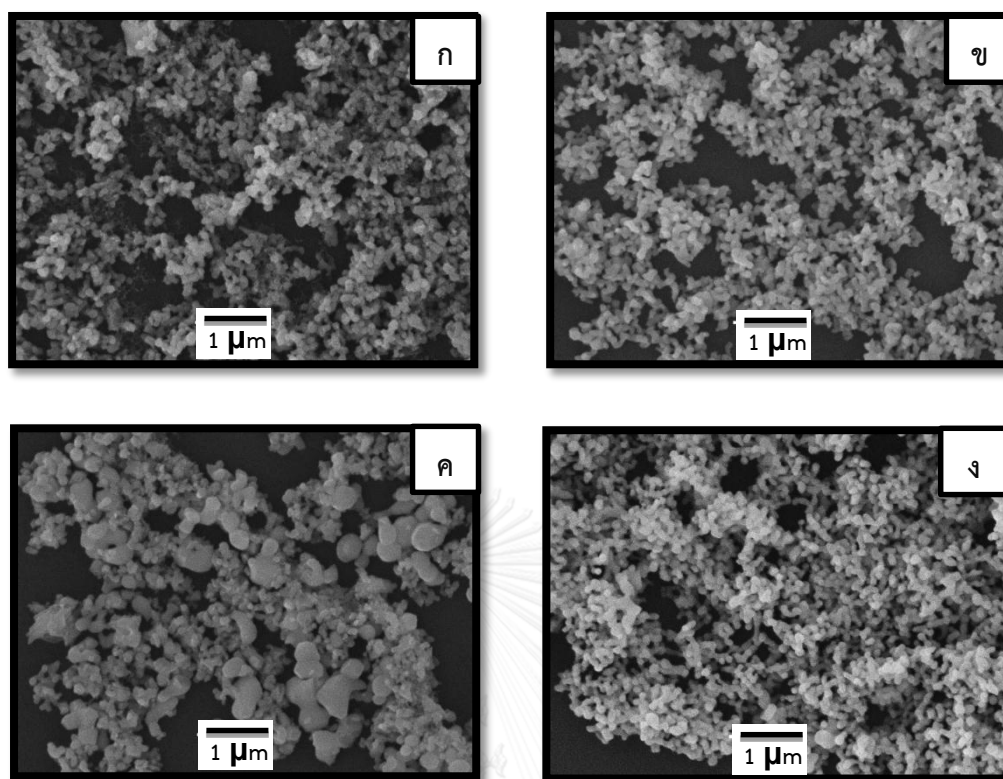
##### 4.3.2.1 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก



ภาพที่ 4.22 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวทำละลายชนิดต่างๆ

จากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมในตัวทำละลายต่างชนิดกันและแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.22 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเฟสของโมโนคลินิก ซึ่งจากการทดลองพบว่าการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวอย่าง เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของตัวอย่างที่ใช้ตัวทำละลายต่างๆ พบว่าตัวอย่างที่ใช้ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมีขนาดผลึกที่ใหญ่ที่สุด รองลงมาคือ กลีเซอรอลผสมน้ำ กรดไนตริก และ กลีเซอรอล โดยมีค่าขนาดผลึกประมาณ 101.85 95.83 80.89 และ 53.21 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังนั้นจากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันนั้นไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างเฟสของตัวอย่าง แต่ส่งผลกระทบต่อขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต

#### 4.3.2.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสโดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน (ก) เอทิลีนไกลคอล (ข) กลีเซอรอล (ค) กลีเซอรอลผสมน้ำ และ (ง) กรดไนตริก

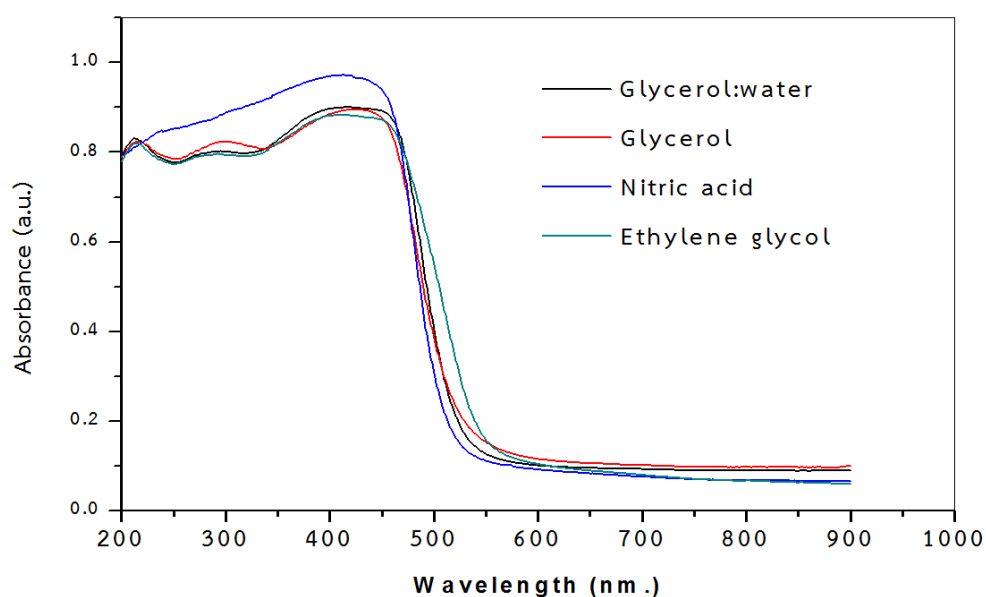
ตารางที่ 4.10 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนร่วมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันเผาแคลไซด์ที่ 500 องศาเซลเซียส

ตัวทำละลาย	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
(ก) เอทิลีนไกลคอล	5.19
(ข) กลีเซอรอล	5.38
(ค) กลีเซอรอลผสมน้ำ	6.94
(ง) กรดไนตริก	7.60

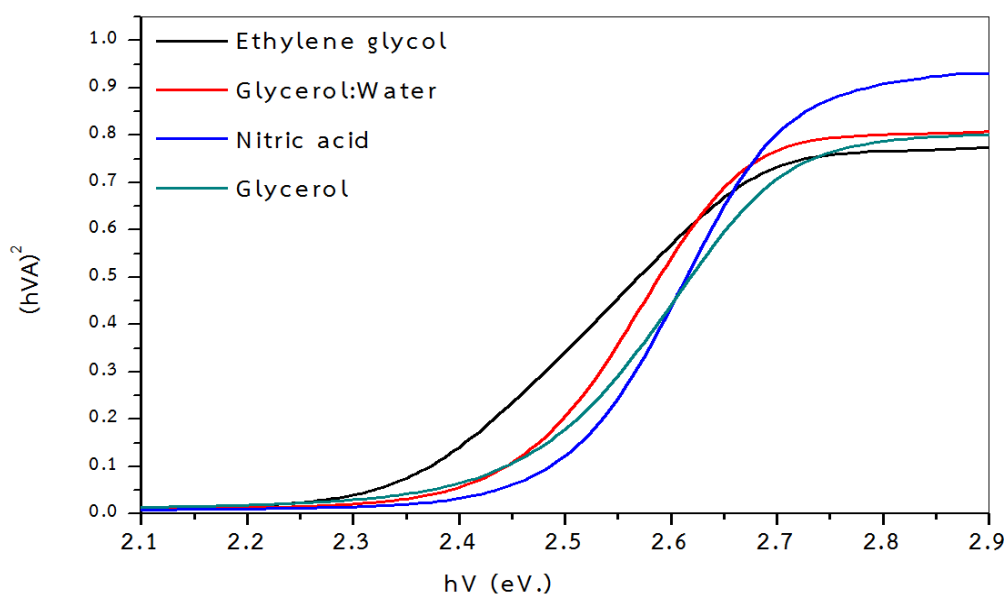
จากการนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.23 พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์

ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และกรดไนตริก มีรูปร่างลักษณะคล้ายกับอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ค่าพีเอช 5 และ 7 คือมีลักษณะคล้ายกับกิ่งของต้นไม้ขนาดเล็ก (irregular dendritic-like) รูปร่างไม่ชัดเจน ค่อนข้างเกาะกลุ่มกัน โดยไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่างทั้ง 3 ตัวอย่างนี้ได้อย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามพบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลาย กลีเซอรอลผสมน้ำมีลักษณะรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะร่วมกัน คือมีรูปร่างอนุภาคทรงกลมร่วมกับอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายกับกิ่งของต้นไม้ เป็นแท่งเล็กขนาดสั้น เกาะกลุ่มกันอยู่ ดังแสดงในภาพ 4.23 (ค) สำหรับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันพบว่าตัวอย่างที่ใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลายนั้นแสดงค่าพื้นที่ผิวที่สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลายอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 เนื่องจากอิทธิพลของตัวทำละลายที่ความหนืดสูงส่งผลให้อนุภาคบิสมัทวานาเดตเกิดการเกาะกลุ่ม และมีขนาดใหญ่

#### 4.3.2.3 ผลวิเคราะห์สมบัติทางแสงและค่าแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.24 UV-Vis absorption spectra ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสกับตัวทำละลายที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.25 กราฟพล็อตระหว่างค่า  $(h\nu A)^2$  กับพลังงานโฟตรอน  $(h\nu)$  ของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

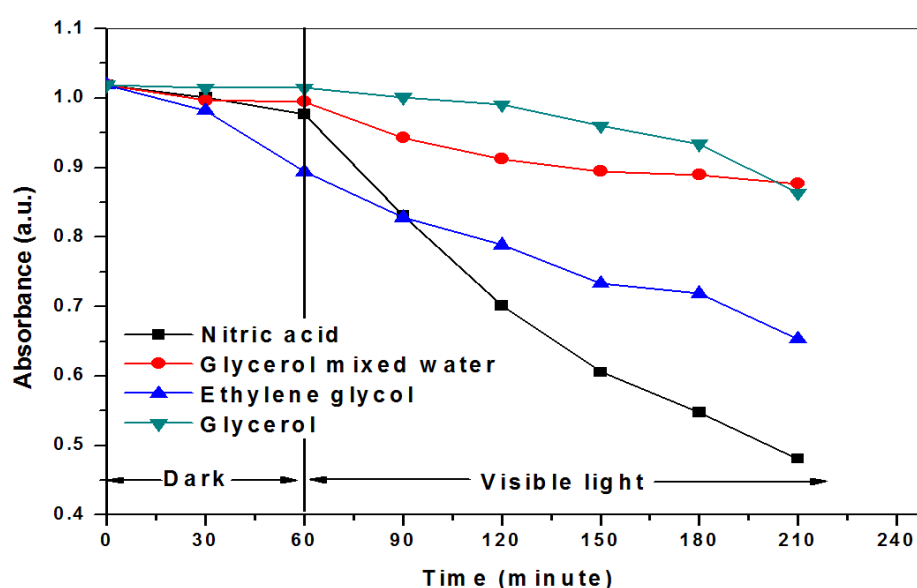
ตารางที่ 4.11 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ ตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ

ตัวทำละลาย	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)
(ก) เอทิลีนไกลคอล	2.35	$\leq 527$
(ข) กลีเซอรอล	2.45	$\leq 506$
(ค) กลีเซอรอลผสมน้ำ	2.44	$\leq 508$
(ง) กรดไนตริก	2.51	$\leq 494$

จากการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่ช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีถึงคลื่นแสงอินฟราเรด (200-900 นาโนเมตร) ดังแสดงในภาพที่ 4.24 พบว่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายกรดไนตริก เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และกลีเซอรอลผสมน้ำ สามารถดูดกลืนแสงได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นแสงยูวีจนถึงแสงที่ตามองเห็น

โดยอยู่ในช่วง 200 -550 นาโนเมตร จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลายกรดไนตริก แสดงค่าดูดกลืนแสงที่สูงกว่าทั้ง 3 ตัวอย่าง สำหรับค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดต ดังแสดงในภาพที่ 4.25 และตารางที่ 4.11 พบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยตัวทำละลาย ต่างชนิดกันนั้น สามารถตอบสนองต่อแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ไม่ 527 นาโนเมตร

#### 4.3.2.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตในการสลาย สารละลายโรดามีนบี



ภาพที่ 4.26 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น

ตารางที่ 4.12 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาทีของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันภายใต้แสงที่ตามองเห็น

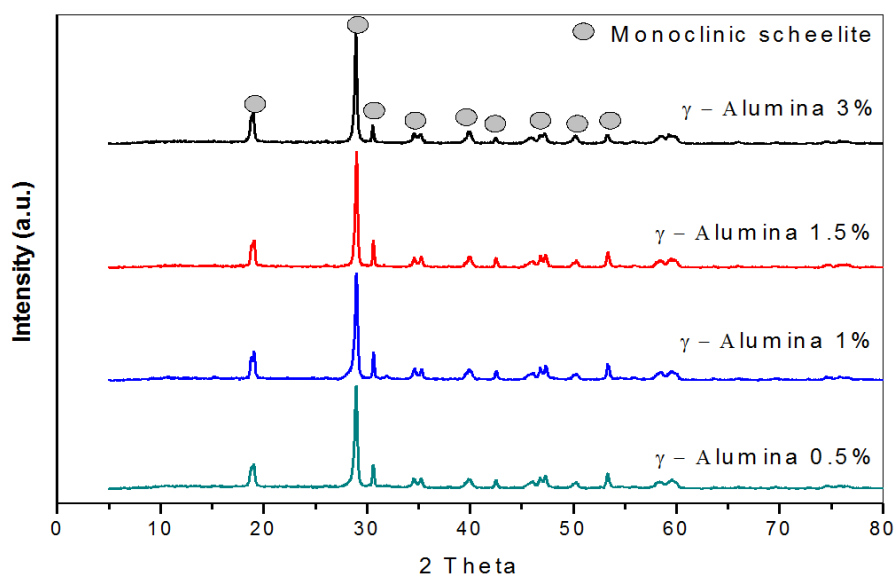
ตัวทำละลาย	ค่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย โรดามีนบีที่ 150 นาที (%)
(ก) เอทิลีนไกลคอล	27.94
(ข) กลีเซอรอล	16.46
(ค) กลีเซอรอลผสมน้ำ	13.49
(ง) กรดไนตริก	50.76

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายที่แตกต่างกันในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น ดังแสดงในภาพที่ 4.26 และตารางที่ 4.12 พบว่า ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ใช้กรดไนตริกในการทำละลาย แสดงประสิทธิภาพเชิงแสงสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลาย เอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล หรือ กลีเซอรอลผสมน้ำ โดยบิสมัทวานาเดตที่ใช้กรดไนตริกสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 50.76 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที เนื่องจากบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกรดไนตริกนั้นมีพื้นที่ผิวสูง มีขนาดผลึกที่เหมาะสม รวมถึงมีค่าการดูดกลืนแสงสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ ปัจจัยดังกล่าวสามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าการใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกันส่งผลที่สำคัญต่อขนาดผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าการดูดกลืนแสงและการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



### 4.3.3 ผลของการเติมแกมมาอะลูมินาในกระบวนการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

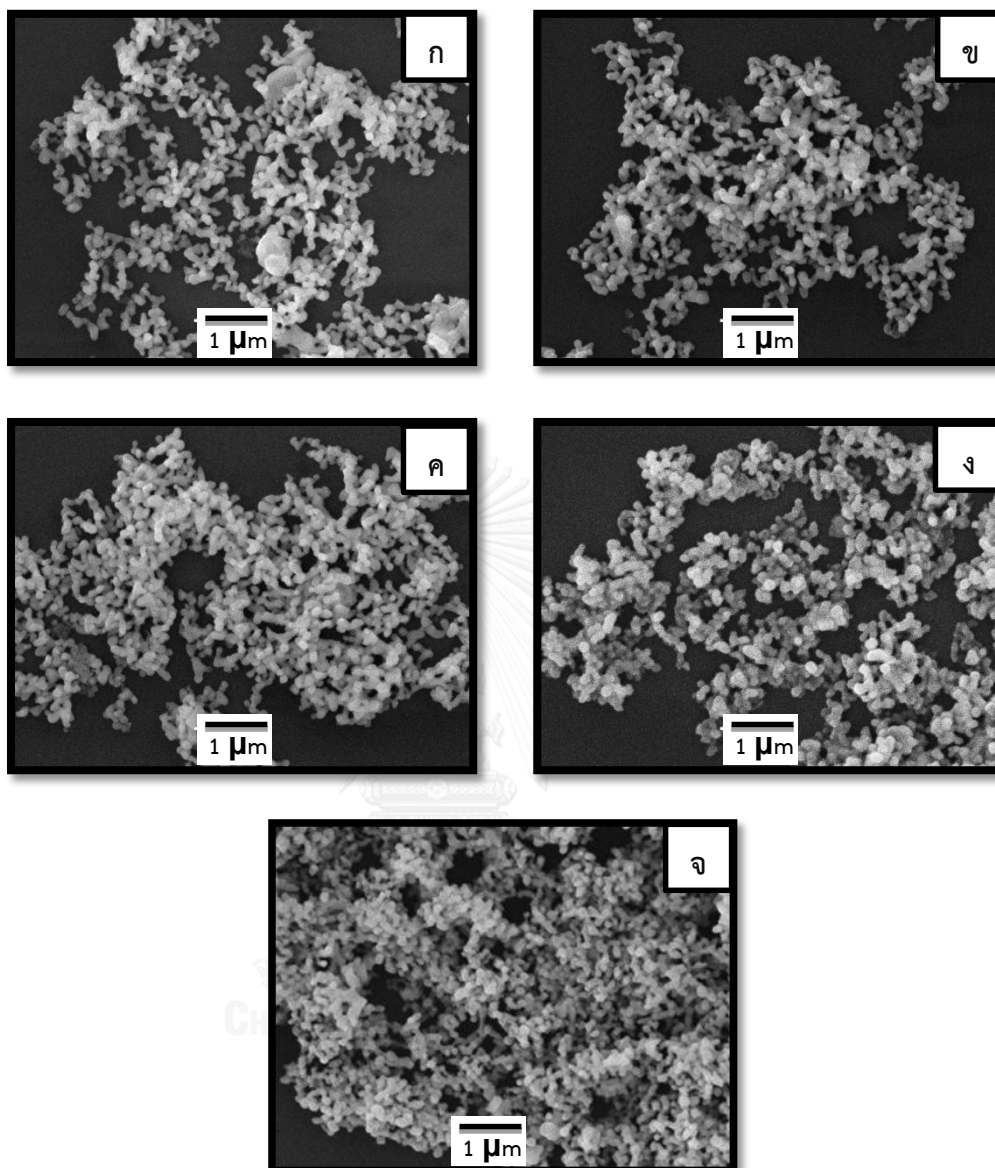
#### 4.3.3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก



ภาพที่ 4.27 กราฟ XRD ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ โดยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

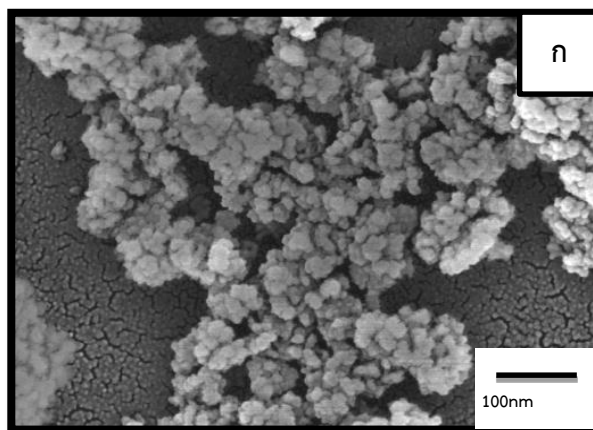
จากผลการศึกษาเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.27 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างกัน มีเพียงเฟสของโมนอกลิคบริสุทธ์เพียงเฟสเดียวเท่านั้นในทุกปริมาณการเติมแกมมาอะลูมินา สำหรับขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณ 0.5 1 1.5 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีขนาดผลึกเท่ากับ 89.59 78.32 60.68 และ 57.43 นาโนเมตรตามลำดับ จากข้อมูลพบว่าการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อการเกิดเฟสอื่นนอกจากโครงสร้างเฟสโมนอกลิค แต่การเติมแกมมาอะลูมินานั้นจะส่งผลต่อขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยเมื่อปริมาณแกมมาอะลูมินาเพิ่มสูงขึ้นขนาดผลึกของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตจะลดลง

#### 4.3.3.2 ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของ ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ และแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ก) 0.5 เฟอร์เซ็นต์ (ข) 1 เฟอร์เซ็นต์ (ค) 1.5 เฟอร์เซ็นต์ (ง) 3 เฟอร์เซ็นต์ และ (จ) บิสมัทวานาเดทบริสุทธิ์

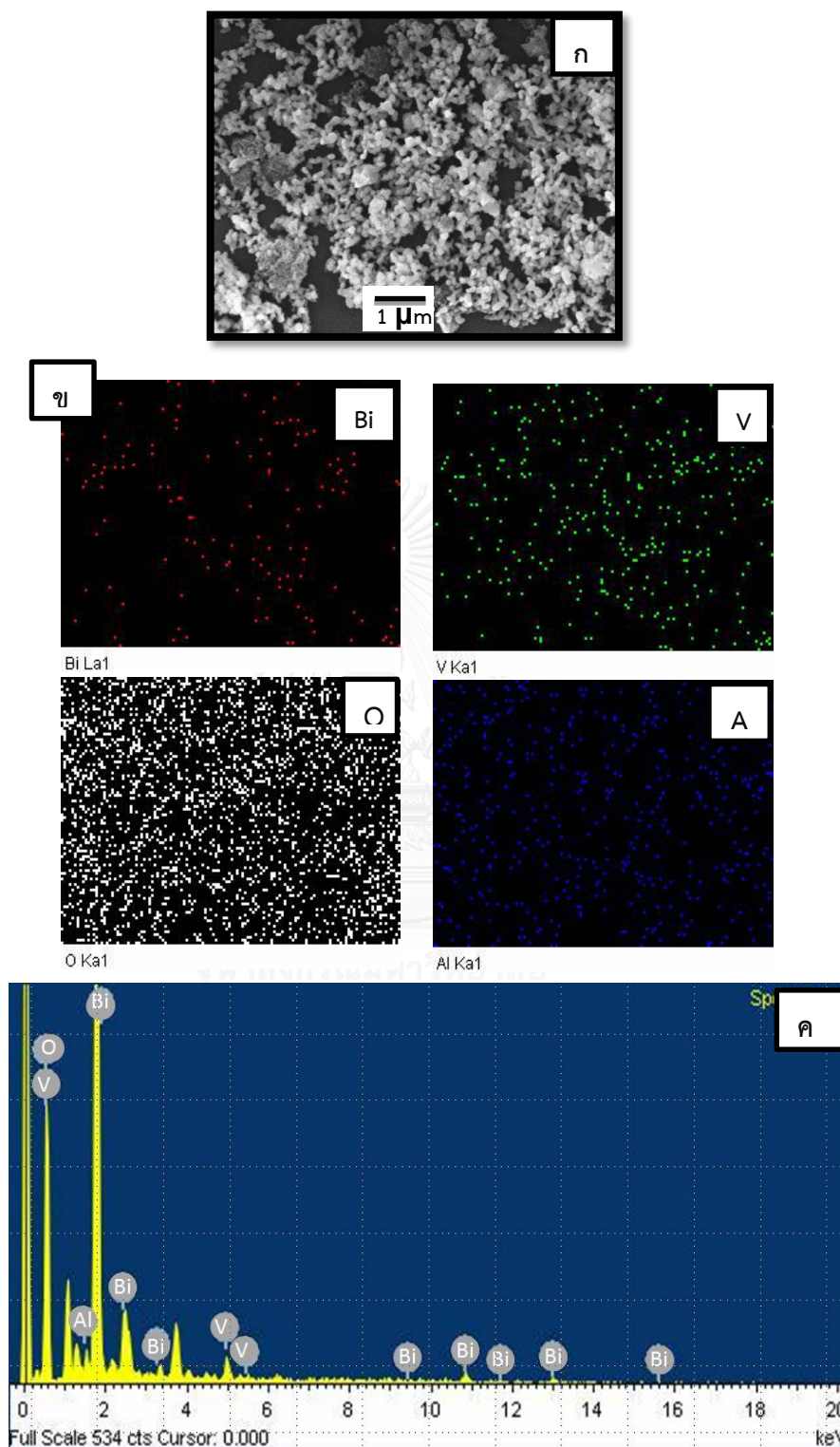




ภาพที่ 4.29 ภาพถ่าย FE-SEM ของ แกมมาอะลูมินาที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

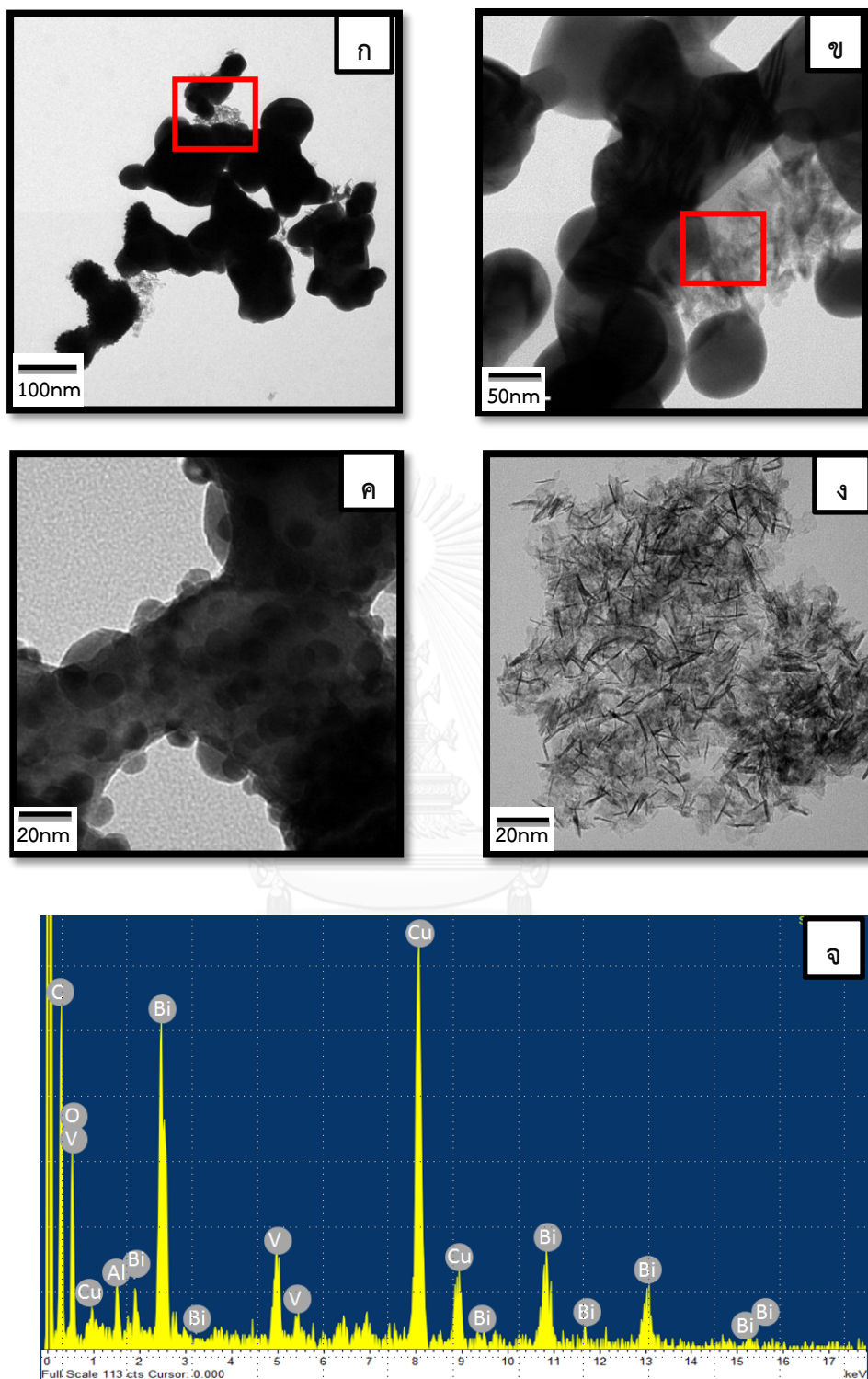
ตารางที่ 4.13 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา ในปริมาณต่างๆ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ปริมาณแกมมาอะลูมินา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
(ก) Pure $\gamma$ -alumina	239.45
(ข) Pure $\text{BiVO}_4$	7.60
(ค) $\gamma$ -alumina 0.5 %	9.85
(ง) $\gamma$ -alumina 1 %	14.10
(จ) $\gamma$ -alumina 1.5 %	18.56
(ฉ) $\gamma$ -alumina 3 %	24.57



ภาพที่ 4.30 (ก) ภาพถ่าย SEM (ข) EDS mapping ของตัวอย่างบิสมีทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา 1% สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ (ค) EDS ของภาพ (ก)

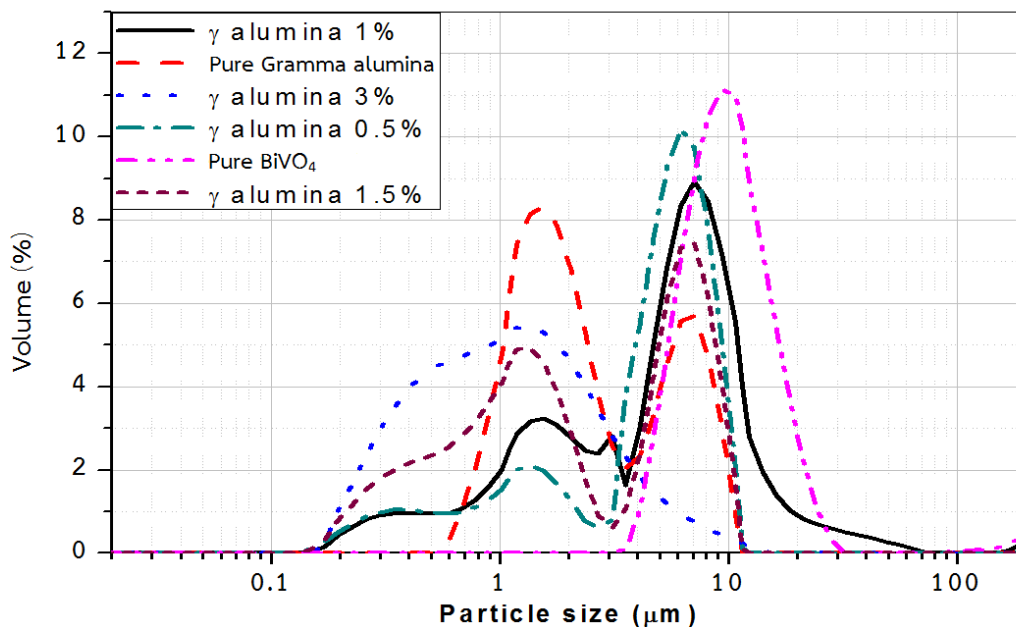
เมื่อนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกันไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.28 พบว่าอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกันมีลักษณะคล้ายกันโดยมีรูปร่างอนุภาคที่ไม่แน่นอน ขนาดเล็กใกล้เคียงกัน และค่อนข้างเกาะกลุ่ม โดยที่ไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่างในแต่ละตัวอย่างได้อย่างชัดเจน จากภาพถ่าย SEM พบว่า บิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 0.5% จะมีอนุภาคที่ใหญ่อยู่ร่วมกับอนุภาคขนาดเล็ก และเมื่อปริมาณแกมมาอะลูมินาเพิ่มสูงขึ้นพบว่าอนุภาค ขนาดใหญ่เริ่มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณแกมมาอะลูมินาที่เพิ่มขึ้น และเนื่องด้วยอนุภาคแกมมาอะลูมินามีพื้นที่ผิวสูงถึง 239.45 ตารางเมตรต่อกรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.13 ซึ่งเมื่อนำตัวอย่างแกมมาอะลูมินาไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค FE-SEM ด้วยกำลังขยาย 100,000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.39 พบว่าลักษณะของอนุภาคแกมมาอะลูมินามีขนาดเล็กมาก และค่อนข้างเกาะกลุ่มกัน ทำให้ไม่สามารถอธิบายถึงลักษณะรูปร่างของอนุภาคได้อย่างชัดเจนด้วย SEM และเมื่อนำตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาวิเคราะห์องค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDS mapping และวิเคราะห์เชิงปริมาณ EDS spectra ด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในภาพ 4.30 สามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์ นั้นประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม ออกซิเจน และอะลูมินา ซึ่งเป็นองค์ประกอบของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ทำการเติมแกมมาอะลูมินาลงไป



ภาพที่ 4.31 ภาพถ่าย TEM ของ ตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์ ที่กำลังขยายต่างๆ (ก) กำลังขยาย 12-25K (ข) กำลังขยาย 50-80 K (ค) กำลังขยาย 100-200 K (ง) แกมมาอะลูมินา และ (จ) EDS spectra ของตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตเติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์

เมื่อนำตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค TEM และ EDS ด้วยกำลังกำลังขยายที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.31 พบว่ารูปร่างของอนุภาคบิส്മัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาแสดงให้เห็นถึงการเกาะกันระหว่างอนุภาคบิส്മัทวานาเดตร่วมกับอนุภาคแกมมาอะลูมินาที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ และเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อถ่ายภาพที่ กำลังขยายสูงขึ้น ดังแสดงในภาพ 4.31 (ข) ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของแกมมาอะลูมินาดังในภาพ 4.31 (ง) และเมื่อถ่ายภาพไปที่ผิวของอนุภาคบิส്മัทวานาเดตดังแสดงในภาพ 4.31 (ค) พบว่าอนุภาคบิส്മัทวานาเดตมีอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก กระจายตัวอยู่บนผิวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งเมื่อนำมาวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS พบว่าอนุภาคที่ได้ประกอบไปด้วย ธาตุบิส്മัทวานาเดียม ออกซิเจน และอะลูมินาเท่านั้น ซึ่งยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นเป็นบิส്മัทวานาเดตที่มีความบริสุทธิ์และมีแกมมาอะลูมินาผสมอยู่ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเติมแกมมาอะลูมินาในการสังเคราะห์สารคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ )<sup>(73)</sup> และ พาลาเดียม ( $\text{PdO}$ )<sup>(74)</sup> เพื่อปรับปรุงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่อนุภาคแกมมาอะลูมินาทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับ (support material) เพื่อให้อนุภาคของตัวอย่างออกไซด์ที่เกิดขึ้นในตอนแรกไปเกาะบนผิวของตัวแกมมาอะลูมินาแล้วลดอัตราการโตและส่งเสริมการกระจายตัวของอนุภาค นอกจากนี้แกมมาอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวสูง และช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

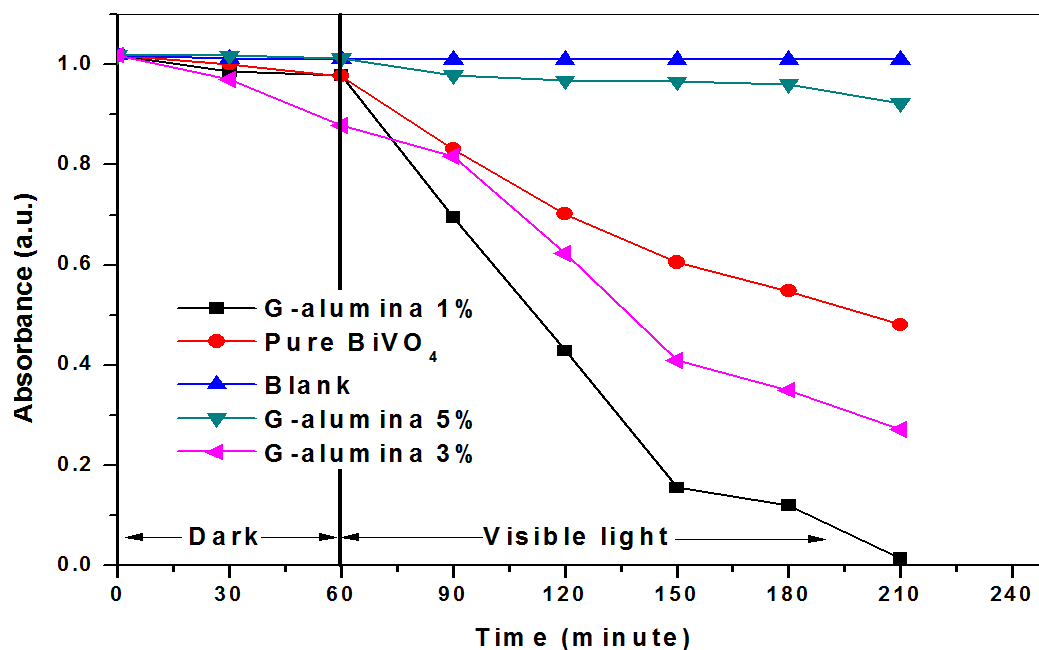
#### 4.3.3.3 ผลวิเคราะห์การกระจายขนาดของอนุภาคบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 4.32 การกระจายขนาดอนุภาคบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินา ปริมาณต่างๆ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซต์

ผลของการเติมแกมมาอะลูมินาต่อขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคบิส്മัทวานาเดต ที่ทำการศึกษาด้วยเทคนิค Laser light scattering ของตัวอย่างที่เติมและไม่เติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ แสดงในภาพที่ 4.32 พบว่าตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่ไม่เติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา มีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่และมีการกระจายขนาดในช่วงเดียว คืออยู่ในช่วงระหว่าง 4 ถึง 12 ไมครอน สำหรับวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินานั้น พบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคแบ่งออกเป็น 2 ช่วง โดยมีทั้งขนาดเล็กซึ่งอยู่ในช่วงของ 0.7-3 ไมครอน และขนาดใหญ่ที่อยู่ในช่วง 4-10 ไมครอน ซึ่งอนุภาคขนาดใหญ่อาจจะเกิดจากการเกาะกันของอนุภาคขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมแกมมาอะลูมินา ยังส่งผลกระทบต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคบิส്മัทวานาเดต จากข้อมูลพบว่าตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินามีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดใหญ่ลดลง (4-12 ไมครอน) และมีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มขึ้น (0.3-3 ไมครอน) โดยเมื่อปริมาณแกมมาอะลูมินาเพิ่มสูงขึ้นตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตจะมีปริมาณอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาสามารถช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคบิส്മัทวานาเดต รวมถึงลดขนาดและการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคบิส്മัทวานาเดต

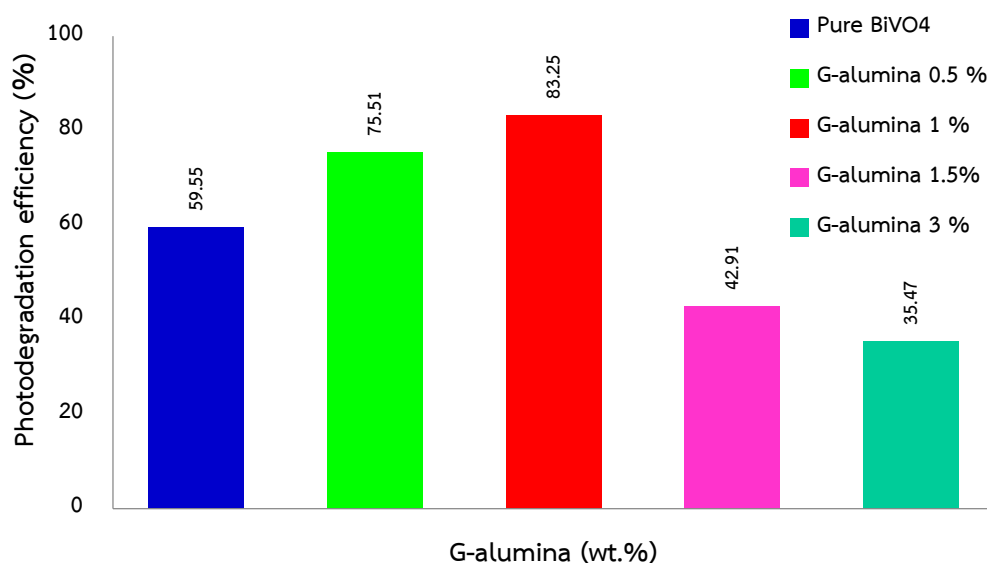
4.3.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ ด้วยการสลายสารละลายโรดามีนบี



ภาพที่ 4.33 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีโดยมีอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (หลอดซีนอล)

ตารางที่ 4.14 ค่าประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 150 นาที ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณต่างๆ

ตัวอย่าง	ประสิทธิภาพในการสลายสารโรดามีนบีที่ 150 นาที (%)
(ก) Blank	0.1
(ข) Pure BiVO <sub>4</sub>	50.76
(ค) G-alumina 1 %	98.42
(ง) G-alumina 3 %	69.09
(จ) G-alumina 5 เปอร์เซนต์	13.62



ภาพที่ 4.34 ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างกันภายใต้หลอดแอลอีดีสีน้ำเงิน

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตกับการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่แตกต่างด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงขาว ดังแสดงในภาพที่ 4.36 พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีสูงที่สุด โดยสามารถสลายได้ถึง 98.42 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลา 150 นาที รองลงมาคือบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 3 เปอร์เซ็นต์ โดยสามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้ถึง 69.09 เปอร์เซ็นต์ ตามด้วยตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ไม่เติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา และ ตัวอย่างที่เติมแกมมาอะลูมินา 5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.14 จากข้อมูลแสดงให้เห็นว่าการเติมแกมมา สามารถช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการเติม อย่างไรก็ตามการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่สูงมากเกินไป (มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์) อาจทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงลดลงเนื่องจากแกมมาอะลูมินานั้นเป็นสารที่เฉื่อยในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเติมแกมมาอะลูมินาในปริมาณสูง อาจส่งผลทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตลดลง เนื่องจากอนุภาคแกมมาอะลูมินาอาจบดบังพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารละลายโรดามีนบีลดต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับผลประสิทธิภาพการสลายสารละลายโรดามีนบีของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ทำการเติมแกมมาอะลูมินา 5 เปอร์เซ็นต์ ที่สลายสารละลายโรดามีนบีได้เพียง 13.62 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น นอกจากนี้จากการศึกษาปริมาณการเติมแกมมาอะลูมินาที่เหมาะสม พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ทำการเติมแกมมา



อะลูมินา 1 เพอร์เซ็นต์แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงที่สุดภายใต้การฉายแสงด้วยหลอด LED สีน้ำเงิน โดยสามารถสลายสารละลายโรดามีนบีได้สูงถึง 83.25 ภายในระยะเวลา 4 ชั่วโมงสอดคล้องกับผลการทดสอบประสิทธิภาพเชิงแสงด้วยหลอดแสงขาว ดังนั้นจากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าการเติมแกมมาอะลูมินา 1 เพอร์เซ็นต์ เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดต โดยสามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค รวมถึงเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวอย่าง ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตสามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และ ข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการไฮโดร/โซลโวเทอร์มัล และกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆในการเตรียม ได้แก่ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอน ในกระบวนการไฮโดร/โซลโวเทอร์มัล นอกจากนี้ยังศึกษา ผลของอุณหภูมิในการแคลไซด์ อิทธิพลของตัวทำละลาย และการเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซด์ ซึ่งสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้สามารถสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. จากการศึกษาค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอน พบว่า ค่าพีเอชเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อการเกิดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดต โดยค่าพีเอชที่มีความเป็นกรดสูง (ต่ำกว่า 3) โครงสร้างเฟสที่เสถียรคือ โมโนคลินิก เมื่อค่าพีเอชเริ่มเพิ่มสูงขึ้น (เข้าใกล้ 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตจะเกิดโครงสร้างเฟสผสมระหว่างโมโนคลินิกและเตตระโกนอลเนื่องจากกระบวนการสลายตัว (dissolution) ตกผลึกซ้ำ (recrystallization) และการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเฟส (phase transition) นอกจากนี้เมื่อค่าพีเอชเพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 5 จะส่งเสริมการเกิดของโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกขึ้นอีกครั้ง สำหรับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดต พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้นสามารถช่วยส่งเสริมการเกิดโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกที่มีความเป็นผลึกสูงและส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแสดงสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้นตามไปด้วย
2. จากการศึกษาค่าเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัล โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน พบว่าตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยตัวทำละลายเอทานอล แสดงปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นได้สูงกว่าการเตรียมโดยใช้ตัวทำละลาย กลีเซอรอลและเอทิลีนไกลคอล เนื่องจากตัวอย่างที่เตรียม

ด้วยตัวทำละลายเอทานอลแสดงพื้นที่ผิวและความเป็นผลึกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายอื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่ากระบวนการแคลไซด์ด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม สามารถช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายโรดามีน บีให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น เนื่องจากกระบวนการแคลไซด์สามารถช่วยกำจัดตัวทำละลายที่ยังคงหลงเหลืออยู่ในตัวอย่าง และยังส่งเสริมความเป็นผลึกที่สูงขึ้นหลังกระบวนการแคลไซด์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

3. จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมพบว่าการใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลายและผ่านกระบวนการทางความร้อนโดยการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงให้ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงกว่าการใช้ เอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอล เป็นตัวทำละลาย นอกจากนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม คือการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส
4. จากการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา พบว่าการเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดต โดยบิสมัทวานาเดตที่เติมแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นได้สูงที่สุด โดยประสิทธิภาพที่ได้สูงกว่าตัวอย่างที่ไม่เติมแกมมาอะลูมินาถึง 40 เปอร์เซ็นต์

จากผลการศึกษาทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าค่าพีเอชที่ใช้ในการตกตะกอน อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ชนิดของตัวทำละลาย รวมถึงปริมาณการเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาส่งผลกระทบต่อ การเกิดเฟส สมบัติทางกายภาพ และการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยจากผลการศึกษาพบว่า กระบวนการเตรียมตัวอย่างด้วยการตกตะกอนและแคลไซด์ ทำการปรับปรุงพื้นที่ผิวโดยการเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินาในปริมาณที่เหมาะสม สามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด โดยสรุปผลการศึกษาที่ได้จากกระบวนการเตรียมด้วยวิธีต่างๆแสดงดังในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สรุปผลการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการต่างๆ

กระบวนการสังเคราะห์	สถานะในการเตรียม	พื้นที่ผิว( $m^2/g$ )	ประสิทธิภาพในการสลายโรดามีนบีที่ 150 นาที (เปอร์เซ็นต์)
1.กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	ตกตะกอนที่ค่าพีเอช 7 ไฮโดร-เทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลาย	6.34	34
2.กระบวนการโซลโวลเทอร์มัล	ตกตะกอนที่ค่าพีเอช 1 โซลโวลเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย	8.48	32
3.กระบวนการตกตะกอนร่วมและผ่านการแคลไซต์	ตกตะกอนที่ค่าพีเอช 7 ผ่านการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้กรดไนตริกเป็นตัวทำละลายและเติมวัสดุรองรับแกมมาอะลูมินา 1 เปอร์เซ็นต์จากน้ำหนัก	14.01	98

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี
2. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตกับสีย้อมหรือสารละลายอินทรีย์ชนิดอื่นๆ รวมถึงทดสอบการย่อยสลายแก๊สที่เป็นมลพิษ เช่น ไนโตรเจนออกไซด์
3. ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตร่วมกับวัสดุรองรับ หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดอื่นๆ ที่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้ช่วงแสงที่ตามองเห็น

รายการอ้างอิง



## รายการอ้างอิง

- (1) Zhang, X., et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of  $\text{BiVO}_4$  with different crystalline phases. Materials Chemistry and Physics 103 (2007): 162-167.
- (2) Castellote, M. and N. Bengtsson. Principles of  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis. (2011): 5-10.
- (3) Chan, S.H.S., et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 86 (2011): 1130-1158.
- (4) Xu, H., et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded  $\text{BiVO}_4$ . Materials Science and Engineering: B 147 (2008): 52-56.
- (5) Ge, L. Synthesis and characterization of novel visible-light-driven  $\text{Pd/BiVO}_4$  composite photocatalysts. Materials Letters 62 (2008): 926-928.
- (6) Rettie, A.J., et al. Combined charge carrier transport and photoelectrochemical characterization of  $\text{BiVO}_4$  single crystals: intrinsic behavior of a complex metal oxide. J Am Chem Soc 135 (2013): 11389-96.
- (7) Xu, H., et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded  $\text{BiVO}_4$ . J Hazard Mater 153 (2008): 877-84.
- (8) Ke, D., et al. Photocatalytic water splitting for  $\text{O}_2$  production under visible-light irradiation on  $\text{BiVO}_4$  nanoparticles in different sacrificial reagent solutions. Applied Catalysis A: General 350 (2008): 111-117.
- (9) Park, Y., K.J. McDonald, and K.S. Choi. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. Chem Soc Rev 42 (2013): 2321-37.
- (10) ภูสิต ปุกมณี และ จิราภรณ์ กิตติกล. ปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ของผงบิสมัธวานาเดตที่เตรียมโดยวิธีโซลโวลูทอร์มอลร่วมกับวิธีไมโครเวฟ เพื่อใช้ในการสลายตัวของสารประกอบคลอโรฟีนอล ในแหล่งน้ำธรรมชาติจากกิจกรรมทางภาคเกษตรกรรม [ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยแม่โจ้, แหล่งที่มา: [http://librae.mju.ac.th/goverment/2011119104834\\_librae/File20131016153457\\_4082.pdf](http://librae.mju.ac.th/goverment/2011119104834_librae/File20131016153457_4082.pdf) [04 มีนาคม 2558]

- (11) He, R.a., et al. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. Chinese Journal of Catalysis 35 (2014): 989–1007.
- (12) Zhu, Z., et al. Synthesis and photocatalytic behavior of BiVO<sub>4</sub> with decahedral structure. Ceramics International 39 (2013): 7461-7465.
- (13) Dong, L., et al. Structuring porous "sponge-like" BiVO<sub>4</sub> film for efficient photocatalysis under visible light illumination. J Colloid Interface Sci 393 (2013): 126-9.
- (14) จิราภรณ์ กิตติกล. การประยุกต์ใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัธวานาเดท[ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, แหล่งที่มา: [http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/mat30355sc\\_ch2.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/mat30355sc_ch2.pdf) [15 กุมภาพันธ์ 2558]
- (15) วิกีพีเดีย. Solid state reaction[ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, แหล่งที่มา: [http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2550/mat0850sk\\_ch1.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2550/mat0850sk_ch1.pdf) [06 กุมภาพันธ์ 2558]
- (16) Mi, Y., et al. Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. Materials Letters 62 (2008): 1194-1196.
- (17) Ravidhas, C., et al. Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties. Materials Science in Semiconductor Processing 30 (2015): 343-351.
- (18) Yu, J., Y. Zhang, and A. Kudo. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO<sub>4</sub> by ammonia co-precipitation process. Journal of Solid State Chemistry 182 (2009): 223-228.
- (19) Ge, L. Novel visible-light-driven Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for efficient degradation of methyl orange. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 282 (2008): 62-66.
- (20) Wang, F., et al. The synthesis of monoclinic bismuth vanadate nanoribbons and studies of photoconductive, photoresponse, and photocatalytic properties. Materials Research Bulletin 44 (2009): 1687-1691.
- (21) Shi, W., Y. Yan, and X. Yan. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO<sub>4</sub> photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. Chemical Engineering Journal 215-216 (2013): 740-746.

- (22) ดร.นพพร ทศนา และ ดร.พูนศักดิ์ พลอยประดิษฐ์. การเพิ่มประสิทธิภาพการสังเคราะห์ทางเคมีที่เป็นประโยชน์และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยการใช้ไมโครเวฟและวิทยาศาสตร์ของแข็ง [ออนไลน์]. สถาบันวิจัยจุฬาภรณ์ แหล่งที่มา: <http://www.etm.sc.mahidol.ac.th/p10.shtml> [30 มกราคม 2558]
- (23) นางสาวจุฑารัตน์ อชาวัตน์ถาวร. กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Technology)[ออนไลน์]. กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, แหล่งที่มา: [file:///C:/Users/acer/Downloads/000001106028718เปอร์เซ็นต์20\(1\).pdf](file:///C:/Users/acer/Downloads/000001106028718เปอร์เซ็นต์20(1).pdf) [8 กุมภาพันธ์ 2558]
- (24) ทีมงานทรูปลูกปัญญา. ชนิดของตัวทำละลาย[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://www.truelookpanya.com/new/cms\\_detail/knowledge/2217-00/](http://www.truelookpanya.com/new/cms_detail/knowledge/2217-00/) [14 กุมภาพันธ์ 2558]
- (25) วิกีพีเดีย. เอทานอล[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.liquor.or.th/liquor/fileupload/Ethanol.pdf> [09 กุมภาพันธ์ 2558]
- (26) NOKKONK. หมู่ ฟัง กั ชัน [ออนไลน์]. vcharkarn.com, แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/lesson/1456> [14 กุมภาพันธ์ 2558]
- (27) ฝ่ายการตลาด บ.ยนตรกิจ ออโตเซ็นเตอร์. ETHYLENE GLYCOL[ออนไลน์]. citroen club thailand, แหล่งที่มา: <http://www.citroenthai.org/info/coolant.html> [05 มกราคม 2558]
- (28) Satang, N. ogannic[ออนไลน์]. slideshare, แหล่งที่มา: <http://www.slideshare.net/sant11/15-organic-chemistry> [06 มกราคม 2558]
- (29) กรมควบคุมมลพิษ. ศูนย์ข้อมูลวัตถุอันตรายและเคมีภัณฑ์[ออนไลน์]. กรมควบคุมมลพิษ, แหล่งที่มา: <http://msds.pcd.go.th/pdf/566.pdf> [11 กุมภาพันธ์ 2558]
- (30) Siradulyakorn, T. กลีเซอรินคืออะไร? ทำมาจากอะไร? และใช้ทำอะไร? [ออนไลน์]. Siam Absolute Chemicals, แหล่งที่มา: <http://www.siamabsolute.co.th/blog/1> [06 มกราคม 2558]
- (31) Wikipedia. Glycerol[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> [21 กุมภาพันธ์ 2558]
- (32) การะเกด เทศศรี. ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน : เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยายุคใหม่. Burapha Sci. J. 18 (2013): 274-280.
- (33) ชลดา อีรการณวงศ. วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์: การสังเคราะห์ โครงสร้าง และการประยุกต์ใช้. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี 14 (2555): 44-53.



- (34) Sun, J., et al. Bismuth vanadate hollow spheres: Bubble template synthesis and enhanced photocatalytic properties for photodegradation. Applied Catalysis B: Environmental 132-133 (2013): 304-314.
- (35) Memoir, M. Supported metal oxide catalyst [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://tamagozilla.blogspot.com/2014/04/supported-metal-catalyst-supported.html> [20 กุมภาพันธ์ 2558]
- (36) Sinkler, W., et al. 3 D-TEM Study of Gamma Alumina Catalyst Supports. Microscopy and Microanalysis 12 (2006): 52-53.
- (37) Trueba, M. and S.P. Trasatti.  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. European Journal of Inorganic Chemistry 2005 (2005): 3393-3403.
- (38) Nakata, K. and A. Fujishima.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (2012): 169-189.
- (39) Tuntarawongsa, S. and T. Phaechamud. Mechanistic and Theory of Nanosuspension Physical Stability. วารสารไทยเกษตรศาสตร์และวิทยาการสุขภาพ (1) (2556): 36-41.
- (40) Group, T. บทเรียนออนไลน์ วิชาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี[ออนไลน์]. Kudbongphittayakarn School, แหล่งที่มา : <http://www.thaigoodview.com/library/studentshow/2549/nongkhai/kudbongphittayakarn/menu02.htm> [07 พฤศจิกายน 2557]
- (41) Xu, H., et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded  $\text{BiVO}_4$  catalysts. Applied Surface Science 256 (2009): 597-602.
- (42) Liu, Y., et al. Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst. Catalysis Communications 11 (2009): 210-213.
- (43) Phunpueok, A. บทที่ 7 สมบัติเชิงแสงของวัสดุสารกึ่งตัวนำ[ออนไลน์]. แหล่งที่มา : [https://www.academia.edu/5206496/เปอร์เซินต์E0เปอร์เซินต์B8%9A%E0%B8%97%E0%B8%97%E0%B8%B5\\_7\\_%E0%B8%AA%E0%B8%A1%E0%B8%9A%E0%B8%B1%E0%B8%95%E0%B8%B4%E0%B9%80%E0%B8%8A%E0%B8%B4%E0%B8%87%E0%B9%81%E0%B8%AA%E0%B8%87%E0%B8%82%](https://www.academia.edu/5206496/เปอร์เซินต์E0เปอร์เซินต์B8%9A%E0%B8%97%E0%B8%97%E0%B8%B5_7_%E0%B8%AA%E0%B8%A1%E0%B8%9A%E0%B8%B1%E0%B8%95%E0%B8%B4%E0%B9%80%E0%B8%8A%E0%B8%B4%E0%B8%87%E0%B9%81%E0%B8%AA%E0%B8%87%E0%B8%82%)

- [E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%A7%E0%B8%B1%E0%B8%AA%E0%B8%94%E0%B8%B8%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%81%E0%B8%B6\\_%E0%B8%87%E0%B8%95%E0%B8%B1%E0%B8%A7%E0%B8%99%E0%B9%8D%E0%B8%B2](#) [24 กันยายน 2557]
- (44) สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้. รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnews/0/286/12/6/CD/colorandLight/page1\\_3.html](http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnews/0/286/12/6/CD/colorandLight/page1_3.html) [15 กุมภาพันธ์ 2558]
- (45) Zhang, X., et al. Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light. J Hazard Mater 167 (2009): 911-4.
- (46) Construction, M.-H. What's So Cool About Cool Roofs?[ออนไลน์]. Continuing Education Center, แหล่งที่มา: [http://continuingeducation.construction.com/article\\_print.php?L=68&C=488](http://continuingeducation.construction.com/article_print.php?L=68&C=488) [14 กุมภาพันธ์ 2558]
- (47) ชำนาญ ห่อเกียรติ. เทคนิคการส่องสว่าง[ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, แหล่งที่มา: <http://www.bloggang.com/viewdiary.php?id=sugarandbananaleaf&group=14&month=08-2010&date=20> [11 กันยายน 2557]
- (48) คลังความรู้สู่ความเป็นเลิศ. บทเรียนที่ 9 การเร่งปฏิกิริยา[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/2\\_0\\_7\\_9\\_-\\_E0%B8%9A%E0%B8%97%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B8%B5%E0%B8%A2%E0%B8%99%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%88+9+\\_%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%9B%E0%B8%8F%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B4%E0%B8%A3%E0%B8%B4%E0%B8%A2%E0%B8%B2?groupid=308](http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/2_0_7_9_-_E0%B8%9A%E0%B8%97%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B8%B5%E0%B8%A2%E0%B8%99%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%88+9+_%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%9B%E0%B8%8F%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B4%E0%B8%A3%E0%B8%B4%E0%B8%A2%E0%B8%B2?groupid=308) [15 ธันวาคม 2558]
- (49) Yan, Y., et al. Microwave-assisted in situ synthesis of reduced graphene oxide-BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts and their enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin. J Hazard Mater 250-251 (2013): 106-14.
- (50) Zhou, Z., et al. Synthesis and photocatalytic performance of the efficient visible light photocatalyst Ag-AgCl/BiVO<sub>4</sub>. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 353-354 (2012): 22-28.

- (51) ดร.นัตตา เวชชากุล. การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์[ออนไลน์]. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, แหล่งที่มา: <http://www2.science.cmu.ac.th/qa/qa2556/%E0%B8%AA%E0%B8%A1%E0%B8%A8-7/%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%81%E0%B8%90%E0%B8%B2%E0%B8%99/SCE-7-1-11.pdf> [13 กุมภาพันธ์ 2558]
- (52) ขนิษฐา. สีย้อม[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://www.tpa.or.th/writer/read\\_this\\_book\\_topic.php?bookID=370&pageid=3&read=true&count=true](http://www.tpa.or.th/writer/read_this_book_topic.php?bookID=370&pageid=3&read=true&count=true)
- (53) ร.อ. หญิง รัชนีย์ รุกขชาติ. สีย้อมและการบำบัดสีในน้ำทิ้ง[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: 02 กุมภาพันธ์ 2558 โดยพระราชประสงค์ในพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว, ส. ชนิดของเลเซอร์ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=20&chap=5&page=t20-5-infodetail06.html> [12 มกราคม 2558]
- (55) Wikipedia. Rhodamine B[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: [http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine\\_B](http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_B) [12 มกราคม 2558]
- (56) Pookmanee, P., et al. Characterization of Bismuth Vanadate Powder Synthesized by a Hydrothermal Method. Journal of Microscopy Society of Thailand 23 (2009): 95-98.
- (57) Guo, Y., et al. Additive-free controllable fabrication of bismuth vanadates and their photocatalytic activity toward dye degradation. Applied Surface Science 256 (2010): 2215-2222.
- (58) Murakami, N., et al. Improvement of visible light photocatalytic acetaldehyde decomposition of bismuth vanadate/silica nanocomposites by cocatalyst loading. J Hazard Mater 211-212 (2012): 83-7.
- (59) Jiang, H., et al. Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation. Journal of Environmental Sciences 24 (2012): 449-457.
- (60) Tan, G., et al. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO<sub>4</sub> powders prepared via the microwave hydrothermal method. ACS Appl Mater Interfaces 5 (2013): 5186-93.

- (61) Martínez-de la Cruz, A. and U.M.G. Pérez. Photocatalytic properties of  $\text{BiVO}_4$  prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. Materials Research Bulletin 45 (2010): 135-141.
- (62) Ma, L., W.-H. Li, and J.-H. Luo. Solvothermal synthesis and characterization of well-dispersed monoclinic olive-like  $\text{BiVO}_4$  aggregates. Materials Letters 102-103 (2013): 65-67.
- (63) Li, H., G. Liu, and X. Duan. Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  with regular morphologies: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties. Materials Chemistry and Physics 115 (2009): 9-13.
- (64) Ge, L. Novel Pd/ $\text{BiVO}_4$  composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation. Materials Chemistry and Physics 107 (2008): 465-470.
- (65) tipthanya. การคำนวณขนาดของจุลผลึก (Crystallite size) ด้วยสูตรของเชอร์เรอร์ (Scherrer)[ออนไลน์]. Summer Training 2011, แหล่งที่มา: <https://nuc2011.wordpress.com/2011/04/26/%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%84%E0%B8%B3%E0%B8%99%E0%B8%A7%E0%B8%93%E0%B8%82%E0%B8%99%E0%B8%B2%E0%B8%94%E0%B8%82%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%88%E0%B8%B8%E0%B8%A5%E0%B8%9C%E0%B8%A5%E0%B8%B6%E0%B8%81/> [20 กุมภาพันธ์ 2558]
- (66) Zhou, Y., et al. An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate. Applied Catalysis A: General 375 (2010): 140-148.
- (67) Izadifard, M., G. Achari, and C. Langford. Application of Photocatalysts and LED Light Sources in Drinking Water Treatment. Catalysts 3 (2013): 726-743.
- (68) Wu, X., et al. UV, visible and near-infrared lights induced  $\text{NO}_x$  destruction activity of (Yb,Er)- $\text{NaYF}_4/\text{C-TiO}_2$  composite. Sci Rep 3 (2013): 2918.
- (69) Abdullah, A.H., H.J.M. Moey, and N.A. Yusof. Response surface methodology analysis of the photocatalytic removal of Methylene Blue using bismuth vanadate prepared via polyol route. Journal of Environmental Sciences 24 (2012): 1694-1701.

- (70) Venkatesan, R., S. Velumani, and A. Kassiba. Mechanochemical synthesis of nanostructured  $\text{BiVO}_4$  and investigations of related features. Materials Chemistry and Physics 135 (2012): 842-848.
- (71) Rössler, D., R. Kotic, and G.R. Patzke. Morphology control of  $\text{BiVO}_4$  photocatalysts: pH optimization vs. self-organization. Materials Chemistry and Physics 135 (2012): 457-466.
- (72) Cheng, B., et al. One-Pot Template-Free Hydrothermal Synthesis of Monoclinic Hollow Microspheres and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. International Journal of Photoenergy 2012 (2012): 1-10.
- (73) Nandanwar, S.U. and M. Chakraborty. Synthesis of Colloidal  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by Microemulsion and Its Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds. Chinese Journal of Catalysis 33 (2012): 1532-1541.
- (74) Nag, N.K. A study on the dispersion and catalytic activity of gamma alumina-supported palladium catalysts Catalysis Letters 24 (1994): 37-46.

ภาคผนวก ก

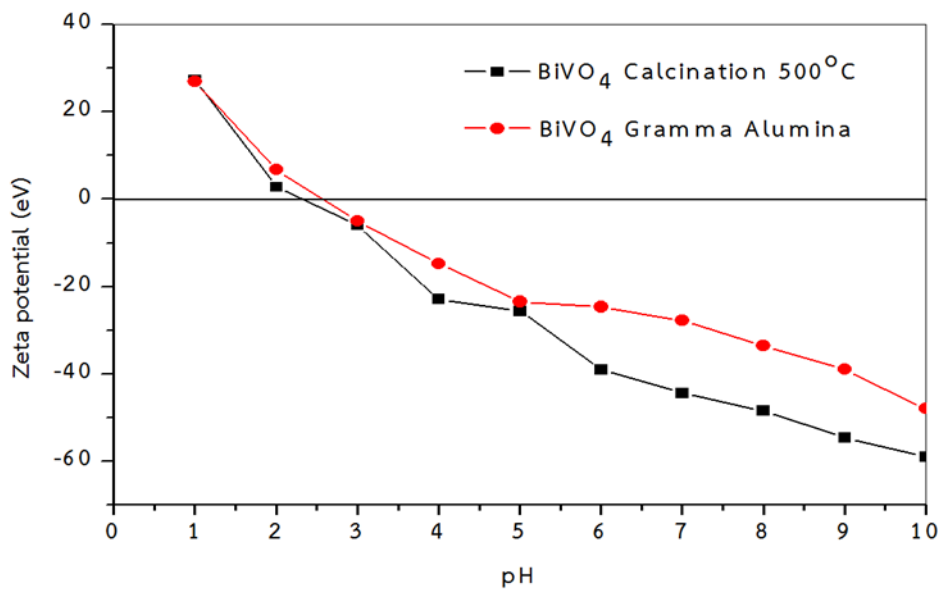
JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-014-0688, Bismuth Vanadate, (Monoclinic)

Pattern : 00-014-0688		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
<p><b>BiVO<sub>4</sub></b></p> <p>Bismuth Vanadium Oxide Clinobisvanite, syn</p>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
		15.141	2	0	2	0
		18.670	25	1	1	0
		18.988	25	0	1	1
		28.587	30	-1	3	0
		28.823	100	-1	2	1
		28.947	95	1	2	1
		30.549	25	0	4	0
		34.495	12	2	0	0
		35.222	14	0	0	2
		37.867	2	2	2	0
		39.456	6	-1	4	1
		39.546	6	1	4	1
		39.783	12	2	1	1
		40.041	10	-1	1	2
		40.246	8	1	1	2
		42.340	8	1	5	0
		42.465	12	0	5	1
		45.426	6	-2	3	1
		45.595	4	2	3	1
		45.888	6	-1	3	2
		46.035	8	1	3	2
		46.560	4	0	6	0
		46.713	16	2	4	0
		47.306	16	0	4	2
		49.961	6	-2	0	2
		50.315	8	2	0	2
		53.012	2	2	2	2
		53.245	18	-1	6	1
		53.312	18	1	6	1
		53.446	4	3	1	0
		54.582	4	0	1	3
		55.733	2	-2	5	1
		55.881	4	2	5	1
		56.066	2	-1	5	2
		56.290	2	1	5	2
		57.915	4	1	7	0
		58.075	6	0	7	1
		58.276	10	-3	2	1
		58.532	10	3	2	1
		59.262	8	1	2	3
<p><b>Lattice</b> : Monoclinic</p> <p><b>S.G.</b> : I2/a (15)</p> <p><b>a</b> = 5.19500</p> <p><b>b</b> = 11.70100</p> <p><b>c</b> = 5.09200</p> <p><b>a/b</b> = 0.44398</p> <p><b>c/b</b> = 0.43518</p>		<p><b>Mol. weight</b> = 323.92</p> <p><b>Volume [CD]</b> = 309.52</p> <p><b>Dx</b> = 6.951</p>		<p><b>beta</b> = 90.38</p> <p><b>Z</b> = 4</p>		
<p><b>Color</b>: Orange-yellow</p> <p><b>Sample preparation</b>: Sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating stoichiometric mixtures of bismuth oxide and vanadium oxide at 895 C for 16 hours.</p> <p><b>Analysis</b>: Spectrographic analysis: 0.001 to 0.01% each of Al and Si.</p> <p><b>Temperature of data collection</b>: Pattern taken at 26 C.</p> <p><b>Additional pattern</b>: See ICSD 100603 (PDF 83-1698); See ICSD 100604 (83-1699); See ICSD 31549 (PDF 75-1866).</p> <p><b>Data collection flag</b>: Ambient.</p>						
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 14 (1964)</p>						
<p><b>Radiation</b> : CuKα1</p> <p><b>Lambda</b> : 1.54050</p> <p><b>SS/FOM</b> : F30= 50(0.0178,34)</p>		<p><b>Filter</b> : Beta</p> <p><b>d-sp</b> : Not given</p>				

JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-014-0133, Bismuth Vanadate, (Tetragonal)

Pattern : 00-014-0133		Radiation = 1.540598		Quality : High		
BiVO <sub>4</sub>		<b>2<math>\theta</math></b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Bismuth Vanadium Oxide Dreyerite, syn		18.319	45	1	0	1
		24.373	100	2	0	0
		30.678	20	2	1	1
		32.680	60	1	1	2
		34.715	20	2	2	0
		37.137	4	2	0	2
		39.528	18	3	0	1
		43.805	12	1	0	3
		46.995	14	3	2	1
		48.404	50	3	1	2
		49.932	16	4	0	0
		50.765	8	2	1	3
		53.615	6	4	1	1
		56.328	12	4	2	0
		57.013	8	0	0	4
		60.974	10	3	3	2
		62.894	10	2	0	4
		65.495	6	5	0	1
		68.499	12	2	2	4
		71.024	4	5	2	1
		72.115	12	5	1	2
		78.544	6	6	0	0
		79.142	10	4	0	4
		79.806	6	2	1	5
		81.514	2	6	1	1
		82.584	6	5	3	2
		83.723	8	6	2	0
		84.305	10	4	2	4
<b>Lattice</b> : Body-centered tetragonal		<b>Mol. weight</b> = 323.92				
<b>S.G.</b> : I41/amd (141)		<b>Volume [CD]</b> = 344.10				
<b>a</b> = 7.29990	<b>Z</b> = 4	<b>Dx</b> = 6.253				
<b>c</b> = 6.45730						
<p><b>Color</b>: Orange-yellow  <b>Sample source or locality</b>: Sample was obtained from City Chemical Corp., New York, USA.  <b>Analysis</b>: Spectrographic analysis: 0.0001-0.01% each of Al and Si.  <b>Sample preparation</b>: Sample was also precipitated at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from solutions of Na<sub>3</sub> V O<sub>4</sub> and Bi ( N O<sub>3</sub> )<sub>3</sub>.  <b>Temperature of data collection</b>: Pattern taken at 26 C.  <b>General comments</b>: Changes to stable monoclinic form on heating to 400-500 C.  <b>Additional pattern</b>: See ICSD 100733 (PDF 83-1812).  <b>Data collection flag</b>: Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 14 (1964)						
<b>Radiation</b> : CuK $\alpha$ 1		<b>Filter</b> : Beta				
<b>Lambda</b> : 1.54050		<b>d-sp</b> : Not given				
<b>SS/FOM</b> : F28= 76(0.0097,38)						

## ภาคผนวก ข

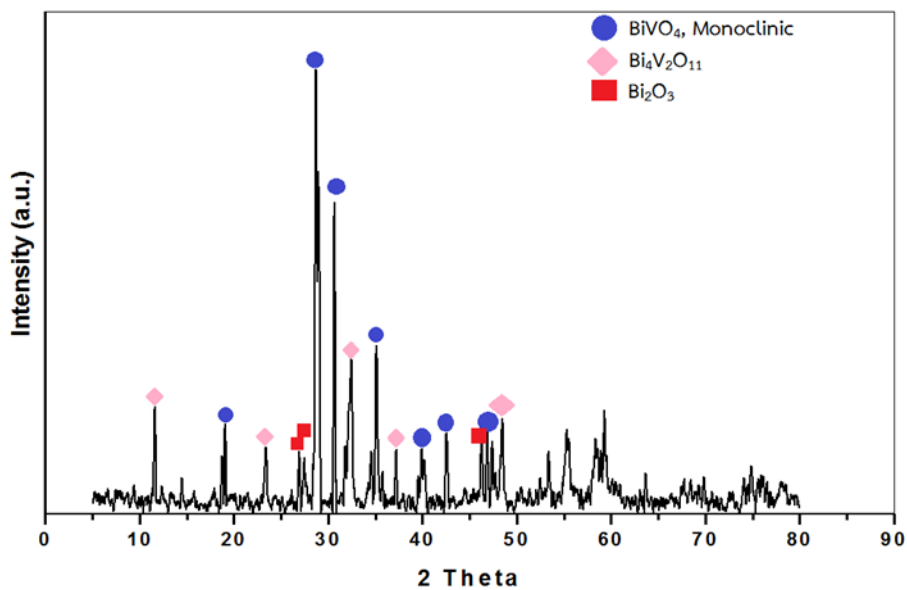


กราฟค่าประจุไฟฟ้าบนผิวของตัวอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่ค่าพีเอชต่างๆ

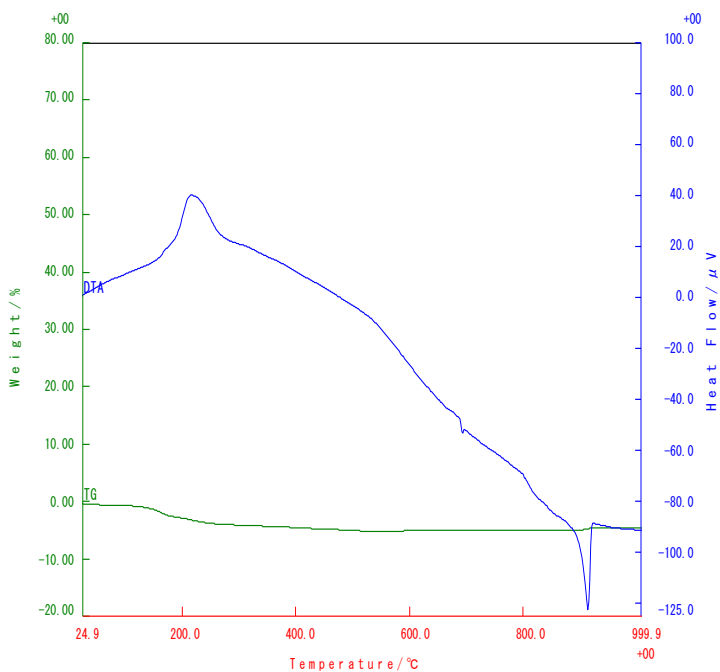




## ภาคผนวก ค



กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



กราฟ DTA/TG ของผงตัวอย่างบิส്മัทวานาเดตที่เตรียมโดยใช้กลีเซอรอลเป็นตัวทำละลาย  
สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มัลก่อนการแคลไซต์

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนันทน์ภัส ถนอมศรี เกิดวันที่ 2 ตุลาคม พ.ศ. 2532 ที่จังหวัดอ่างทอง สำเร็จการศึกษามัธยมตอนปลาย จากโรงเรียนอ่างทองปัทมโรจน์วิทยาคม สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเซรามิก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี พ.ศ. 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สาขาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2555 และสำเร็จการศึกษาในปี 2557

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “Hydrothermal synthesis and characterization of BiVO<sub>4</sub> photocatalyst powders” ในการประชุมทางวิชาการ The 9th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress (MPSGC) ระหว่างวันที่ 8-10 มกราคม พ.ศ. 2557 จัดโดย University of Malaya ประเทศมาเลเซีย

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Oral presentation เรื่อง “The effects of solvents on the solvothermal synthesis of BiVO<sub>4</sub> photocatalyst powders” ในการประชุมทางวิชาการ the 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8) วันที่ 15-16 พ.ศ. 2557 จัดโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ณ โรงแรมสวิสโซเทล เลอคองคอร์ด กรุงเทพมหานคร และได้รับการตีพิมพ์ผลงานในวารสารนานาชาติ Key Engineering Materials Vol 659 (2015) pp 154-158

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “Effect of Calcination Temperature on The Activity of BiVO<sub>4</sub> Powders” ในการประชุมทางวิชาการ PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymer (Petromat-PPC Sym 2015) วันที่ 21 เมษายน พ.ศ. 2558 จัดโดย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย

