การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลายและฤทธิ์เร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น

นางสาวสายน้ำผึ้ง ไตรรักษ์

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 2559
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

SYNTHESIS OF BISMUTH VANADATE BY MOLTEN SALT PROCESS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT

Miss Sainampeung Trirak

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

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 2016
Copyright of Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลายและฤทธิ์เร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น
โดย	นางสาวสายน้ำผึ้ง ไตรรักษ์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดุจฤทัย พงษ์เก่า คะชิมา)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

....กรรมการ

(ดร. ณัฏฐพล แรงทน)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ศิริพร ลาภเกียรติถาวร)

สายน้ำผึ้ง ไตรรักษ์ : การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลายและฤทธิ์เร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น (SYNTHESIS OF BISMUTH VANADATE BY MOLTEN SALT PROCESS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. พรนภา สุจริตวรกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์, หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็งและกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือ บิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรต และแอมโมเนียมเมทาวานาเดต และเกลือที่ใช้มี 3 ชนิด ได้แก่ ลิเทียมไนเตรต โซเดียมไนเตรต และเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต โดยทำการศึกษาผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือ (1:0-1:12) และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ ผลการศึกษาพบว่าการเติมเกลือในกระบวนการสังเคราะห์ทั้งสองกระบวนการช่วยส่งเสริมการเปลี่ยนแปลงเฟสของบิสมัทวานาเดตเป็นโครงสร้างโมโนคลินิกที่บริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่ไม่เติมเกลือ อนุภาคบิสมัทวานาเดตที่ได้จากกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งมีขนาดที่ใหญ่ระดับหลายร้อยนาโนเมตร รูปร่างและการกระจายขนาดที่ไม่สม่ำเสมอ และอนุภาคเกิดการโตขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา และการเติมเกลือในสัดส่วนที่สูงขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการย่อยสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นต่ำลง โดยตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพสูงสุด 39.61 เปอร์เซนต์ ในขณะที่กระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ให้ขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตระดับนาโนที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ และเมื่อเติมเกลือแล้วแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือ (ประมาณ 30-85 องศาเซลเซียส) ช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดี และสม่ำเสมอขึ้น มีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น จึงช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีให้สูงขึ้น โดยตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอน แบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรต (1:2) แคลไซน์ที่ 340 องศาสเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพสูงสุดที่ 67.01 เปอร์เซนต์ ซึ่งสูงกว่าตัวอย่างที่เติมเกลือลิเทียมไนเตรต (1:8) แคลไซน์ที่ 335 องศาสเซลเซียส ตัวอย่างที่เติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต (1:4) แคลไซน์ที่ 273 องศาสเซลเซียส และตัวอย่างที่ไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งมีประสิทธิภาพ 66.67, 59.80 และ 45.24 เปอร์เซนต์ ตามลำดับ

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต	....
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก	....
ปีการศึกษา	2559	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม	....

5672238923 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY
KEYWORDS:

SAINAMPEUNG TRIRAK: SYNTHESIS OF BISMUTH VANADATE BY MOLTEN SALT PROCESS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT. ADVISOR: ASST. PROF. DR. PORNAPA SUJARIDWORAKUN, CO-ADVISOR: ASST. PROF. DR. KARN SERIVALSATIT, pp.

This research studied the effect of molten salt addition on the synthesis of bismuth vanadate ($BiVO_4$) by solid state reaction and coprecipitation-calcination method. Bismuth nitrate pentahydrate and ammonium metavanadate were used as the starting precusors and three types of salts: $LiNO_3$, $NaNO_3$ and $LiNO_3$-$NaNO_3$. The weight ratio of $BiVO_4$ precusors to salts was varied from 1:0 to 1:12 and the effect of synthesis temperature was performed. As the results, it was indicated that adding the salts in both synthesis methods promoted phase transformation to pure monoclinic structure at low temperature when compared nonsalt preparation. The particle size of $BiVO_4$ synthesized by solid state reaction was large in range of hundreds nanometers in which shape and particle distribution were not homogeneous. The growth of particles was due to the increasing of the synthesis temperature. When adding salts with the higher ratio resulted in decreasing the photocatalytic activity under the visiblelight region. $BiVO_4$ synthesized by solid state reaction without adding salts at 400°C showed the highest photocatalytic activity which was about 39.61%, while shape and size of $BiVO_4$ synthesized by coprecipitation-calcination was homogeneous. Moreover, adding salt and calcination temperature higher than their melting point (around 30-85°C) contributed good and homogeneous distribution of particle leading to enhanced photocatalytic activity. $BiVO_4$ synthesized by coprecipitation-calcination with adding $NaNO_3$ (1:2) at 340°C exhibited the highest photocatalytic activity which was 67.01% followed by adding $LiNO_3$ (1:8) at 335°C, adding $LiNO_3$-$NaNO_3$ (1:4) at 273°C and nonsalt preparation at 500°C which were 66.67%, 59.80% and 45.24%, respectively.

Department:	Materials Science	Student's Signature	....
Field of Study:	Ceramic Technology	Advisor's Signature	....
Academic Year:	2016	Co-Advisor's Signature	....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี เพราะได้รับความกรุณา และความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์ ซึ่งให้คำปรึกษาต่างๆ เกี่ยวกับการดำเนินงานวิจัย และช่วยเหลือในการตรวจทานการเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน สำหรับการให้ความรู้ ตรวจทานและแก้ไขข้อผิดพลาดบางประการในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณดร. Jiaqian Qin ผู้ให้คำแนะนำ ความรู้ และสนับสนุนเครื่องมือในงานวิจัยนี้

หน่วยงานปฏิบัติการวิจัยเซรามิคขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนในด้านสถานที่ บุคลากร และเครื่องมือในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณพี่ๆ น้องๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ที่คอยให้คำแนะนำ คำปรึกษา และแลกเปลี่ยนความคิดเห็น

สุดท้ายขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวที่ให้ความรัก ความเอาใจใส่ กำลังใจ และการสนับสนุนในทุกด้าน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย....................ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.................... จ

กิตติกรรมประกาศ.................... ฉ

สารบัญ.................... ช

สารบัญตาราง....................ฑ

สารบัญภาพ .... ต

บทที่ 1 บทนำ 30

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.................... 30

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.................... 31

1.3 ขอบเขตของการวิจัย.................... 31

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 31

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 32

2.1 บิสมัทวานาเดต (Bismuth Vanadate, $BiVO_4$).................... 32

2.2 การนำไปใช้ประยุกต์ใช้งาน (Application) 36

2.3 กระบวนการเตรียมบิสมัทวานาเดต (Bismuth vanadate preparations).................... 37

2.3.1 การเตรียมด้วยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction)(9) 37

2.3.2 การเตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) (7).................... 38

2.3.3 การเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดร-โซโวลเทอร์มัล (Hydrothermal and sovochemical reactions) (10),(11).................... 39

2.3.4 การเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol–gel process) (12).................... 39

2.3.5.การเตรียมด้วยกระบวนการไมโครเวฟ (Microwave process)(14) 40

2.3.6 การเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลาย (Molten salt process)(15).................... 40

2.4 เกลือในกลุ่มไนเตรต (nitratesalt)(16).................... 41

หน้า

2.5 หลักการการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Fundamental of Photocatalysis Reaction)........... 43
2.5.1 พลังงานแสง 45
2.5.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 46
2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวแคตาลิสต์(Catalyst) 47
2.5.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Mechanism of Photocatalysis Reaction)........ 48
2.5.5 ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 50
2.6 รายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง... 51
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.. 57
3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.. 57
3.2 ขั้นตอนการวิจัย 57
3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง 57
3.2.1.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ........................ 57
3.2.1.2 ศึกษาผลของการเติมเกลือชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต........ 57
3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ 60
3.2.2.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ........................ 60
3.2.2.2 ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิต่างๆ.. 62
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติเฉพาะของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้......... 63
3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) 63

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, Fe-SEM) 63

3.3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmett Teller, BET) ... 64

3.3.4 การวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap, Eg) 64

3.3.5 ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution) 65

3.3.6 สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง 65

บทที่ 4 วิธีดำเนินการวิจัย 67

4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง 68

4.1.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ 68

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต 68

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต 71

- ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 72

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity) 75

4.1.2 ศึกษาผลของการเติมเกลือในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต 78

1) ผลของการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต 78

1.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 78

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต 79

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา 81

-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 86

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity) 87

หน้า

1.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ 89
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดต 89
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัททวานาเดต 90
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 94
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดต (Photocatalytic activity) 95
-ผลวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคบิสมัททวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วน 1:8 99
2) ผลของการเติมเกลือโซเดียมไนเตรต 100
2.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัททวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ 100
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดต 101
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา 102
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 107
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัททวานาเดต (Photocatalytic activity) 108
2.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ 110
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดต 110
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัททวานาเดต 111
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 113
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัททวานาเดต (Photocatalytic activity) 115
3) ผลของการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 117

หน้า

3.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 117
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของบิสมัทวานาเดต 118
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา 119
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 125
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity) 126
3.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซด์ 129
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต 129
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต 130
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 133
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity) 134
4.2 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ 136
4.2.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ 136
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตก่อนการแคลไซน์ 136
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต 137
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต 138
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 139
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน 142
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity) 143

หน้า

4.2.2 ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิต่างๆ.......... 146
4.2.2.1 ผลการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ช่วงอุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส) 146
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต........... 146
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต..................... 148
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)........ 150
4.2.2.2 ผลการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง........ 152
-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต........ 152
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต........ 154
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)........ 155
4.2.2.3 ผลการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง 158
-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต........ 158
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต........ 159
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน........ 162
-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)........ 163
4.2.2.4 ผลการเติมเกลือโซเดียมไนเตรต ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง........ 166
-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต........ 166

หน้า

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต.................... 167

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต
(Photocatalytic activity).. 170

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ 160

5.1 สรุปผลการวิจัย 160

5.1.1 ผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วย
กระบวนการเกิด ปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง 160

5.1.2 ผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วกระบวนการ
ตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ 161

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยเพิ่มเติม 162

.... 163

รายการอ้างอิง 163

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 169

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 เซลล์พารามิเตอร์และความยาวพันธะของโครงสร้างบิสมัทวานาเดตแบบชีไลต์และเซอร์คอน[18] 34

ตารางที่ 2.2 สมบัติของบิสมัทวานาเดต (Properties of Bismuth Vanadate) 36

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของเกลือลิเทียมไนเตรต[19] 42

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของเกลือโซเดียมไนเตรต[19] 43

ตารางที่ 2.5 แสดงชนิดแสงต่างๆ ของพลังงานแสงอาทิตย์[3] 46

ตารางที่ 4.1 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน........ 73

ตารางที่ 4.2 ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายของสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาที ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของบิสมัทวานาเดตเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส 76

ตารางที่ 4.3 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งวิเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ........ 86

ตารางที่ 4.4 ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง........ 87

ตารางที่ 4.5 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ........ 94

ตารางที่ 4.6 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 96

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส 98

ตารางที่ 4.8 การกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส 99

ตารางที่ 4.9 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ 107

ตารางที่ 4.10 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาทีภายใต้แสงที่ตามองเห็น และและค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสตตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 109

ตารางที่ 4.11 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ 114

ตารางที่ 4.12 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 116

ตารางที่ 4.13 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส 125

ตารางที่ 4.14 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัท

วานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-และโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส 127

ตารางที่ 4.15 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง 133

ตารางที่ 4.16 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 135

ตารางที่ 4.17 แถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างกัน 142

ตารางที่ 4.18 ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 144

ตารางที่ 4.19 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 151

ตารางที่ 4.20 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี ภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 156

ตารางที่ 4.21 แถบช่องว่างพลังงานนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส 162

ตารางที่ 4.22 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 164

ตารางที่ 4.23 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่แบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 171

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 ผงบิสมัทวานาเดต (ซ้าย) แร่เพอร์ไลต์ (ขวา) 32

ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสของบิสมัทวานาเดต[18] 33

ภาพที่ 2.3 โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดต (ก) เตตระโกนอลแบบซีไลต์ และ(ข) เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน[18] 33

ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตที่แสดงความยาวพันธะ(Å) (ก) โมโนคลินิกแบบซีไลต์ (ข) เตตระโกนอลแบบซีไลต์ และ(ค) เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน[18] 34

ภาพที่ 2.5 แถบโครงสร้างพลังงานของโครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตเตตระโกนอลแบบซีไลต์ (s-t $BiVO_4$) และ โมโนคลินิกแบบซีไลต์ (s-m $BiVO_4$)[6] 35

ภาพที่ 2.6 กระบวนโซลเจลโดยแสดงกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล[11] 40

ภาพที่ 2.7 การเตรียมวัสดุในกระบวนการเกลือหลอมละลาย[12] 41

ภาพที่ 2.8 การเปรียบเทียบพลังงานการเกิดออกซิเดชั่นของสารอินทรีย์แบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา[4] 44

ภาพที่ 2.9 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า[9] 45

ภาพที่ 2.10 ความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆ จากดวงอาทิตย์[1] 46

ภาพที่ 2.11 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและโลหะ[32] 48

ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตและการสังเคราะห์แสงในพืช[27] .. 49

ภาพที่ 2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง[27] 49

ภาพที่ 2.14 (B1) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรตที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (B2) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทไนเตรดเพตะไฮเดรต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (B3) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทอะซิเตทที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส[2] 53

ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนต่างๆ 59

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์.. 61

ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 68

ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 200 กำลังขยาย 20000 เท่า............ 70

ภาพที่ 4.3 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 (จ) 600 และ (ฉ) 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง............ 71

ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ............ 72

ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 73

ภาพที่ 4.6 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นของบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส 75

ภาพที่ 4.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส 75

ภาพที่ 4.8 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 – NaNO_3$ 78

ภาพที่ 4.9 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือหลอมละลายและแบบเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง............ 79

ภาพที่ 4.10 ภาพถ่าย FE-SEM ของเกลือลิเทียมไนเตรตที่กำลังขยาย 4000 เท่า 81

ภาพที่ 4.11 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัท

วานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 82

ภาพที่ 4.12 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือสังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:2 ที่กำลังขยาย 50000 เท่า แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 83

ภาพที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่แตกต่างกัน (ก) 1:0 (ข) 1:8 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 84

ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ 85

ภาพที่ 4.15 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ 85

ภาพที่ 4.16 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 87

ภาพที่ 4.17 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 87

ภาพที่ 4.18 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 89

ภาพที่ 4.19 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 280 องศาเซลเซียส และ (ข) 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1.8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 280 องศาเซลเซียส และ (ง) 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 90

ภาพที่ 4.20 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 92

ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ 93

ภาพที่ 4.22 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ 93

ภาพที่ 4.23 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 95

ภาพที่ 4.24 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 95

ภาพที่ 4.25 การกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส 99

ภาพที่ 4.26 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $NaNO_3 – KNO_3$ 100

ภาพที่ 4.27 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 101

ภาพที่ 4.28 ภาพถ่าย FE-SEM ของเกลือโซเดียมที่กำลังขยาย 150 เท่า 102

ภาพที่ 4.29ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ

และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12 103

ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือสังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:8 กำลังขยาย 10000 เท่า 104

ภาพที่ 4.31 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกัน (ก) 1:0 (ข) 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 105

ภาพที่ 4.32 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ 106

ภาพที่ 4.33 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ต่างๆ 106

ภาพที่ 4.34 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 108

ภาพที่ 4.35 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 108

ภาพที่ 4.36 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 110

ภาพที่ 4.37 ภาพถ่าย FE-SEM ผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 340 องศาเซลเซียส และ (ข) 395 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 340 องศาเซลเซียส (ง) 395 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 111

ภาพที่ 4.38 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และ

(ข) แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกัน 1:2 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 112

ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์อุณหภูมิต่างๆ 113

ภาพที่ 4.40 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 113

ภาพที่ 4.41 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 115

ภาพที่ 4.42 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 115

ภาพที่ 4.43 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 – NaNO_3$ 117

ภาพที่ 4.44 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 118

ภาพที่ 4.45 ภาพถ่าย FE-SEM เกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่กำลังขยาย 150 เท่า........ 119

ภาพที่ 4.46 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12 120

ภาพที่ 4.47 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตก่อนนำไปล้างที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย (ก) 10000 เท่า และ (ข) 50000 เท่า 121

ภาพที่ 4.48 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต (ข) 1:2 (ค) 1:4 122

ภาพที่ 4.49 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตด้วยสังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตต่างๆ 124

ภาพที่ 4.50 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตด้วยสังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตต่างๆ 124

ภาพที่ 4.51 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส 126

ภาพที่ 4.52 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส 127

ภาพที่ 4.53 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 129

ภาพที่ 4.54 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ แคลไซฯที่ (ก) 218 องศาเซลเซียส (ข) 273 องศาเซลเซียส แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:4 แคลไซน์ที่ (ค) 218 องศาเซลเซียส (ง) 273 องศาเซลเซียส 130

ภาพที่ 4.55 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (ก) แบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่ 340 องศาเซลเซียส (ข)

แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:8 แคลไซน์ที่ 340 องศาเซลเซียส 131

ภาพที่ 4.56 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 132

ภาพที่ 4.57 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 132

ภาพที่ 4.58 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาทีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 134

ภาพที่ 4.59 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 134

ภาพที่ 4.60 กราฟ XRD ของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต (precusor) เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ก่อนการแคลไซน์ 136

ภาพที่ 4.61 ภาพถ่าย FE-SEM ของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต (precusor) ที่ได้จากกระบวนการตกตะกอนร่วม ก่อนการแคลไซน์ 137

ภาพที่ 4.62 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 138

ภาพที่ 4.63 ภาพถ่าย FE-SEM ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 139

ภาพที่ 4.64 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส 140

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 4.65 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 141

ภาพที่ 4.66 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 141

ภาพที่ 4.67 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 143

ภาพที่ 4.68 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 144

ภาพที่ 4.69 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ช่วงอุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 146

ภาพที่ 4.70 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 องศาเซลเซียส 148

ภาพที่ 4.71 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 149

ภาพที่ 4.72 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 150

ภาพที่ 4.73 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส 150

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาพที่ 4.74 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 152

ภาพที่ 4.75 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 218 องศาเซลเซียส และ (ข) 273 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 218 องศาเซลเซียส และ (ง) 273 องศาเซลเซียส.................................... 154

ภาพที่ 4.76 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียส และ 273 องศาเซลเซียส 155

ภาพที่ 4.77 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 และ 273 องศาเซลเซียส 156

ภาพที่ 4.78 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 158

ภาพที่ 4.79 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิ (ก) 280 องศาเซลเซียส และ (ข) 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 280 องศาเซลเซียส และ (ง) 335 องศาเซลเซียส.. 159

ภาพที่ 4.80 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียม (ก) แบบไม่เติมเกลือ และ (ข) แบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 355 องศาเซลเซียส........... 160

ภาพที่ 4.81 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส 161

ภาพที่ 4.82 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส 161

ภาพที่ 4.83 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 163

ภาพที่ 4.84 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส 163

ภาพที่ 4.85 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมเตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง... 166

ภาพที่ 4.86 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 340 องศาเซลเซียส และ (ข) 395 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 340 องศาเซลเซียส และ (ง) 395 องศาเซลเซียส 167

ภาพที่ 4.87 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือ แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย 10000 เท่า 168

ภาพที่ 4.88 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (ก) แบบไม่เติมเกลือ และ (ข) แบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรต โดยแคลไซน์ที่ 395 องศาเซลเซียส 169

ภาพที่ 4.89 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 170

ภาพที่ 4.90 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส 171

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมลพิษทางน้ำและอากาศมีความรุนแรงมากขึ้น ดังนั้นการศึกษาวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อนำมาใช้ในการบำบัดมลพิษเหล่านั้นจึงมีความสำคัญ ซึ่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เป็นแนวทางที่ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีประสิทธิภาพสูงต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายคือไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้สูง ราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ และมีความเสถียรทางเคมี แต่เนื่องจากว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV จึงทำให้สามารถเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงยูวี (UV light, λ< 400 nm) เท่านั้น ซึ่งแสงยูวีมีปริมาณจำกัดเพียง 4 เปอร์เซ็นต์ของพลังงานแสงอาทิตย์ทั้งหมด[1] ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ได้ภายใต้ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) มาแทนที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ บิสมัทวานาเดตจัดเป็นสารกึ่งตัวนำที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งเป็นพลังงานส่วนมากในแสงอาทิตย์ โดยจากการศึกษาที่ผ่านมาบิสมัทวานาเดตสามารถสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง กระบวนการตกตะกอนร่วมกระบวนการโซลเจล กระบวนการไฮโดร-โซโวลเทอร์มัล เป็นต้น สำหรับในงานวิจัยนี้สนใจวิธีการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง และกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ โดยทำการศึกษาผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์ทั้งสองกระบวนการ ซึ่งยังไม่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายกับวัสดุบิสมัทวานาเดต ทั้งนี้กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่ง่าย อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน สามารถสังเคราะห์สารที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ และจากรายงานงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมเกลือหลอมละลายในกะบวนการสังเคราะห์ออกไซด์บางชนิด รวมถึงบิทมัสวานาเดตด้วยกระบวนการข้างต้นสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ลงได้ โดยเกลือที่ใช้เป็นเกลือที่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถถูกกำจัดออกได้ง่าย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการเตรียมที่ใช้เกลือหลอมละลาย โดยเลือกเกลือที่จุดหลอมเหลวต่ำ และศึกษาผลของการเติมเกลือหลอมละลายต่อการเกิดเฟสองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สัณฐานของอนุภาค ที่ส่งผลต่อสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ โดยหาภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาผลของชนิด และอัตราส่วนของเกลือต่อสารตั้งต้น และอุณหภูมิในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีเกลือหลอมละลาย ต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเฟส พื้นที่ผิว และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง และกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ โดยเตรียมแบบเติมและไม่เติมเกลือหลอมละลาย

1.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตดังต่อไปนี้ ผลของชนิดและอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเกลือ และอุณหภูมิในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเฟส พื้นที่ผิว และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้บิสมัทวานาเดตที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่ตอบสนองต่อแสงช่วงตามองเห็นจากกระบวนการเกลือหลอมละลาย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บิสมัทวานาเดต (Bismuth Vanadate, $BiVO_4$)

บิสมัทวานาเดต เป็นชื่อเรียกของสารกึ่งตัวนำที่มีสูตรทั่วไปคือ $BiVO_4$ โดยการเตรียมบิสมัทวานาเดตได้ถูกรายงานครั้งแรกในปี ค.ศ.1924(1) และเริ่มได้รับความสนใจมากขึ้นในด้านการนำมาใช้เพื่อเป็นเม็ดสีที่ให้สีเหลือง(Yellow Pigments) แทนตะกั่ว และแคดเมียม เนื่องจากตะกั่ว และแคดเมียม ถึงปกปิดพื้นผิวได้ดี (high hiding) แต่ก็มีความเป็นพิษสูง อีกทั้งบิสมัทวานายังมีคุณสมบัติที่เป็นเม็ดสีที่ดีคือสามารถย้อมติดได้ดี (good tinting) ปกปิดพื้นผิวได้ดี (high hiding) และไม่มีความเป็นพิษ (nontoxic)(2) นอกจากนี้บิสมัทวานาเดตเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) (3),(4) จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ เช่น ด้านอุตสาหกรรม ได้แก่ สี สิ่งทอ พลาสติก เซรามิก และด้านสิ่งแวดล้อม ได้แก่ การบำบัดน้ำเสียหรือมลพิษทางอากาศ การย่อยสลายสารอินทรีย์ สำหรับงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจบิสมัทวานาเดตในด้านสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากว่าบิสมัทวานาเดตมีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ได้ภายใต้ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็นซึ่งพบมากในพลังงานแสงอาทิตย์(5)

ภาพที่ 2.1 ผงบิสมัทวานาเดต (ซ้าย) แร่เพอร์ไลต์ (ขวา)(2)

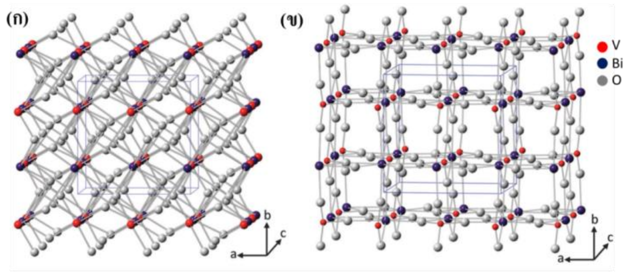
โครงสร้างบิสมัทวานาเดตมักจะเกิดในธรรมชาติในรูปของ pucherite mineral ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ซึ่งจะมีโครงสร้างอยู่ในรูปของ ออร์โธรอมบิก (orthorhombic) แต่บิสมัทวานาเดตที่ได้จากการสังเคราะห์จะรูปของชีไลต์ (scheelite) และเซอร์คอน (zircon) โดยโครงสร้างผลึกของผงบิสมัทวานาเดตประกอบด้วยโครงสร้างทั้งหมด 3 รูปแบบได้แก่ 1.โมโนคลินิกแบบชีไลต์

(scheelite structure with monoclinic, s-m) 2.เตตระโกนอลแบบชีไลต์ (sheelite structure with tetragonal, s-t) 3.เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน (zircon structure with tetragonal, z-t)(6)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิต่ำจะให้บิสมัทวานาเดตโครงสร้างเตตระโกนอลแบบเซอร์คอน (z-t) ในขณะที่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจะให้บิสมัทวานาเดตโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์ (s-m) โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสเกิดขึ้นเมื่อทำการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิ 255 องศาเซลเซียส โครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์ สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์ และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 397-497 องศาเซลเซียส โครงสร้างโครงสร้างเตตระโกนอลแบบเซอร์คอนสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์ได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.2

ภาพที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟสของบิสมัทวานาเดต(7)

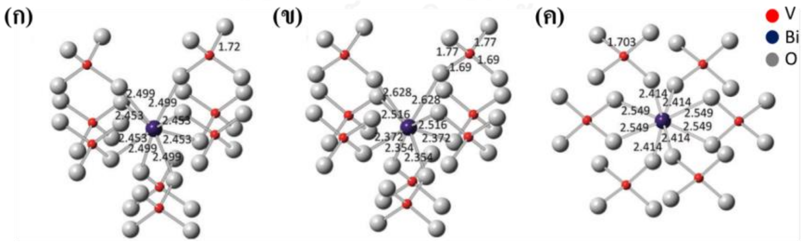
ในโครงสร้างบิสมัทวานาเดตแบบชีไลต์ แต่ละวานาเดียมไอออนจะเชื่อมต่อด้วย 4 อะตอมของออกซิเจน ในขณะที่ในแต่ละบิสมัทไอออนจะเชื่อมต่อด้วย 8 อะตอมของออกซิเจนจาก 8 ยูนิตที่แตกต่างกันของ VO_4(7) ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดต (ก) เตตระโกนอลแบบชีไลต์ และ(ข) เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน(7)

ตารางที่ 2.1 เซลล์พารามิเตอร์และความยาวพันธะของโครงสร้างบิสมัทวานาเดตแบบชีไลต์และเซอร์คอน(7)

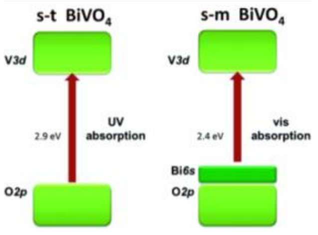
Crystal system	cell parameter				Bond length/Å	
	a	B	C	B	Bi-O	V-O
scheelite structure with monoclinic	5.193	5.090	11.697	90.4	2.354×2	1.69×2
					2.372×2	1.77×2
					2.516×2	
					2.628×2	
scheelite structure with tetragonal	5.147	5.147	11.722	90.0	2.453×4	1.72×4
					2.499×4	
zircon structure with tetragonal	7.303	7.303	6.584		2.414×4	1.70×4
					2.549×4	



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตที่แสดงความยาวพันธะ(Å) (ก) โมโนคลินิกแบบชีไลต์ (ข) เตตระโกนอลแบบชีไลต์ และ(ค) เตตระโกนอลแบบเซอร์คอน(7)

จากรายงานการวิจัย(7) พบว่าโครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตชนิดต่างๆ ให้ค่าเซลล์พารามิเตอร์และความยาวพันธะของโครงสร้างบิสมัทวานาเดตที่แตกต่างกัน ดังที่แสดงในภาพที่ 2.4 และตารางที่ 2.1 โดยในงานวิจัยได้ทำการเปรียบเทียบโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์กับโครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์ พบว่ามีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกัน ดังที่แสดงในภาพที่ 2.4(ก) และ 2.4(ข) แต่ความยาวพันธะ Bi-O และ V-O มีขนาดไม่เท่ากัน โดยจากข้อมูลตาราง

ที่ 2.1 จะแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์มีความยาวพันธะ Bi-O เท่ากับ 2.354 Å 2.372 Å 2.516 Å และ 2.628 Å และมีความยาวพันธะ V-O เท่ากับ 1.69 Å และ 1.77 Å ในขณะที่โครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์มีความยาวพันธะ Bi-O เท่ากับ 2.453 Å 2.499 Å และมีความยาวพันธะ V-O เท่ากับ 1.73 Å การที่โครงสร้างมีความยาวพันธะไม่เท่ากันเกิดเนื่องมาจาก โครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์มีการบิด (distortion) ของพันธะ Bi-O และ V-O มากกว่าโครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์ ทำให้ความยาวของพันธะโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์มีค่าความยาวพันธะ Bi-O ที่แตกต่างกันถึง 4 แบบ ซึ่งการที่ความยาวของพันธะโครงสร้างมีการบิดที่ต่างกันนั้นส่งผลถึงแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุด้วย และเมื่อศึกษาแถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์และโครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์ พบว่าโครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่โครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์ การที่โครงสร้างโมโนคลินิกแบบชีไลต์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่น้อยกว่า เนื่องมาจากภาพที่ 2.5 ในแถบวาเลนซ์ (valence band)จะมีชั้นของ O 2p และ Bi 6s อยู่ในชั้นนั้น ทำให้เมื่อตัวเร่งได้รับพลังงานที่กระตุ้นได้มากกว่าหรือเท่ากับ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ได้ ในขณะที่ในแถบวาเลนซ์ของโครงสร้างเตตระโกนอลแบบชีไลต์ จะมีเพียงชั้น O 2p เพียงอย่างเดียว ทำให้ตัวเร่งต้องได้รับพลังงานที่กระตุ้นได้มากกว่าหรือเท่ากับ 2.9 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้าได้ โดยสมบัติของบิสมัทวานาเดตแสดงดังตารางที่ 2.2



ภาพที่ 2.5 **แถบโครงสร้างพลังงานของโครงสร้างผลึกบิสมัทวานาเดตเตตระโกนอลแบบชีไลต์** (s-t $BiVO_4$) **และ โมโนคลินิกแบบชีไลต์** (s-m $BiVO_4$)(8)

ตารางที่ 2.2 สมบัติของบิสมัทวานาเดต (Properties of Bismuth Vanadate)

ชื่อ (Name)	**บิสมัทวานาเดต** (Bismuth vanadate)
สูตรทางเคมี (Formula)	$BiVO_4$
ชื่ออื่น ๆ (Synonyms)	**บิสมัทออร์โทวานาเดต, บิสมัทวานาเดต วานาดิก แอซิก, บิสมัท ซอลส์**
น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight)	323.92 **กรัมต่อโมล**
จุดหลอมเหลว (Melting point)	934 **องศาเซลเซียส**
จุดเดือด (Boiling point)	1997 **องศาเซลเซียส**
โครงสร้างผลึก (Structure)	**โมโนคลินิก**(Monoclinic), **เตตระโกนอล**(Tetragonal)
การติดไฟ (Combustibility)	**ไม่ติดไฟ**
กลิ่น (Odor)	**ไม่มีกลิ่น**
ลักษณะ (Appearance)	**เป็นผงของแข็งสีเหลือง**
การละลายในน้ำ (Solubility in water)	**ไม่ละลายในน้ำ, ละลายได้ดีในกรดแก่**
ความเสถียรภาพ (Stability)	**มีความเสถียรภายใต้สภาวะปกติ**
ความหนาแน่น (Density)	6.95 **กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร**
แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap)	2.4 **อิเล็กตรอนโวลต์สำหรับโครงสร้างแบบโมโนคลินิก**,2.9 **อิเล็กตรอนโวลต์สำหรับโครงสร้างแบบเตตระโกนอล**
ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	6.98

2.2 **การนำไปใช้ประยุกต์ใช้งาน** (Application)

บิสมัทวานาเดต มีความเป็นเม็ดสีเหลืองคุณภาพสูง สามารถย้อมติดได้ดี (good tinting) ปกปิดพื้นผิวได้ดี (high hiding) นอกจากนั้นยังมีความความต้านทานต่อตัวทำละลาย, กรด, ด่าง และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และมีความคงทนต่อแสงอาทิตย์ และทนต่อสภาพอากาศ ทำให้มีความเหมาะสมที่จะใช้ในงานด้านต่างๆ หลายด้าน อาทิเช่น ด้านอุตสาหกรรม เช่น การเคลือบ

สียานยนต์ เคลือบผลิตภัณฑ์ เคลือบเซรามิค ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าประจุบวกในแบตเตอรี่ลิเทียม และใช้เป็นสีทาได้ เป็นต้น ด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การย่อยสลายสารอินทรีย์เป็นต้น

2.3 **กระบวนการเตรียมบิสมัทวานาเดต** (Bismuth vanadate preparations)

การเตรียมบิสมัทวานาเดตสามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ การเตรียมด้วยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction),การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (coprecipitation),การเตรียมด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal reaction), การเตรียมด้วยวิธีการไฮโดร-โซโวลเทอร์มัล (hydrothermal and sovochemical reactions), การเตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล (sol–gel process), และการเตรียมด้วยวิธีไมโครเวฟ (microwave process) เป็นต้น โดยกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมส่งผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่เตรียมได้

2.3.1 **การเตรียมด้วยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง** (Solid state reaction)(9)

การเตรียมด้วยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งเป็นวิธีที่เตรียมง่าย และสามารถสังเคราะห์ให้ได้ในปริมาณที่มาก เป็นวิธีการเตรียมตัวอย่างแบบผง โดยนำสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งมาในอัตราส่วนที่ต้องการ จากนั้นจึงนำไปบด และผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน ต่อมานำไปเผาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ตามที่ต้องการ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง เช่น ธรรมชาติของสารตั้งต้น และสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาค และลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค โดยถ้าใช้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และอนุภาคของสารตั้งต้นเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ใกล้ทำให้สามารถเกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ประกอบด้วย เช่น การผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันของอนุภาค ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น อุณภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น การเตรียมด้วยการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง เป็นการเตรียมที่มีความนิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายน้อยเมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ และขั้นตอนไม่ซับซ้อน อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมดังกล่าวก็มักจะมีปัญหาคือ สารที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ มักมีการเกาะกลุ่มเป็นก้อนโต (agglomeration) นอกจากนั้นสารที่สังเคราะห์ได้บางทีมี

ความบริสุทธิ์ต่ำ มีการปนเปื้อนสิ่งแปลกปลอม (contamination) ที่อาจปะปนมาจากอุปกรณ์ที่ใช้เตรียม ทำให้บางทีอาจได้เฟสที่ไม่ต้องการในสารที่สังเคราะห์

2.3.2 การเตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) (7)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนตกตะกอนร่วมถือ เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอีกวิธีหนึ่ง เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยในกระบวนการตกตะกอนร่วมยังมีส่วนในการควบคุมลักษณะเฉพาะของวัสดุที่สังเคราะห์ ให้มีขนาด รูปร่าง การกระจายตัวของอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต้องการได้ นอกจากนั้นระยะเวลาในการปั่นกวนของสารละลายที่ใช้ระยะเวลามากพอ ยังมีผลต่อการที่จะทำให้ได้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามการที่ใช้ระยะเวลาในการปั่นกวนสารที่นานเกินไปก็ไม่ใช่วิธีที่ดีเสมอไป เนื่องจากว่าอนุภาคที่ได้ออกมาจะเกิดการมาเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ กระบวนการตกตะกอนร่วนสามารถทำได้ โดยการผสมกันระหว่างสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้ในการสังเคราะห์ และสารละลายที่จะใช้เป็นตัวรองรับ จากนั้นก็ทำการเติมตัวตกตะกอน (precipitant)ลงไป โดยขั้นตอนนี้จะเป็นการรวมตัวกันของตัวตกตะกอน และสารที่จะเกิดไปเป็นตะกอน ปั่นกวนให้เข้ากัน โดยจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาการเกิดการตกตะกอน และเป็นการย่อยตะกอน ทำให้ตะกอนมีการรวมตัวกันทำให้มีกลุ่มก้อนของตะกอนที่ใหญ่ขึ้น หลังจากนั้นจังนำไปกรอง ซึ่งเป็นการแยกตะกอนออกจาสารละลาย โดยทั่วไปนิยมใช้เป็นกระดาษกรอง หรือวัสดุที่เหมาะสมกับขนาดอนุภาคของตะกอนต่อจากนั้นจึงนำตะกอนที่กรองได้ไปล้างตะกอน และนำไปทำให้ตะกอนแห้ง

กระบวนการตกตะกอนจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเติมตัวตกตะกอนเข้าไปในสารละลายที่เตรียมไว้ แล้วทำให้สารละลายนั้นมีความอิ่มตัวอย่างยิ่งยวด (supersaturated solution) โดยการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้จะประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) โดยเกิดขึ้นจากการที่อนุภาคเล็กๆ ที่เรียกว่า นิวคลีไอ (nuclei) เกิดการรวมตัวกันจากนั้นเกิดการเติบโตขยายเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น เรียกว่า อนุภาคคอลลอยด์ (colloidal particle) ในการเกิดปฏิกิริยาถ้าอัตราการเกิดนิวเคลียสสูง จะทำให้อัตราการโตช้า ทำให้อนุภาคตะกอนที่ได้ออกมามีขนาดเล็ก ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราการเกิดนิวเคลียสต่ำ จะทำให้อัตรา

การโตเร็ว ทำให้อนุภาคตะกอนที่ได้ออกมามีขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังมีที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคตะกอน เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสาร อัตราเร็วในการผสมสาร และสภาพการละลายของตะกอน เป็นต้น

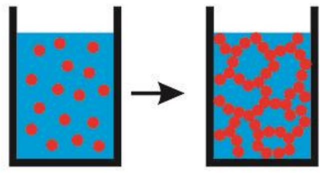
2.3.3 การเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดร-โซโวลเทอร์มัล (Hydrothermal and sovochemical reactions) (10),(11)

การเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดร-โซโวลเทอร์มัล เป็นการสังเคราะห์สารภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิ สารละลาย และความดันในภาชนะปิด (autoclave) เป็นกระบวนการที่เตรียมง่าย สามารถทำได้ในขั้นเดียว และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่สูง ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงโดยการเตรียมด้วยกระบวนการนี้ยังมีส่วนในการควบคุมลักษณะเฉพาะของวัสดุที่สังเคราะห์ ให้มีขนาด รูปร่าง การกระจายตัวของอนุภาคที่ต้องการได้ขนาด ความแตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลกับกระบวนการโซโวลเทอร์มัลคือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะใช้น้ำในการเป็นสารละลาย ในขณะที่โซโวลเทอร์มัลจะใช้สารละลายอื่นๆ เช่น เอทานอล เมทานอล เป็นต้น

2.3.4 การเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol–gel process) (12)

การเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีแบบเปียก (wet process) โดยทั่วไปกระบวนการทั่วไปเริ่มจากการที่เตรียมสารตั้งต้นในรูปสารละลายมาผสมกันจนเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นสายโซ่ยาวเกิดขึ้น โดยเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล (sol) เป็นของแข็งที่เรียกว่า (gel) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 การเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจลได้รับความนิยมอย่างมากในการผลิตวัสดุ เนื่องจากว่าสามารถนำมาใช้ผลิตให้ได้วัสดุในรูปแบบต่างๆ เช่น ไฟเบอร์ ผง การเคลือบฟิล์ม และตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น นอกจากนี้การผลิตด้วยกระบวนการโซลเจลยังให้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วย เพราะว่าเป็นการเตรียมสารในระดับโมเลกุล ทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 2.6 **กระบวนโซลเจลโดยแสดงกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล**(13)

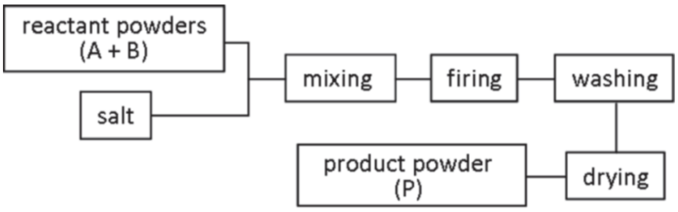
2.3.5.**การเตรียมด้วยกระบวนการไมโครเวฟ** (Microwave process)(14)

การเตรียมด้วยกระบวนการไมโครเวฟ เป็นการเตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่มีความถี่ในช่วง 300 เมกะเฮิรตซ์ถึง 300 กิกะเฮิรตซ์ ข้อดีของกระบวนการนี้คือ เตรียมได้ง่าย และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าวิธีการสังเคราะห์แบบอื่น แต่ก็ยังมีข้อเสียคือ ไม่สามารถสังเคราะห์ในปริมาณที่มากได้ โดยหลักการทำงานของกระบวนการไมโครเวฟคือ ไมโครเวฟแผ่คลื่นไมโครเวฟไปทุกทิศทางในเตา ทำให้วัสดุที่เตรียมในการสังเคราะห์สามารถดูดกลืนคลื่นได้ เมื่อคลื่นไปกระทบกับวัสดุทุกทิศทางจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สูง โดยกระบวนการนี้สามารถที่จะควบคุมอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้อย่างแม่นยำ ซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

2.3.6 **การเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลาย** (Molten salt process)(15)

การเตรียมด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลาย (molten salt process) เป็นหนึ่งในวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยการใช้เกลือเป็นตัวกลาง (medium) ในการเตรียมสารประกอบออกไซด์ (complex oxides) กระบวนการนี้จะเริ่มต้นด้วยการเป็นการผสมเกลือเข้ากับสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยเกลือที่ใช้จะทำหน้าที่เหมือนสารเติมแต่ง (additives) ที่จะเข้าไปเพิ่มอัตราเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งให้เพิ่มขึ้นในระยะเวลาที่ยาวขึ้น โดยเมื่อวิธีการคือจะต้องให้ความร้อนที่มากกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือ เพื่อที่เกลือจะเกิดการหลอมเหลวขึ้นและเกิดการฟอร์มตัวของอนุภาคเกิดขึ้น โดยอนุภาคเกลือที่หลอมละลาย และการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์นี้จะมีส่วนในการควบคุมลักษณะเฉพาะของวัสดุที่สังเคราะห์ ให้มีขนาดและรูปร่างที่ต้องการ ต่อมาเมื่อได้สังเคราะห์ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้วก็จะต้องนำมาล้างเกลือออก

ด้วยน้ำกลั่น หรือเอทานอล แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำให้แห้ง จากกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าเป็นกระบวนการที่เหมือนกับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพียงแต่ว่ามีการเติมเกลือเข้ามา และตอนท้ายมีการล้างเกลือออกไป ดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 การเตรียมวัสดุในกระบวนการเกลือหลอมละลาย(15)

ดังนั้นจึงเห็นได้ว่ากระบวนการเกลือหลอมละลายเป็นกระบวนการที่สามารถทำได้ง่าย และสามารถสังเคราะห์ให้ได้ในปริมาณที่มาก เกลือที่ใช้ส่วนใหญ่อยู่ในกลุ่มของซัลไฟต์ คลอไรด์ และไนเตรต คุณสมบัติของเกลือที่ดีจะต้องมีความเสถียร (stable) ละลายน้ำได้ง่าย เพื่อที่จะง่ายต่อการล้างออก นอกจากนั้นแล้วต้องราคาไม่แพง และหาซื้อได้ง่าย

2.4 เกลือในกลุ่มไนเตรต (nitratesalt)(16)

เกลือในกลุ่มไนเตรต คือเกลือที่มีอนุพันธ์เป็นไนเตรต โดยทั่วไปได้แก่ เกลือลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) และโซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) ซึ่งเกลือที่มีลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น สามารถละลายน้ำได้ง่าย

-เกลือลิเทียมไนเตรต

เกลือลิเทียมไนเตรต มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว สังเคราะห์ได้จากกรดไนตริกและลิเทียมคาร์บอเนต ดังสมการที่ 2.1

$$Li_2CO_3 + 2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ LiNO_3 + H_2O + CO_2 \qquad \text{(สมการ 2.1)}$$

เมื่อมีการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) โดยเกลือลิเทียมไนเตรตจะให้ ลิเทียมออกไซด์ และออกซิเจน ดังสมการที่ 2.2

$$4\ LiNO_3 \longrightarrow 2\ Li_2O + 4\ NO_2 + O_2 \qquad \text{(สมการ 2.2)}$$

โดยเกลือลิเทียมไนเตรตมีสมบัติดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของเกลือลิเทียมไนเตรต(17)

ชื่อ (Name)	**ลิเทียมไนเตรต** (Lithium Nitrate)
สูตรทางเคมี (Formula)	$LiNO_3$
น้ำหนักโมเลกุล(Molecular weight)	68.946 **กรัมต่อโมล**
ความหนาแน่น (Density)	2.38 **กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร**
จุดหลอมเหลว (Melting point)	255 **องศาเซลเซียส**
จุดเดือด (Boiling point)	600 **องศาเซลเซียส**
ลักษณะภายนอก (Appearance)	**ของแข็งสีขาวจนถึงสีเหลืองอ่อน**
กลิ่น (Odor)	**ไม่มีกลิ่น**
ความสามารถในการละลายน้ำ (Solubility in water)	234 **กรัมต่อ** 100 **มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ** 100 **องศาเซลเซียส**
ความสามารถในการละลาย (Solubility)	**เอทานอล เมทานอล ไพริดีน แอมโมเนีย และอะซิโตน**

-เกลือโซเดียมไนเตรต

เกลือโซเดียมไนเตรต เป็นเกลือที่มีลักษณะของแข็ง สีขาว ดังรูปภาพที่ 2.9 สามารถละลายได้ดีในน้ำ โดยเกลือโซเดียมไนเตรต สามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยากันของกรดไนตริกกับโซเดียมคาร์บอร์เนต หรือโซเดียมไบคาร์บอเนต ดังสมการที่ 2.3 และ 2.4

$$2\ HNO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaNO_3 + H_2O + CO_2 \quad \text{(สมการ 2.3)}$$

$$HNO_3 + NaHCO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O + CO_2 \quad \text{(สมการ 2.4)}$$

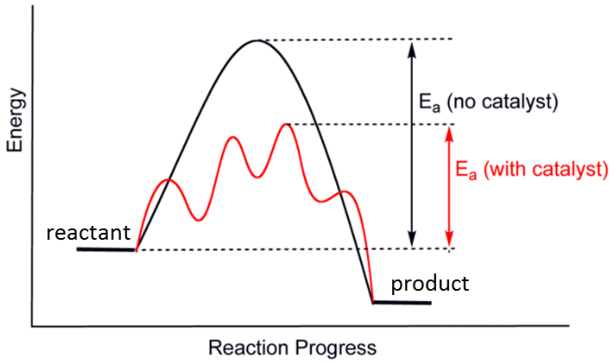
โดยเกลือโซเดียมไนเตรตมีสมบัติดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของเกลือโซเดียมไนเตรต(17)

ชื่อ (Name)	**โซเดียมไนเตรต** (Sodium Nitrate)
สูตรทางเคมี (Formula)	NaNO3
น้ำหนักโมเลกุล(Molecular weight)	84.9947 **กรัมต่อโมล**
ความหนาแน่น (Density)	2.257 **กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร**
จุดหลอมเหลว (Melting point)	310 **องศาเซลเซียส**
จุดเดือด (Boiling point)	380 **องศาเซลเซียส**
ลักษณะภายนอก (Appearance)	**ของแข็งสีขาว**
กลิ่น (Odor)	**ไม่มีกลิ่น**
ความสามารถในการละลายน้ำ (Solubility in water)	180 **กรัมต่อ** 100 **มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ** 100 **องศาเซลเซียส**
ความสามารถในการละลาย (Solubility)	**ละลายได้ดีในน้ำเอทานอล เมทานอล ละลายได้บ้างในไพริดีน และไม่ละลายในอะซิโตน**

2.5 **หลักการการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง** (Fundamental of Photocatalysis Reaction)

หลักการการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง เป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวคะตะลิสต์(catalyst) เช่น สารกึ่งตัวนำ บิสมัททวานาเดต โดยการใช้แสงในการกระตุ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สลาย หรือหายไปเมื่อปฏิกิริยานั้นเสร็จสิ้นลง เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสงซึ่งมีการให้พลังงานโฟตอน (photon energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงาน(band gap energy) จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ($E \geq E_{bg}$)



ภาพที่ 2.8 **การเปรียบเทียบพลังงานการเกิดออกซิเดชั่นของสารอินทรีย์แบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา**(18)

โดยจากภาพที่ 2.8 จะแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของสารอินทรีย์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นของสารอินทรีย์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่ามากกว่า และค่าพลังงานการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงไปสำหรับปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าพลังงานของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์จะยังคงเท่าเดิม จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเร็วขึ้น โดยการลดพลังงานกระตุ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถตอบสนองต่อแสงได้ โดยสามารถเกิดการกระตุ้นได้เมื่อมีการให้พลังงานที่มีมากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy)

การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง จะต้องมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้

1.พลังงานแสง ที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับที่ค่าแถบช่องว่างพลังงาน

2.ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะตัวนำ (transition metal), สารกึ่งตัวนำ (semicondutor)

3.ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ (oxidants) อื่นๆ

4.น้ำ

2.5.1 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง คือการให้พลังงานโฟตอนหรือพลังงานกระตุ้นกับระบบ เมื่อให้พลังงานโฟตอนมากพอก็จะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของพลังค์ (Planck's equation) ดังต่อไปนี้

$$E= hv =hc/ \lambda$$

โดยที่ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy,จูล)

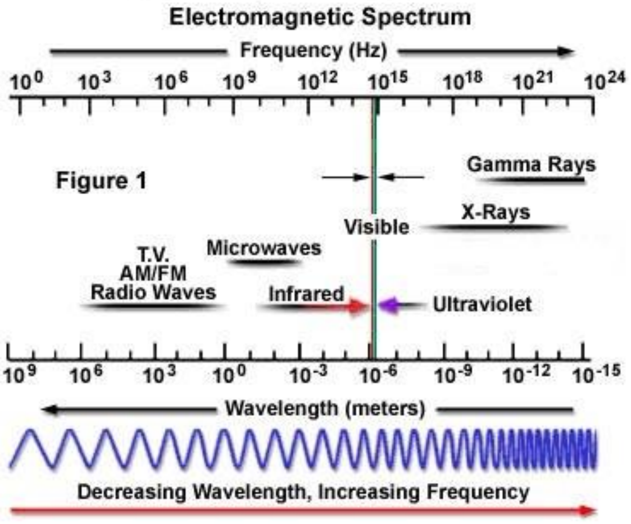
h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) มีค่า 6.625×10^{-34} จูลต่อวินาที

c คือ ความเร็วของคลื่นแสงมีค่า 2.998×10^{8} เมตรต่อวินาที

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

V คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ ต่อวินาที$^{-1}$)

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและคลื่นแสงจะพบว่า เมื่อคลื่นแสงมีความยาวคลื่นลดลงจะมีพลังงานแสงมากขึ้น ดังภาพที่ 2.9

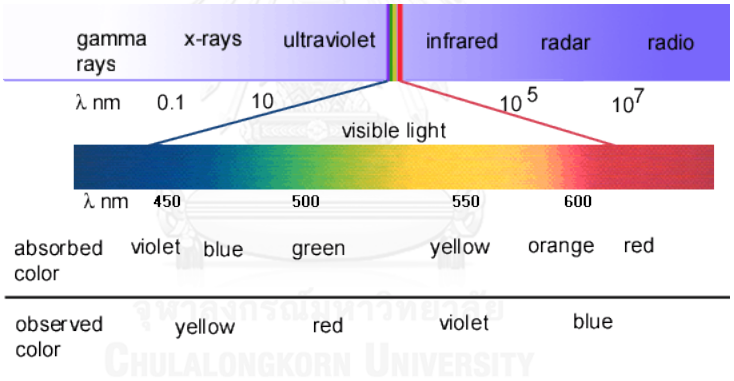


ภาพที่ 2.9 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า(19)

ตารางที่ 2.5 แสดงชนิดแสงต่างๆ ของพลังงานแสงอาทิตย์(20)

ชนิดแสงต่างๆ	ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)
รังสีอัลตราไวโอเลตซี (ultraviolet C, UVC)	100-280
รังสีอัลตราไวโอเลตบี (ultraviolet B, UVB)	280-315
รังสีอัลตราไวโอเลตเอ (ultraviolet A, UVA)	315-400
แสงที่ตามองเห็น (visible light)	400-700
รังสีอินฟราเรด (infrared light)	700-1700

ถึงแม้ว่าแสงอัลตราไวโอเลตจะมีพลังงานสูง จึงได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง แต่อย่างไรก็ตามแสงที่ตามองเห็น (visible light) ได้รับความสนใจในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นอย่างมากกว่า เนื่องจากว่าเป็นพลังงานที่พบมากในพลังงานแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก ในขณะที่แสงอัลตราไวโอเลตที่พบในดวงอาทิตย์มีแค่ 4 เปอร์เซ็นต์จากพลังงานทั้งหมด



ภาพที่ 2.10 ความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆ จากดวงอาทิตย์(21)

2.5.2 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สามารถแบ่งได้ 2 ประเภท โดยพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis) เป็นการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของเหลว มีข้อดีคือสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย แต่ในขณะเดียวกันการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก

สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์นั้นทำได้ยาก ทำให้การนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใช้จ่ายสูง

2. การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis) เป็นการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง

2.5.3 **ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวแคตาลิสต์**(Catalyst)

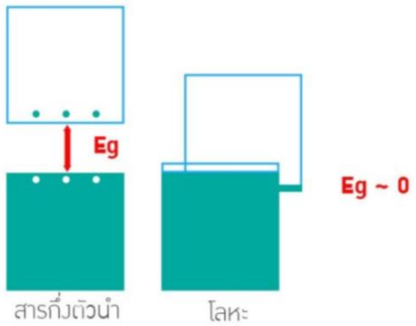
ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวแคตาลิสต์(catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีสมบัติเหมือนเดิม ไม่เกิดการสูญหายไป และไม่ทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดสารที่ไม่ต้องการ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานการกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (activation energy,Ea) ให้ต่ำลง จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานการกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น จึงไปเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา

สารที่ใช้เป็นตัว catalyst ในปฏิกิริยา photocatalysis ได้แก่

1) โลหะตัวนำ (transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิเกิล เป็นต้น

2) สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น

เมื่อพิจารณาในโครงสร้างแถบพลังงานจะประกอบด้วยแถบวาเลนส์ (valence band) และแถบการนำไฟฟ้า(conduction band) ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าอยู่ใกล้กัน ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานซ้อนทับกัน ในขณะที่สารกึ่งตัวนำจะมีแถบวาเลนส์และแถบการนำไฟฟ้าจะไม่ติดกัน ทำให้เกิดเป็นช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน(band gap)

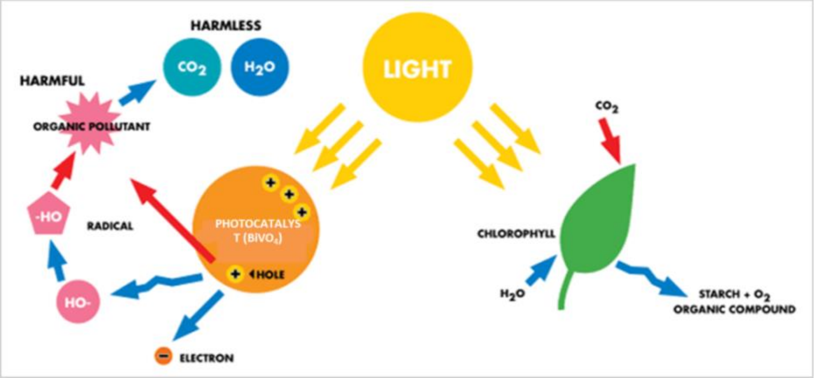


ภาพที่ 2.11 **แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและโลหะ**(22)

การที่โลหะไม่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ทำให้เมื่อมีพลังงานมากระตุ้น อิเล็กตรอนที่อยู่แถบวาเลนซ์สามารถเคลื่อนที่ไปแถบนำไฟฟ้าได้ง่าย แต่ในขณะเดียวกันก็สามารเคลื่อนที่กลับไปแถบวาเลนซ์ได้ง่ายเช่นกัน ทำให้เกิดปัญหาการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (recombination) ได้ง่าย ในขณะที่สารกึ่งตัวนำจะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานคั่นอยู่ทำให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นได้ยากกว่าโลหะ

2.5.4 **กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง** (Mechanism of Photocatalysis Reaction)

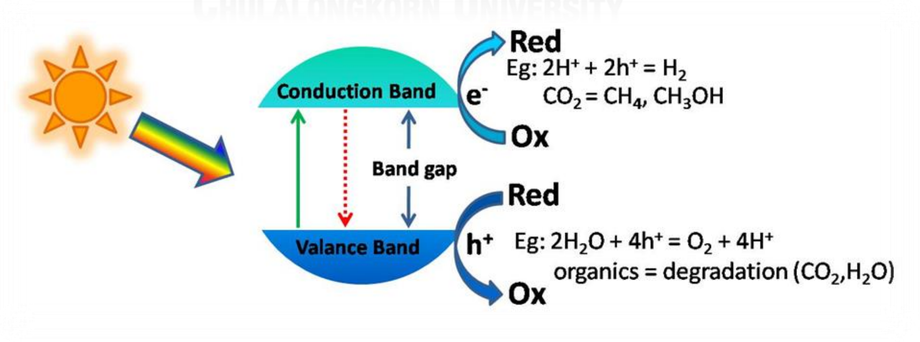
การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวาเดตจะทำหน้าที่ตรงกันข้ามกับการสังเคราะห์แสงในพืช คือในการสังเคราะห์แสงในพืชจะมีการใช้คลอโรฟิลล์ในการดูดซับแสงและเปลี่ยนให้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ กลายเป็นออกซิเจน และกลูโคส ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตจะทำหน้าที่ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นคาร์บอนไซด์และน้ำ ดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตและการสังเคราะห์แสงในพืช(23)

ในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง เกิดขึ้นเมื่อพลังงานแสงมากระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล(Electron – Hole Pairs, e^-/ h^+) เกิดขึ้น โดยเกิดจากการที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ เคลื่อนที่ไปชั้นแถบการนำไฟฟ้า จากนั้นจะเกิดโฮลที่ชั้นแถบการนำไฟฟ้าขึ้น ต่อมาอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชั่น (reduction) กับออกซิเจนในอากาศ และเกิดซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide redical,O2$^{\bullet}$)ออกมา ในขณะที่โฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น (oxidation) กับน้ำและหมู่ไฮดอรอกซิล ทำให้เกิดไอดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl redical,OH$^{\bullet}$) ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นคาร์บอนไซด์และน้ำ ดังภาพที่ 2.15

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 2.13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง(23)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแสงของบิสมัทวานาเดตจะแสดงดังสมการต่อไปนี้

ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง

$$BiVO_4 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$$ (สมการ 2.1)

ปฏิกิริยาออกซิเดชั่น

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^\bullet$$ (สมการ 2.5)

$$h^+_{VB} + H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^+$$ (สมการ 2.6)

ปฏิกิริยารีดักชั่น

$$e^-_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$$ (สมการ 2.2)

$$O_2^{\bullet -} + 2H_2O \rightarrow 2H_2O_2$$ (สมการ 2.3)

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH^\bullet$$ (สมการ 2.4)

2.5.5 ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นมีหลายประการ โดยปัจจัยหลักที่สำคัญที่ควรพิจารณาคือ สมบัติของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการดูดซับแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮล และอัตราการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้มีโอกาสที่จะดูดซับแสงที่มาทำปฏิกิริยาได้มาก จึงเกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮลเร็วขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวที่มากกว่า จะทำให้การเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเร็วกว่าด้วย ดังนั้นจึงควรพิจารณาว่าการตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากจะ

ส่งผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงหรือการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลมากกว่ากัน นอกจากนี้แล้วลักษณะทางโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาก็ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเช่นเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างผลึกที่มีผลึกไม่สมบูรณ์ หรือเป็นอสัณฐาน (amorphous) มักจะพบจุดบกพร่อง ซึ่งทำให้โอกาสเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ง่าย ซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงลดลง

2.6 รายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตัวอย่างงานวิจัยการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสได้แก่

Saimi Tokunaga และคณะ(7) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสโดยการละลาย $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ และ $Na_3VO_4 \cdot 7H_2O$ ในกรดไนตริกที่อุณหภูมิห้อง โดยเติม Na_2CO_3 หรือ $NaHCO_3$ และใช้เวลาในการเตรียม 4.5-46 ชั่วโมง พบว่าบิสมัทวานาเดตที่เตรียม 4.5 ชั่วโมงจะเกิดโครงสร้าง tetragonal และเริ่มปรากฏโครงสร้าง monoclinic เมื่อเตรียมบิสมัทวานาเดตที่ 9 และ 24 ชั่วโมง และบิสมัทวานาเดตจะเกิดโครงสร้าง monoclinic อย่างสมบูรณ์ที่ 46 ชั่วโมง โดยขนาดอนุภาคของบิสมัทวานาเดตที่เตรียม 4.5 ชั่วโมง จะได้ประมาณ 2 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคของบิสมัทวานาเดตที่เตรียม 24 ชั่วโมง จะได้ประมาณ 1 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคของบิสมัทวานาเดตที่เตรียม 46 ชั่วโมงจะได้ประมาณ 0.2-1 ไมโครเมตร ซึ่งมีความเป็นผลึกที่ดีที่สุด และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์กับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตพบว่าบิสมัทวานาเดตโครงสร้าง monoclinic มีสมบัติที่ดีกว่า tetragonal

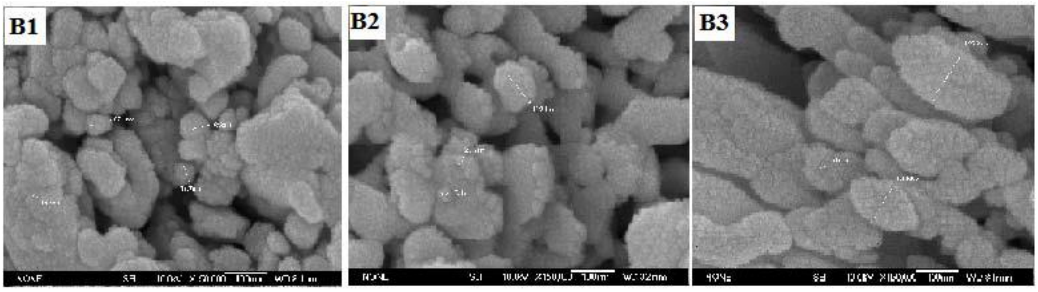
ตัวอย่างงานวิจัยการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการ solution combustion ได้แก่

Zhijie Zhang และคณะ(24) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิต่ำด้วยวิธีการ solution combustion โดยเตรียมสารละลาย A ซึ่งก็คือ $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ กับกรดซิตริกที่ละลายในกรดไนตริก และเตรียมสารละลาย B ซึ่งก็คือ NH_4VO_3 กับกรดซิตริกที่ละลายในน้ำกลั่นอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสจากนั้นผสมสารละลาย A และB เข้าด้วยกัน และเติม

$NH_3 \cdot H_2O$ เข้าไป นำไปอบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้าง monoclinic และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1.6 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีที่มีความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตรได้ถึง 99.2% ในเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น เมื่อเทียบกับการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของ TiO_2 (Degussa P25) ที่ทำได้ 92.0% ภายใต้สภาวะเดียวกัน

ตัวอย่างงานวิจัยการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ได้แก่

Abdul Halim Abdullah และคณะ(25) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยการเตรียมสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต จากการผสมกันระหว่างสารละลายบิสมัทอะซิเตทกับแอมโมเนียมเมตะวานาเดต จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตด้วยแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต จะเกิดการตกตะกอนขึ้นมา จากนั้นนำตะกอนที่ได้มากรอง และล้างตะกอน จากนั้นนำไปอบที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งคืน จึงได้สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตออกมา นำสารตั้งต้นบิทมัทวานาเดตที่ได้เผาแคลไซด์ที่ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นได้ทำการทดลองเตรียมสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตอีกครั้ง โดยทำการทดลองด้วยวิธีเดิม เพียงแต่เปลี่ยนสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจากบิสมัทอะซิเตทเป็นบิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรต เมื่อได้สารตั้งต้นบิทมัทวานาเดตแล้วจึงนำไปเผาแคลไซด์ที่ 300 และ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซด์มีส่วนที่สำคัญต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาค โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะมีลักษณะเล็กเป็นทรงกลม เกาะกลุ่มกัน ในขณะที่อนุภาคสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะมีลักษณะทรงกลม ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น เกาะกลุ่มกันมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะได้อนุภาคจะมีการเกาะกลุ่มกันเป็นลักษณะเป็น flake structure ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อนุภาคจะมีการเกาะกันแบบทรงกลมไร้รูปร่าง (irregular spherical structure) ดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 (B1) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรตที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส (B2) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทไนเตรดเพตะไฮเดรต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส (B3) บิทมัทวานาเดตที่เตรียมจากบิสมัทอะซิเตทที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส(25)

Jianqiang Yu และคณะ(26) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากการเติมแอมโมเนียลงไปในสารละลายผสม $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ และ NH_4VO_3 ภายใต้อุณหภูมิห้อง ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าวิธีการตกตะกอนร่วม และการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ มีผลต่อขนาดเกรน และการทำให้เกิดเป็นโครงสร้าง monoclinic และ tetragonal โดยสารที่สังเคราะห์ได้เกิดโครงสร้าง monoclinic อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป และที่อุณหภูมิ 200 300 400 และ 500 องศาเซลเซียสพบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะ 31 26 4.2 และ 7.8 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อทำการทดลองเทียบกับวิธีเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยการผสม $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ และ NH_4VO_3 จากนั้นนำไปอบที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาบดทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่าจะเกิดเป็นโครงสร้าง monoclinic อ ย่างสมบูรณ์ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1.8 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ พบว่าพื้นที่ผิวมีความสำคัญต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ โดยสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงสามารถย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ 97.6% ในระยะเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น เมื่อเทียบกับวิธีเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งสามารถย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ 96.7% ภายใต้สภาวะเดียวกัน

A.Martinez-de la Cruz และคณะ(27) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยการใช้ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ละลายใน HNO_3 และ NH_4VO_3 ละลายใน NH_4OH และใช้ NH_4OH ในการปรับค่าพีเอช ให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 61 ชั่วโมง พบว่าจะเกิดเป็นโครงสร้าง monoclinic ได้อย่างสมบูรณ์ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 1.5 ตารางเมตรต่อกรัมและเมื่อเปรียบเทียบกับการสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยการใช้ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ และ NH_4VO_3 พบว่าเกิดเป็นโครงสร้าง monoclinic ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 0.3 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อนำสารที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนร่วมที่พีเอชต่างๆ ไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์พบว่า ค่าพีเอชของสารละลายโรดามีนบีในขณะทดสอบปฏิกิกิริยามีผลต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ โดยที่ค่าพีเอช 10 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ถึง 99% ในระยะเวลา 300 นาที

ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์สารด้วยกระบวนการใช้เกลือหลอมละลาย ได้แก่

Joo-Sin Lee(28)ได้ทำการสังเคราะห์ ผง $NdAlO_3$ (Lanthanide aluminate) โดยใช้กระบวนการเกลือหลอมละลาย โดยเกลือที่เลือกใช้คือ เกลือ NaCl และเกลือ KCl ซึ่งเกลือ NaCl และเกลือ KCl มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 801 องศาเซลเซียส และ 771 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยในการสังเคราะห์ได้ทำการผสม Nd_2O_3 และ Al_2O_3 เข้าด้วยกัน จะได้เป็นสารตั้งต้นออกมา ต่อจากนั้นได้นำสารตั้งต้นมาผสมกับเกลือ NaCl หรือเกลือ KCl โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือ คือ 4:1 จากนั้นนำไปเผาให้ความร้อนในช่วง 700-1200 องศาเซลเซียส พบว่า สารตั้งต้นที่เตรียมโดยใช้เกลือ NaCl หรือเกลือ KCl สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเฟส $NdAlO_3$ อย่างสมบูรณ์ ได้ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เมื่อทำการสังเคราะห์เปรียบเทียบกับกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง คือการนำ Nd_2O_3 และ Al_2O มาผสมเข้าด้วยกัน พบว่าเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียส สารที่สังเคราะห์ได้ก็ยังไม่สามารถที่จะเกิดเฟส $NdAlO_3$ อย่างสมบูรณ์ได้ และต่อมาเมื่อนำสารสังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าสารสังเคราะหด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลาย ซึ่งมีเกลือ NaCl หรือเกลือ KCl ด้วยนั้นจะให้รูปร่างอนุภาคที่คล้ายกัน คือเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ในขณะที่สารสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งอนุภาคจะมีหลายขนาด ซึ่งการที่อนุภาคมีหลาย

ขนาดเป็นเพราะว่าปฏิกิริยาเกิดช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาในเกลือหลอมละลาย การที่มีเกลือเข้ามาช่วยในการเกิดปฏิกิริยา เกลือจะทำหน้าที่เป็น template ช่วยให้ Nd_2O_3 ทำปฏิกิริยากับ Al_2O_3 ได้ดีขึ้น

จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่ากระบวนการเกลือหลอมละลาย เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์สารในกรณีที่ต้องการสังเคราะห์สารในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าวิธีโดยทั่วไป และเป็นการเตรียมอนุภาคผลึกเดี่ยวอย่างง่ายด้วยการใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเกลือที่เลือกใช้เข้าช่วย โดยจะเกลือจะเหมือนทำหน้าที่เป็นฟลักซ์ (flux) ซึ่งในวิธีสังเคราะห์ดังกล่าวจะต้องคำนึงถึงจุดหลอมเหลวของเกลือด้วย

ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ด้วยกระบวนการใช้เกลือหลอมละลาย ได้แก่

Ye Liu และคณะ(29) ได้ศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิต่ำโดยวิธีการใช้เกลือหลอมละลาย พบว่าการเกิดโครงสร้าง monoclinic และ tetragonal สามารถควบคุมได้ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ และอัตราส่วนโดยน้ำหนักเกลือ $LiNO_3$-$NaNO_3$ ต่อบิสมัทวานาเดต โดยที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเกลือ $LiNO_3$-$NaNO_3$ ต่อสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตคือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง จะได้โครงสร้าง monoclinic เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุมีค่าความยาวคลื่นอยู่ประมาณ 520 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในแสงช่วงตามองเห็น เมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์

Chunguang Liและคณะ(30)ได้ศึกษาการการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยวิธีการใช้เกลือหลอมละลายโดยอัตราส่วนโดยน้ำหนักเกลือ $LiNO_3$ต่อบิสมัทวานาเดตที่ 6:1, 12:1 และ 24:1 นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง ตามลำดับ เปรียบเทียบกับการเตรียมโดยการให้ความร้อนโดยตรงในการเตรียมบิสมัทวานาเดตที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์ให้มีโครงสร้าง monoclinic ที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสเป็นเวลา18 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 30- 52 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะของบิสมัทวานาเดตที่เผาแคลไซน์ 500 องศา

เซลเซียสคือ 1.9 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่บิสมัทวานาเดตที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 18 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนเกลือ$LiNO_3$ ต่อบิสมัทวานาเดตที่ 6:1, 12:1 และ 24:1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 24.1, 18.2 และ 10.0 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์กับ rhodamine dye solution ภายใต้ความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็นได้ พบว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักเกลือ $LiNO_3$ ต่อบิสมัทวานาเดตที่ 24:1 ให้สมบัติที่ดีที่สุด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรต ($Bi(NO_3)_3$•$5H_2O$, AR grade, Aldrich Chem)

2. แอมโมเนียมเมทาวานาเดต (NH_4VO_3, AR grade, Ajax Finechem)

3. เกลือลิเทียมไนเตรต($LiNO_3$, AR grade, Lobachemie)

4. เกลือโซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$, AR grade, Ajax Finechem)

5. เอทานอล (Ethanol absolute, AR grade, Merck)

6. กรดไนตริก (HNO_3 65%, AR grade, Orec)

7. โรดามีน บี (Rhodamine B, AR grade, Lobachemie)

3.2 ขั้นตอนการวิจัย

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

3.2.1.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

การเตรียมบิสมัทวานาเดตโดยนำสารตั้งต้นสำหรับเตรียมบิสมัทวานาเดตได้แก่ $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$ 2.91 กรัมกับ NH_4VO_3 0.702 กรัม นำไปบดให้ละเอียด และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส

3.2.1.2 ศึกษาผลของการเติมเกลือชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

การเตรียมบิสมัทวานาเดตโดยนำสารตั้งต้นสำหรับเตรียมบิสมัทวานาเดตได้แก่ $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$ 2.91 กรัมกับ NH_4VO_3 0.702 กรัม นำไปบดให้ละเอียด และนำไปผสมกับเกลือชนิดต่างๆ ได้แก่ เกลือลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$), โซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) และเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ($LiNO_3$-$NaNO_3$) สำหรับการศึกษาผลของการเติมเกลือชนิดต่างๆ ได้ทำ

การเปลี่ยนสัดส่วนโดยน้ำหนักของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต(ที่เตรียมด้วยกระบวนการ 3.2.2.1) ต่อเกลือ ที่สัดส่วน ดังนี้ 1:0, 1:4, 1:8 และ 1:12 และกำหนดอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ในกระบวนการสังเคราะห์ที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือที่เติมนั้น ดังต่อไปนี้

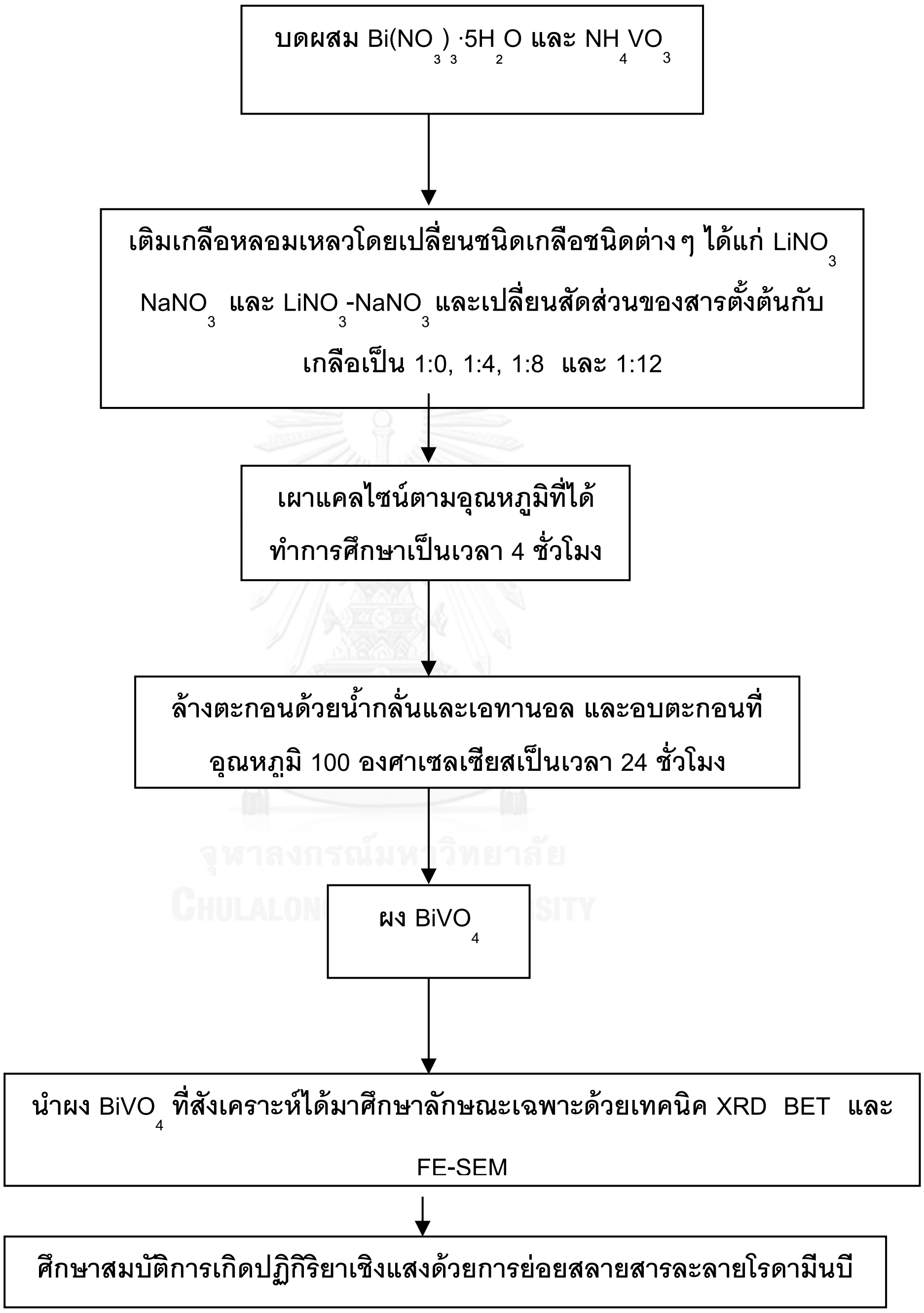
1) $LiNO_3$ ใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 280 องศาเซลเซียส (จุดหลอมเหลวของ $LiNO_3$ อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2) $NaNO_3$ ใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 340 องศาเซลเซียส (จุดหลอมเหลวของ $NaNO_3$ อยู่ที่ 310องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3) $LiNO_3$- $NaNO_3$โดยสัดส่วนน้ำหนักของ $LiNO_3$:$NaNO_3$ คือ 27:23 ใช้อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่น และเอทานอล อบตะกอนให้แห้งภายในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงได้ผงบิสมัทวานาเดตออกมา จากนั้นนำไปศึกษาหาลักษณะเฉพาะต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

แผนผังงานวิจัย



ภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนต่าง ๆ

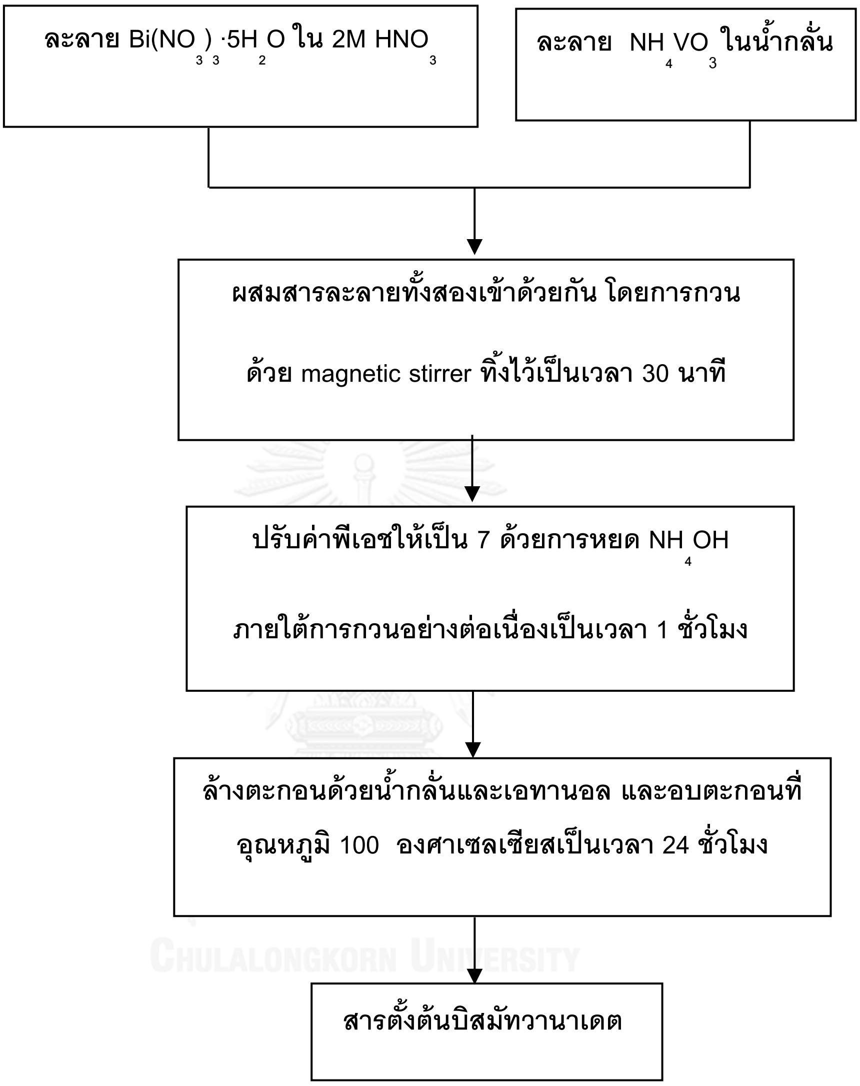
จากนั้นทำการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ของการเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยเกลือแต่ละชนิด โดยทำการเตรียมบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือ ซึ่งทำการเลือกอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือที่ดีที่สุดในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี โดยเกลือลิเทียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซสเซียส เกลือโซเดียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซสเซียส และเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซสเซียส

3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์

3.2.2.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

การเตรียมสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตทำได้โดยเตรียมสารละลายที่ 1 โดยการละลาย $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ 2.91 กรัมใน HNO_3 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 180 มิลลิลิตร และเตรียมสารละลายที่ 2 โดยการละลาย NH_4VO_3 0.702 กรัมในน้ำกลั่น 180 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่อง 30 นาที ผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน แล้วปรับค่าพีเอชด้วยกรดไนตริกให้เท่ากับ 7 ปั่นกวนสารละลายทั้งสองอย่างต่อเนื่อง 1 ชั่วโมง นำสารที่ได้ไปล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น 4000 มิลลิลิตร และเอทานอล 500 มิลลิลิตร อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต (แสดงในภาพที่ 3.2)ในกระบวนการเติมเกลือหลอมละลายต่อไป นอกจากนั้นได้นำสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 200 300 400 และ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

แผนผังงานวิจัย



CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาพที่ 3.2 การสังเคราะห์สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์

3.2.2.2 ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยทำการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ของการเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยเกลือแต่ละชนิด โดยทำการเตรียมบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือ ซึ่งเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับการเตรียมบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือ (ที่เตรียมด้วย 3.2.2.1)

จากนั้นทำการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ของการเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยเกลือแต่ละชนิดได้แก่ เกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่ 218 และ 273 องศาเซลเซียส เกลือลิเทียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส และเกลือโซเดียมไนเตรต ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส โดยนำไปเปรียบเทียบกับการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ที่ทำการเติมเกลือที่สภาวะเดียวกัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.3 การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติเฉพาะของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้

3.3.1 วิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสด้วยเครื่อง X-ray diffractionmeter (XRD; D8- Advance, Bruker AXS Model D8 Discover) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยมี Cu-K$\lambda\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดแสง X-ray ที่มีความต่างศักย์เป็น 40 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้า 25 มิลลิแอมแปร์ อัตราการวิเคราะห์เฟสเป็น 0.2 องศา/วินาที โดยใช้มุม 2θ จาก 5 ถึง 80 องศา โดยโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกสามารถหาได้ด้วยสมการ Scherrer ดังที่แสดงที่สมการ 3.1

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$ (สมการ 3.1)

เมื่อ D_c คือขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)

K คือค่าคงที่ Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.89

λ คือความยาวคลื่น X-ray มีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร

β คือความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของพีค XRD (full width at half-maximum (FWHM))

θ คือมุมสะท้อน (Diffraction angle)

3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, Fe-SEM)

สำหรับการเตรียมตัวอย่างโดยการนำผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้ มาทำการกระจายตัว โดยใส่ลงในเอทานอล และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic probe) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปหยดลงบนกระจกสไลด์ แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง และ

นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปติดกับแท่นวางตัวอย่างโดยใช้เทปคาร์บอน และนำไปฉาบผิวด้วยทองคำ ก่อนนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (JEOL JSM 7610 F) โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 5.0 kV และถ่ายภาพที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

3.3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmett Teller, BET)

นำตัวอย่างของผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการต่างกันไปที่สภาวะต่างๆ มาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิคบีอีที (Brunauer Emmett Teller) ด้วยเครื่อง micromeritics ASAP 2020 โดยศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนผิว

3.3.4 การวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap, Eg)

การวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงานทำโดยใช้เครื่อง UV-VIS spectrophotometer โหมด diffuse reflectance spectra ซึ่งค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap, Eg) สามารถหาได้จากสมการ Kubelka Munk ดังสมการ 3.2 และ 3.3

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \text{(สมการ 3.2)}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

เมื่อ R คือ การสะท้อน (Refletance)

F(R) คือ ค่าฟังก์ชันของการสะท้อน ซึ่งคือค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (absorbance coefficient, α)

$$F(R)E = A(E - E_g)^n \qquad \text{(สมการ 3.3)}$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ตาม

E คือ ค่าพลังงานโฟตรอน (eV)

E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (eV)

n คือ เลขชี้กำลังทรานซิชัน

ในกรณีของการทดสอบกับผงบิสมัทวานาเดต ค่า n=1/2

3.3.5 ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution)

วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวอนุภาคด้วยเทคนิค laser light scattering x โดยใช้เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle Sizing Unified System) รุ่น mastersizer 2000 สามารถวัดขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง ในช่วง 0.02-2000 **μm** โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ผ่านลำแสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ จะเกิดการเลี้ยวเบนของแสงขึ้นในมุมต่างๆ ตามลักษณะขนาดของอนุภาคที่แสงเลเซอร์ตกกระทบ โดยมุมการเลี้ยวเบนของแสงจะแปรผกผันกับขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคมีขนาดใหญ่ มุมของการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์จะแคบ แต่ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็ก มุมของการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์จะกว้าง ซึ่งความเข้มแสงที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ที่มุมต่างๆ จะถูกตรวจวัดด้วยหัวตรวจวัดของเครื่องวัดขนาดอนุภาค และจะถูกนำมาคำนวณเป็นค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคได้

3.3.6 สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

โดยการทดสอบการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงยูวีด้วยหลอด Xenon lamp โดยมีความเข้มของแสง (light intensity) ที่ความสูง 7.5 cm ที่ 404 mW หรือ 521 mW/cm^2 ซึ่งมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

1) เตรียมสารละลายโรดามีนบีความเข้มข้น 0.01 มิลลิโมลาร์ ปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายโรดามีนบีที่ความยาวคลื่น 556 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงระหว่างความยาวคลื่นภายใต้แสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร)

2) นำผงบิสมัทวานาเดต 0.2 กรัม ใส่ลงในสารละลายโรดามีนบีปริมาตร 200 มิลลิลิตร ผสมกวนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องในที่มืดด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที

3) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเซนตริฟิวก์ (centrifuge) ความเร็วรอบ 6000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใสไปวัดค่าการดูดกลืนแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 556 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

4) ทำซ้ำจนกระทั่งผงตัวอย่างดูดซับสารละลายโรดามีนบีจนอิ่มตัว จากนั้นเปลี่ยนจากการกวนในที่มืดเป็นภาวะภายใต้การฉายแสงทุก 10 นาที เป็นเวลา 120 นาที โดยทำเช่นเดิมจนสีของสารละลายโรดามีนบีเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใสไม่มีสี

5) นำค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ทั้งหมดไปคำนวณหาประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ 3.3 โดยทำการ plot กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปของสารละลายโรดามีนบีกับเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายโรดามีนบี

$$\%D = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_t}\right) \times 100$$

(สมการ 3.3)

โดยที่ %D คือ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี

A_o คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโรดามีนบี

A_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายโรดามีนบีที่เวลาต่างๆ

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 4
วิธีดำเนินการวิจัย

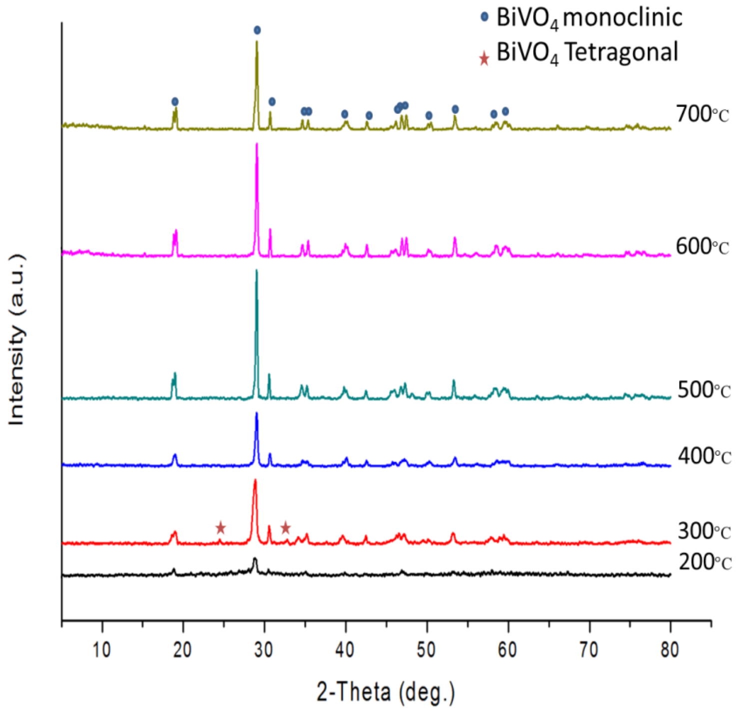
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดต โดยได้แบ่งการทดลองเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยมีการเปรียบเทียบกันระหว่างการไม่เติม และการเติมเกลือหลอมละลาย และส่วนที่ 2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแล้วเผาแคลไซน์ (coprecipitation-calcination) และมีการเปรียบเทียบกันระหว่างการไม่เติม และการเติมเกลือหลอมละลาย โดยได้ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้แก่ ผลของชนิดและอัตราส่วนของเกลือต่อสารตั้งต้น อุณหภูมิในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเฟส พื้นที่ผิว และสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นด้วยการทดสอบสารละลายโรดามีนบี ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น (visible light)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

4.1.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.1 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส) ดังแสดงในภาพที่ 4.1 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แสดงโครงสร้างผลึกอสัณฐาน (armorphous) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ยังไม่เป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ และต่อมาเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ในช่วง

300-700 องศาเซลเซียส จะแสดงโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal, JCPD file no. 00-014-0133) ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 700 องศาเซลเซียสจะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว

ดังนั้นจากข้อมูลจึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซด์จะช่วยให้ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมีความเป็นผลึกที่มากขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสเป็นต้นไปจะพบโครงสร้างเฟสโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว

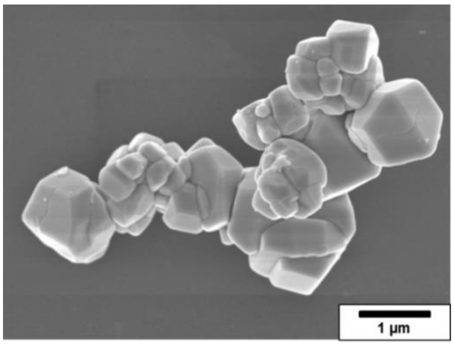
สำหรับกลไกการเกิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้[28]

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \leftrightarrow BiONO_3 + 2HNO_3 \quad \text{(สมการ 4.1)}$$

$$BiONO_3 + NH_4VO_3 \leftrightarrow BiVO_4 + NH_4NO_3 \quad \text{(สมการ 4.2)}$$

จากงานวิจัยที่ผ่านมา(31) ได้มีการศึกษาและอธิบายผลของการเกิดโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยคือ เมื่อนำสารตั้งต้นบิสมัทไนเตรดเพนตะไฮเดรต ($Bi(NO_3)_3{\bullet}5H_2O$) กับ แอมโมเนียมเมทาวานาเดต (NH_4VO_3) นำไปบดผสมให้ละเอียด และผ่านการแคลไซน์ จะเกิดปฏิกิยาดังสมการที่ 4.1 และ 4.2 จากปฏิกิยาดังกล่าวได้มีการเกิดนิวเคลียส (nucleation) เกิดเป็นนิวคลีไอ จากนั้นนิวคลีไอได้เกาะกลุ่มกัน และเติบโตอย่างรวดเร็ว ในสภาวะที่ระบบมีความเป็นกรดอย่างมากในตอนแรก ส่งผลให้อนุภาคบิสมัทวานาเดตมีการฟอร์มตัวกันเป็นรูปทรงหลายหน้า (polyhedron-shape) ดังจะเห็นได้จากการนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส มาศึกษาโครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM) พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ แคลไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส มีลักษณะอนุภาคผลึกรูป polyhedrons ค่อนข้างใหญ่ มีขนาดและรูปร่าง

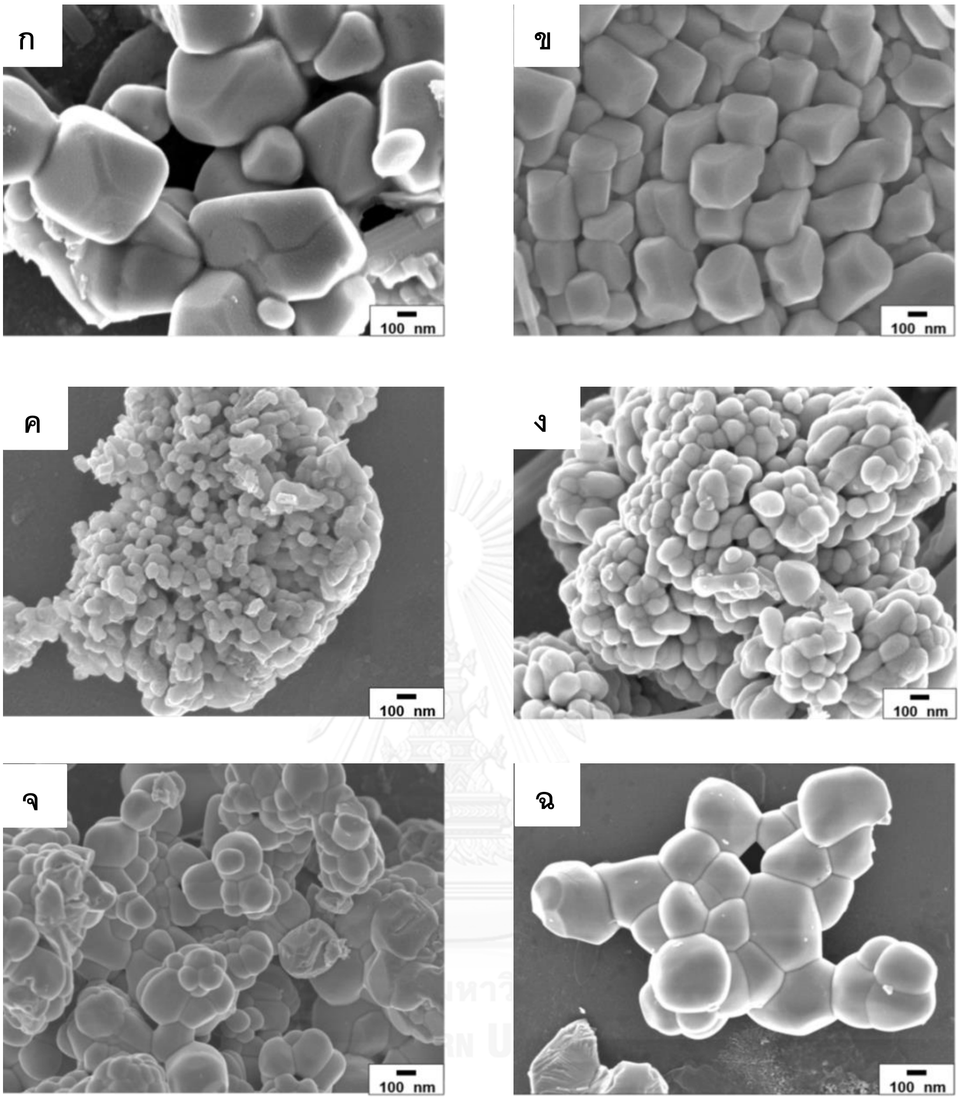
ไม่สม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคที่วัดจากภาพถ่าย FE-SEM เฉลี่ยเท่ากับ 230-970 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2 (กำลังขยาย 20000 เท่า) และภาพ 4.3 (ก) (กำลังขยาย 50000 เท่า)



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 200 กำลังขยาย 20000 เท่า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



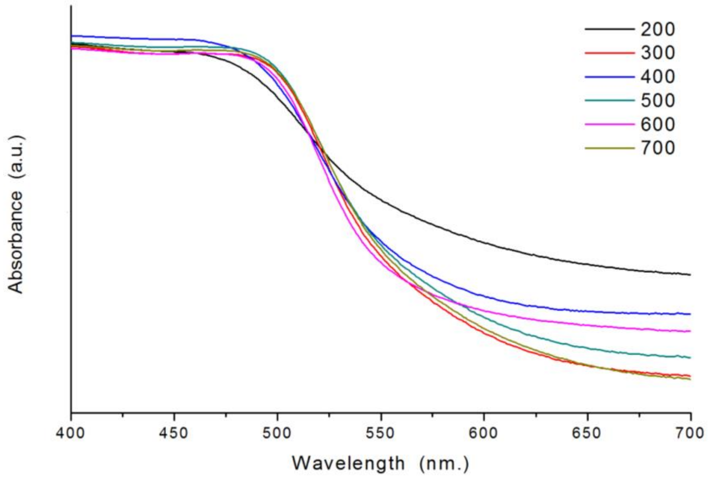
ภาพที่ 4.3 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 (จ) 600 และ (ฉ) 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่ามีลักษณะอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 460 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.3 (ข) (กำลังขยาย 50000 เท่า)

จากภาพที่ 4.3 (ค) (ง) (จ) และ (ฉ) ได้แสดงว่าอนุภาคของผงตัวอย่างที่เผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส อนุภาคมีขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ และมีการเกาะกลุ่มกัน (agglomerate) โดยผงตัวอย่างที่เผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีลักษณะ

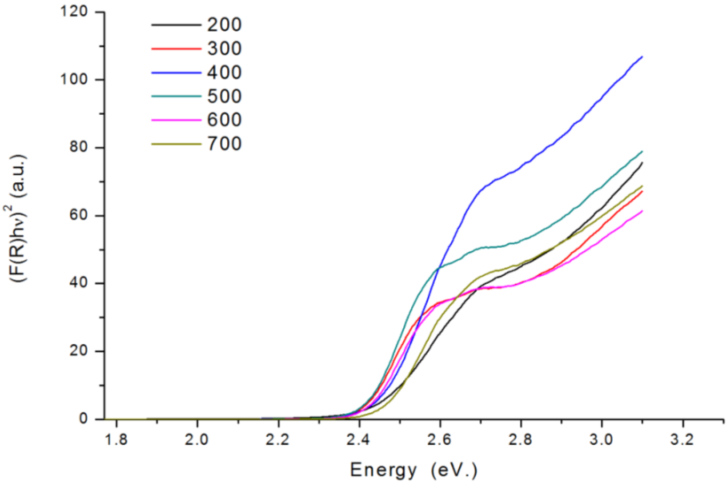
อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าผงตัวอย่างที่เผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มีผลต่อการโตของขนาดอนุภาค สำหรับผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยวัดจากภาพถ่าย FE-SEM 70, 70-230, 120-400, 300-600 นาโนเมตร ตามลำดับ

- ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 4.5 **กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง** $(F(R)h\nu)^2$ **กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ**

ตารางที่ 4.1 **ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน**

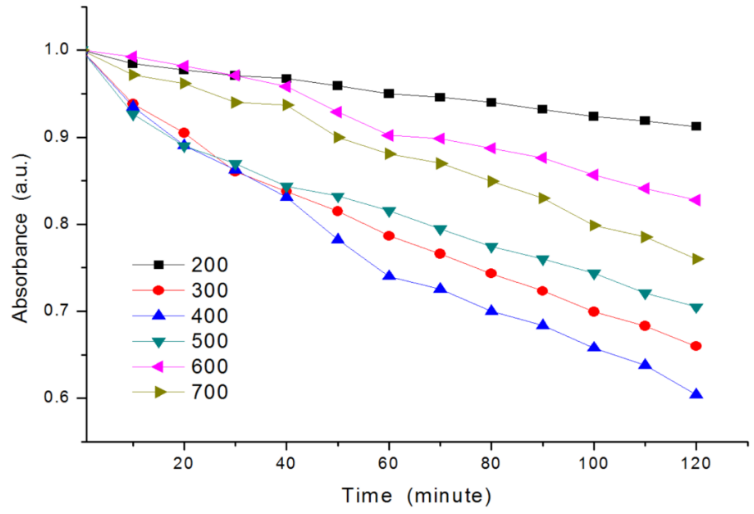
อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)
1) 200	2.37	≤ 524
2) 300	2.36	≤ 526
3) 400	2.42	≤ 513
4) 500	2.38	≤ 522
5) 600	2.39	≤ 520
6) 700	2.37	≤ 524

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันที่ช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค Diffused Reflectance UV-Vis Spectroscopy (UV/DRS) พบว่า จากภาพที่ 4.4 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถดูดซับแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 513-526 นาโนเมตร

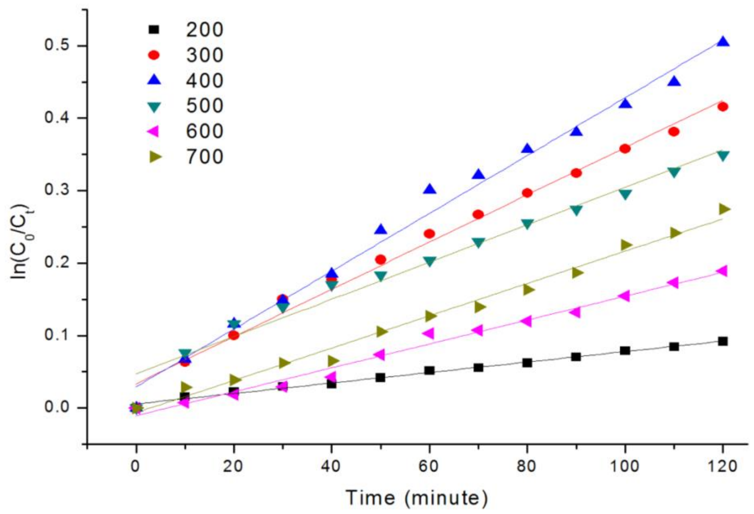
และค่อยๆ ลดลง เมื่อพิจารณากราฟของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่ากราฟมีความชันต่ำกว่าผงตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากผงตัวอย่างนั้นมีโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน เกิดผลึกไม่สมบูรณ์[29] ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์มีค่าเพิ่มขึ้น จะพบว่าค่าความชันกราฟมีค่ามากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ และโครงสร้างอสัณฐานมีผลต่อค่าการดูดกลืนแสง จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังภาพที่ 4.5 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.36-2.42 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 526 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.6 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นของบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 **ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายของสารละลายโรดามีนบีที่** 120 **นาที ภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็น และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของบิสมัทวานาเดตเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส**

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	**ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) 200	8.77	7.2
2) 300	34.02	32.6
3) 400	39.61	39.9
4) 500	29.51	25.8
5) 600	17.24	16.5
6) 700	24.00	22.3

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดต โดยศึกษาการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้แสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) สามารถอธิบายปฏิกิริยาการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของผงบิสมัทวานาเดต ได้ดังสมการต่อไปนี้(27)

$$2BiVO_4 + h\nu \rightarrow BiVO_4(h^+) + BiVO_4(e^-) \quad \text{(สมการ 4.3)}$$

$$rhB + BiVO_4(h^+) \rightarrow rhB^{+\bullet} + BiVO_4 \quad \text{(สมการ 4.4)}$$

$$H_2O + BiVO_4(h^+) \rightarrow OH^- + H^+ + BiVO_4 \quad \text{(สมการ 4.5)}$$

$$OH^- + BiVO_4(h^+) \rightarrow {}^{\bullet}OH + BiVO_4 \quad \text{(สมการ 4.6)}$$

$$BiVO_4 + O_2 \rightarrow BiVO_4 + O_2^{-\bullet} \quad \text{(สมการ 4.7)}$$

$$BiVO_4(e^-) + O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} + BiVO_4 \quad \text{(สมการ 4.8)}$$

$$HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(สมการ 4.9)}$$

$$rhB + {}^{\bullet}OH \rightarrow \rightarrow \rightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(สมการ 4.10)}$$

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากภาพที่ 4.6, 4.7 และตารางที่ 4.2 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาที ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 39.61 เปอร์เซ็นต์ มีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 39.9×10^{-3} ต่อนาที (R^2= 0.9727) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิ 200, 300, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 8.77, 34.02, 29.51, 17.24 และ 24.00 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 7.2×10^{-3}, 32.6×10^{-3}, 25.8×10^{-3}, 16.5×10^{-3} และ 22.3×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ (R^2= 0.9944, 0.9893, 0.9898, 0.9869 และ 0.9888 ตามลำดับ) จะเห็นได้ว่าการที่ผงบิสมัทวานาเดตที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุดนั้น น่าจะเป็นผลมาจากโครงสร้างจุลภาคแสดงจากภาพถ่าย FE-SEM ที่มีขนาดเล็กที่สุด ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ในขณะที่ผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ยังคงมีความเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 500-700 องศาเซลเซียส อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มและโตทำให้พื้นที่ผิวลดต่ำลง

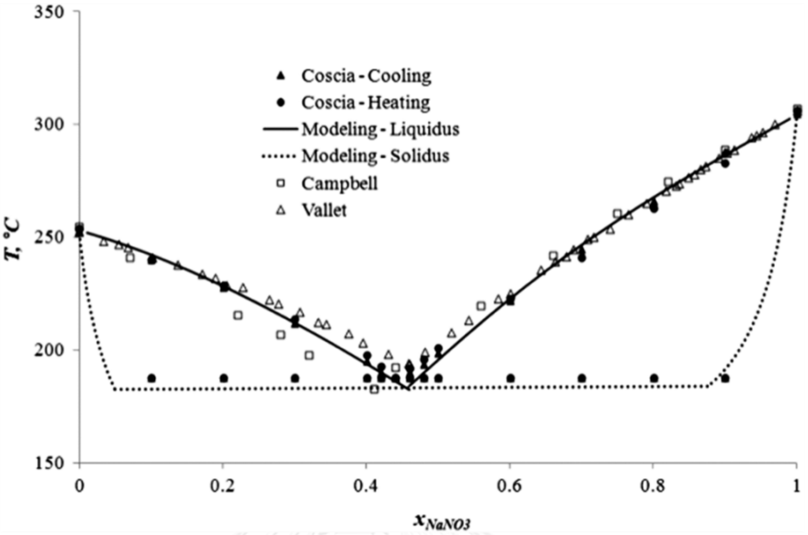
ดังนั้นจากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มีผลต่อขนาดผลึก โครงสร้างทางจุลภาค ค่าการดูดซับแสง และการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1.2 ศึกษาผลของการเติมเกลือในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

1) ผลของการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต

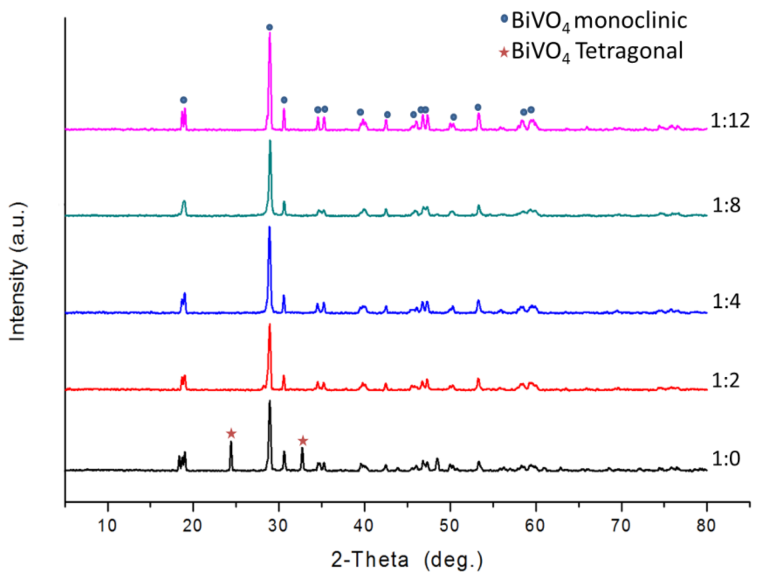
1.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต



ภาพที่ 4.8 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 - NaNO_3$

ในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกลือหลอมละลายได้ทำการเลือกเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ซึ่งจุดหลอมเหลมของเกลือลิเทียมไนเตรตอยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส[18] ดังที่แสดงในภาพที่ 4.8 เป็นแผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 - NaNO_3$ ดังนั้นจึงได้ทำการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 280 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าต้องการใช้อุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกลือที่เลือกใช้เกิดการหลอมละลายได้

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.9 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือหลอมละลาย และแบบเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.9 ได้แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่แตกต่างกัน ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 280 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:0 (แบบไม่ได้เติมเกลือ) ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$,Monoclinic,JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$,Tetragonal,JCPD file no. 00-014-0133) ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1: 2, 1:4, 1:8 และ 1:12 ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว โดยเมื่อเปรียบเทียบผลของการไม่เติมเกลือลิเทียมไนเตรต และการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต เมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า การเติมเกลือลิเทียมไนเตรตส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างเฟสของบิสมัทวานาเดต

โดยการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตมีส่วนช่วยในการส่งเสริมการเกิดเฟสโมโนคลินิกที่มีความผลึกสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนเกลือมากขึ้น

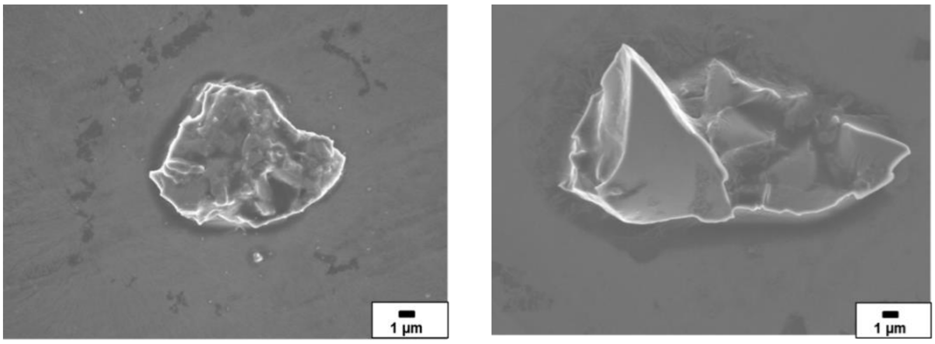
ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้อธิบายหลักการเกิดกระบวนการเกลือหลอมละลายคือ เป็นกลไกที่ใช้เกลือเป็นตัวกลาง โดยที่เกลือที่เลือกใช้จะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต และต้องเป็นตัวทำละลายที่ดี เมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือ สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตจะถูกละลายด้วยเกลือหลอมละลาย (ionic liquid) ทำให้อัตราการแพร่ของสารที่สูงขึ้น ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ โดยเกลือจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางที่ทำให้อนุภาคบิสมัทวานาเดตเกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ช่วยส่งเสริมเกิดเป็นผลึก (crystalline) ขึ้นมา โดยเมื่อมีการเกิดผลึกจนกระทั่งมีการอิ่มตัวเกิดขึ้น จะเกิดการตกผลึกมาใหม่ (recrystallization) ซึ่งจะมีการเกิดของนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึก (growth)(28)

โดยเกลือที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้คือเกลือในกลุ่มไนเตรตได้แก่ ลิเทียมไนเตรต โซเดียมไนเตรต และเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรต การที่เลือกใช้เกลือในกลุ่มดังกล่าวเนื่องจากเป็นเกลือที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต เป็นเกลือที่สามารถเป็นตัวทำละลายที่ดี คือมีจุดหลอมเหลวต่ำ สามารถล้างออกด้วยน้ำได้ง่าย ราคาถูก และหาซื้อได้ง่าย ซึ่งสามารถแตกตัวได้ตามสมการดังต่อไปนี้(15, 29)

$$NO_3^- \leftrightarrow O^{2-} + NO^{2+} \quad \text{(สมการ 4.3)}$$

$$NO_3^- + NO_2^+ \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{(สมการ 4.4}$$

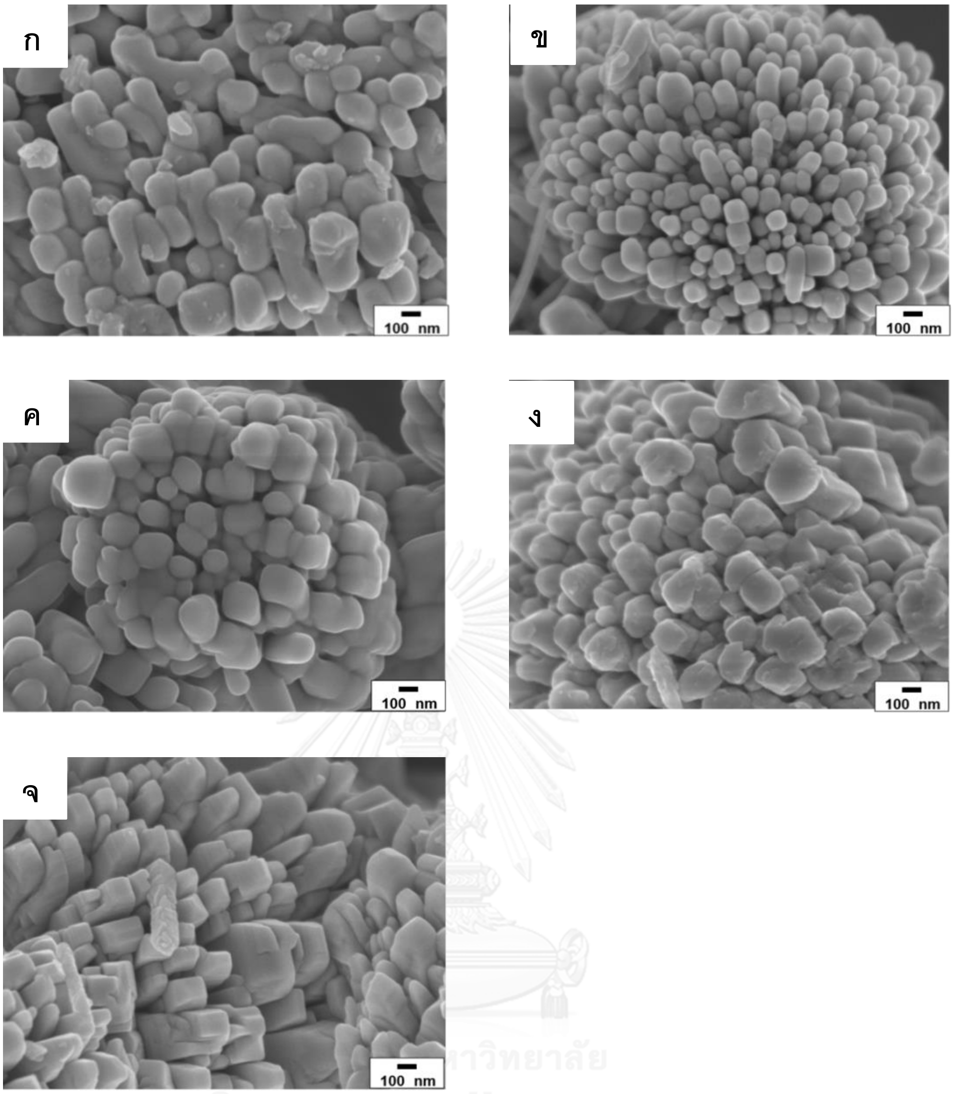
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา



ภาพที่ 4.10 **ภาพถ่าย** FE-SEM **ของเกลือลิเทียมไนเตรตที่กำลังขยาย** 4000 **เท่า**

จากภาพที่ 4.10 ได้แสดงภาพถ่าย Fe-SEM ของเกลือลิเทียมไนเตรตที่กำลังขยาย 4000 เท่าจะเห็นได้ว่าเกลือมีลักษณะเป็นผลึก ขนาดใหญ่ และมีรูปร่างไม่แน่นอน

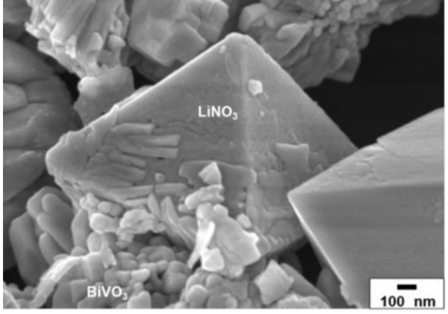
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 4.11 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

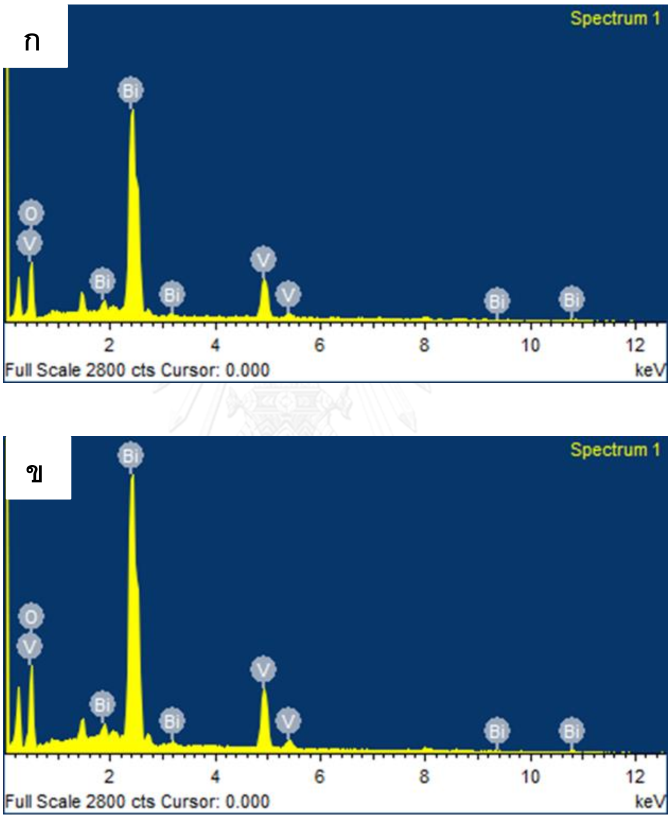
เมื่อนำผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่แตกต่างกันมาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วย FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.11 พบว่าอนุภาคบิสมัทวานาเดตจากการเตรียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่แตกต่างกันส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของอนุภาคแตกต่างกัน

จากภาพที่ 4.11(ก) แสดงถึงผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือซึ่งมีลักษณะโครงสร้างอนุภาคค่อนข้างกลมมาเชื่อมติดกัน มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 165-300 นาโนเมตร ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:2, 1:4 และ 1:8 โครงสร้างอนุภาคมีลักษณะคล้ายกันคือ เกาะกันเป็นกลุ่ม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 65-165, 200-330 และ 220-360 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:12 อนุภาคจะมีรูปร่างคล้ายแท่ง มีขนาดอนุภาคความกว้างและความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 200 และ 570 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าการเติมเกลือที่อัตราส่วนแตกต่างกันไปจะทำให้อนุภาคมีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน จากขนาดอนุภาคดังกล่าวได้แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มที่จะมีค่ามากขึ้น เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนเกลือเข้าไปในระหว่างการเกิดกระบวนการเกลือหลอมละลาย การเติมเกลือลิเทียมไนเตรตเข้าไปจะส่งเสริมผลึกให้มีการโตขึ้น (crystal growth) และมีความเป็นผลึกมากขึ้น การโตของอนุภาคบิสมัทวานาเดตแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้ความร้อนที่มากเกินพอที่จะทำให้เกลือมีการหลอมละลาย จะสามารถช่วยให้เกิดกระบวนการละลายและการโตของอนุภาคเกิดขึ้น (dissolution-growth process) ในระหว่างกระบวนการเกลือหลอมละลาย (29) และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างผงตัวอย่างเตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตจะเห็นว่า การเติมเกลือลิเทียมไนเตรตช่วยในการทำให้อนุภาคมีความสม่ำเสมอมากขึ้น (homogeneous)



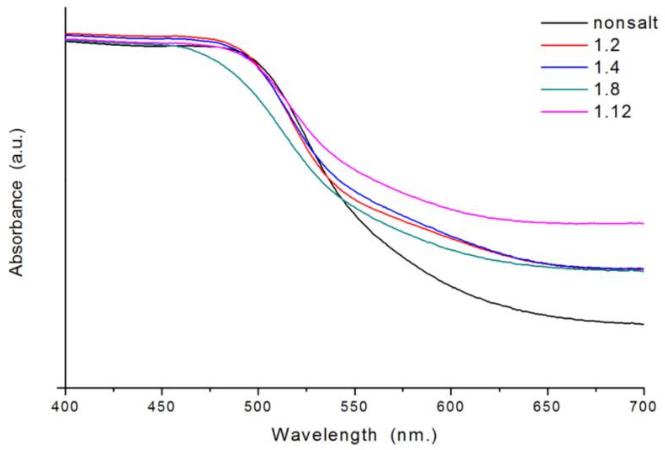
ภาพที่ 4.12 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือสังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:2 ที่กำลังขยาย 50000 เท่า แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต ซึ่งเตรียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:2 ที่ยังไม่ได้ล้างเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคพบว่า อนุภาคบิสมัทวานาเดตมีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเกิดขึ้น โดยที่มีผลึกเกลือลิเทียมไนเตรตแยกกันอยู่ไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคบิสมัทวานาเดต ที่จะทำให้เกิดสารใหม่ ดังแสดงในภาพที่ 4.12 และผลึกเกลือจะหายไปหลังจากการล้าง

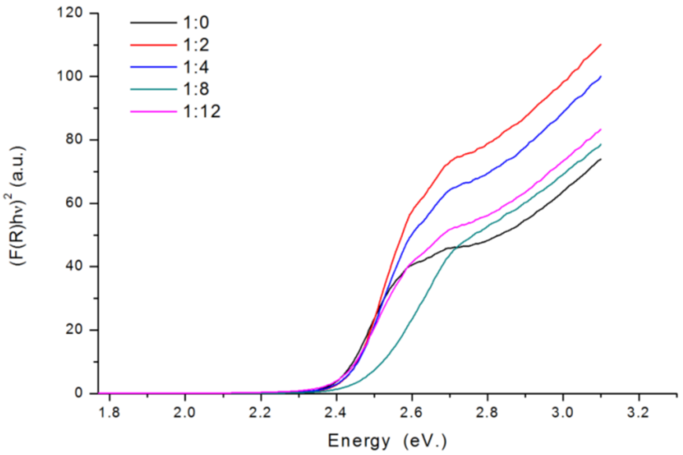


ภาพที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่แตกต่างกัน (ก) 1:0 (ข) 1:8 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.13 ได้แสดงถึงผลการนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น



ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ



ภาพที่ 4.15 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ

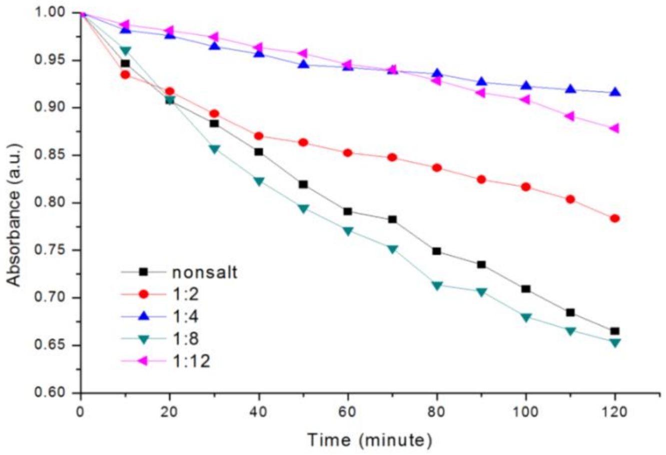
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ตารางที่ 4.3 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งวิเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ

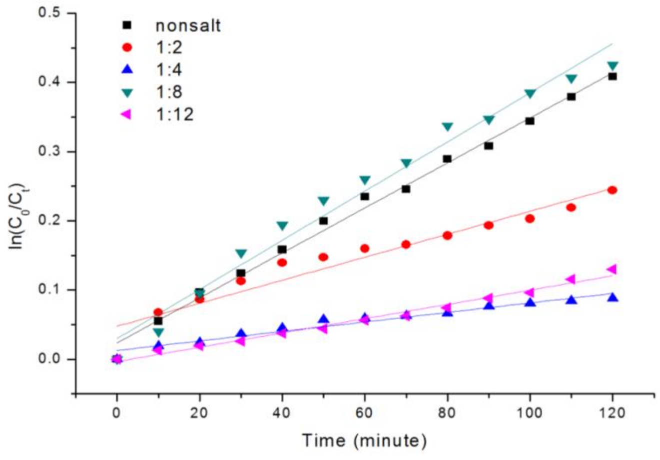
สภาวะในการเตรียม	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)
1) แบบไม่เติมเกลือ	2.37	≤ 524
2) $BiVO_4$: $LiNO_3$ 1:2	2.41	≤ 515
3) $BiVO_4$: $LiNO_3$ 1:4	2.40	≤ 518
4) $BiVO_4$: $LiNO_3$ 1:8	2.44	≤ 509
5) $BiVO_4$: $LiNO_3$ 1:12	2.37	≤ 524

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS พบว่า จากภาพที่ 4.14 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ สามารถดูดซับแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงช่วงที่ตาสามารถมองเห็นได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 509-524 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง เมื่อพิจารณากราฟของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 จะเห็นได้ว่ากราฟมีความชันต่ำกว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนอื่นๆ ซึ่งทำให้ได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่มีค่ามากกว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนอื่นๆ จะเห็นว่าการเติมเกลือที่อัตราส่วนแตกต่างกันนั้นส่งผลต่อแถบช่องว่างพลังงาน และโครงสร้างสัณฐานด้วย จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.15 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่สัดส่วนต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.37-2.44 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 524 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.16 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่าง ๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.17 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่าง ๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผง

ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

อัตราส่วนสารตั้งต้น $BiVO_4$: $LiNO_3$	**ค่าประสิทธิภาพย่อยสลายของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) **แบบไม่เติมเกลือ**	33.52	32.3
2) 1:2	21.67	16.6
3) 1:4	8.4	6.9
4) 1:8	34.65	35.5
5) 1:12	12.18	10.3

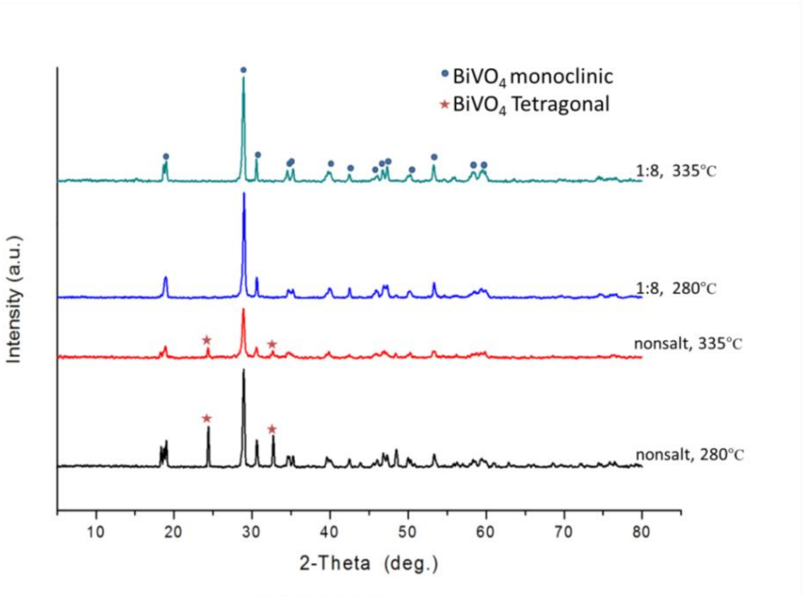
จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ ด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงในภาพที่ 4.16, 4.17 และ ตารางที่ 4.4 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลา 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 34.65 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 35.5×10^{-3} ต่อนาที (R^2= 0.9791) ซึ่งมากกว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 33.52 เปอร์เซ็นต์ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 32.3×10^{-3} ต่อนาที, R^2= 0.9944) และผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:2, 1:4 และ 1:12 สามารย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้เพียง 21.67, 8.4 และ 12.18 ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 16.6×10^{-3}, 6.9×10^{-3} และ 10.3×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2= 0.9284, 0.956 และ 0.9857 ตามลำดับ)

เนื่องจากผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 มีความสามารถในการย่อยสารละลายโรดามีนบีได้มากที่สุด ดังนั้นจึงได้

เลือกผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 ไปทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยทำการศึกษาเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์

1.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

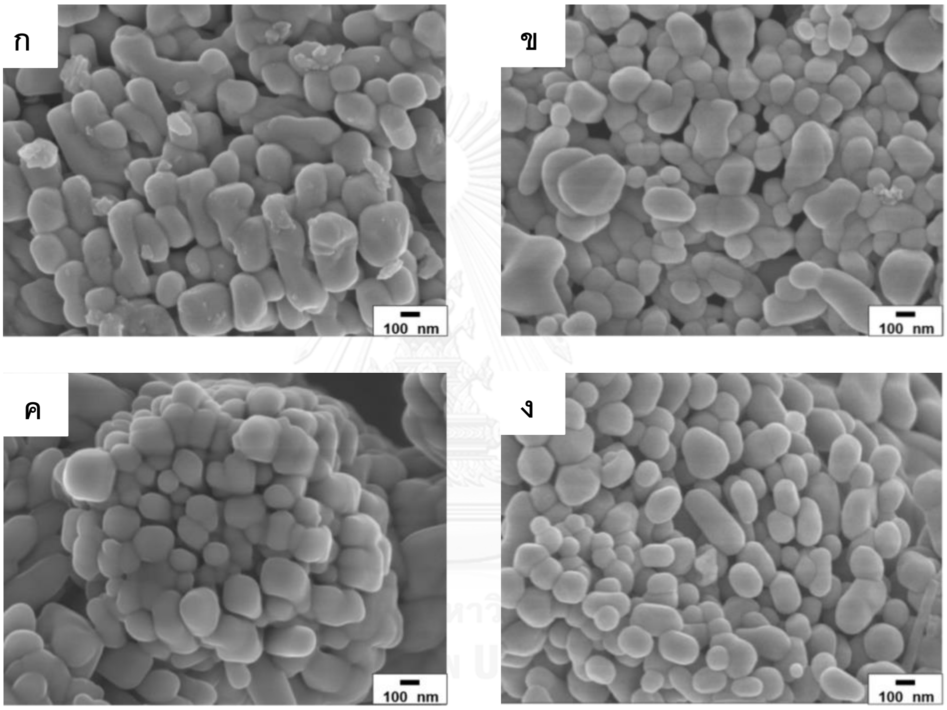
ภาพที่ 4.18 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.18 ได้แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยศึกษาผลอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เปลี่ยนแปลงต่อโครงสร้างและองค์ประกอบของเฟส โดยอุณหภูมิที่เลือกคือที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal,JCPD file no. 00-014-0133) ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต

ต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว

จากข้อมูลสรุปได้ว่าการเติมเกลือลิเทียมไนตรตมีส่วนช่วยในการในการทำให้ทำให้เกิดโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว และมีความเป็นผลึกที่สูงขึ้น

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



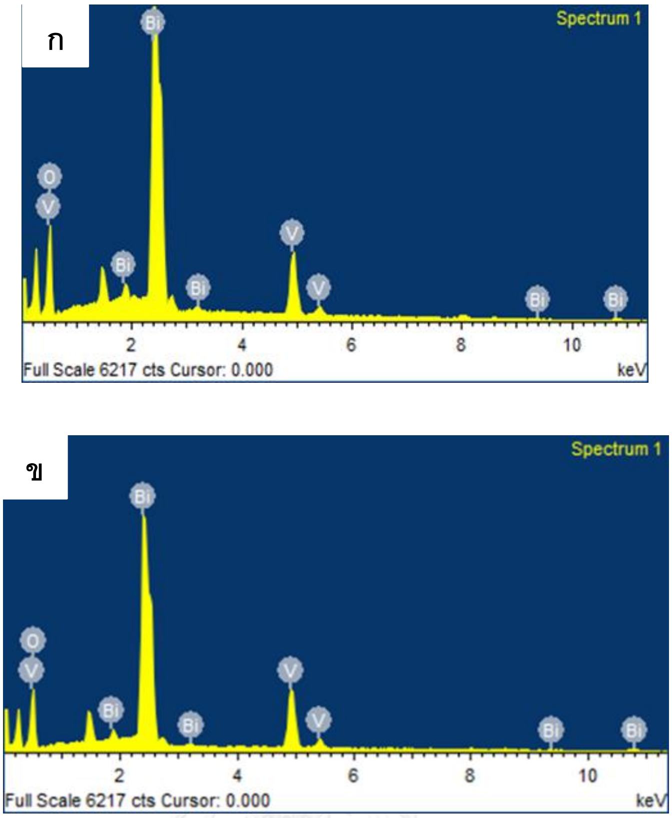
ภาพที่ 4.19 **ภาพถ่าย** FE-SEM **ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 280 องศาเซลเซียส และ (ข) 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่** 1.8 **แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 280 องศาเซลเซียส และ (ง) 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา** 4 **ชั่วโมง**

เมื่อนำผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 แคลไซน์ที่ 280 และ 335 องศาเซลเซียสมาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วย FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.19 พบว่าจากภาพที่ 4.19(ก) จะแสดงถึงโครงสร้างอนุภาคแบบ

อนุภาคกลมที่เชื่อมติดกัน และมีการเกาะกลุ่มกัน (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 165-300 นาโนเมตร) ในขณะที่ 4.19(ข) จะแสดงถึงโครงสร้างอนุภาคแบบอนุภาคกลมที่มีขนาดโตขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 120-415 นาโนเมตร) และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น จากภาพที่ 4.19(ค) แสดงถึงโครงสร้างอนุภาคแบบอนุภาคกลม (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 220-360 นาโนเมตร) และมีการเกาะกลุ่มกัน ในขณะที่ 4.19(ง) แสดงถึงโครงสร้างอนุภาคแบบอนุภาคกลม (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยในช่วง 100-285 นาโนเมตร) อนุภาคค่อนข้างแยกกัน มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น จากข้อมูลดังกล่าวพบว่าการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตมีส่วนช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่ได้การเตรียมแบบไม่เติมเกลือ จะได้อนุภาคที่ค่อนข้างจะเกาะกลุ่มและเชื่อมต่อกัน

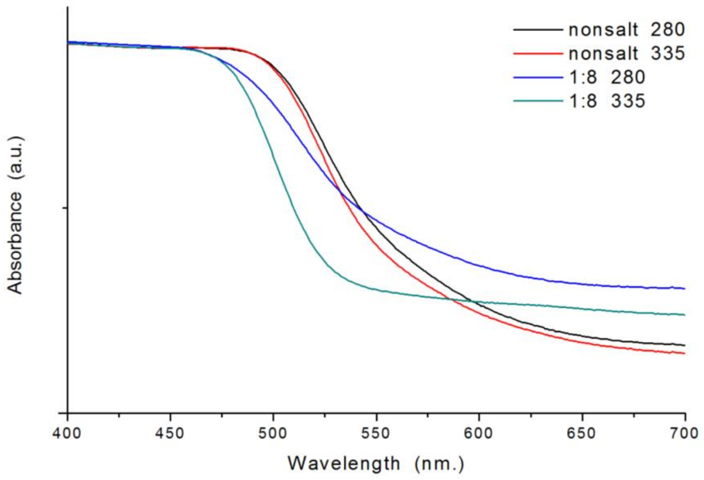
โดยในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการอธิบายเกี่ยวกับการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตว่า การเติมเกลือที่อัตราส่วนที่เหมาะสมจะช่วยในการทำให้รูปร่างอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ดีขึ้น ในขณะเดียวกันเกลือจะช่วยทำให้อนุภาคมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น(30)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

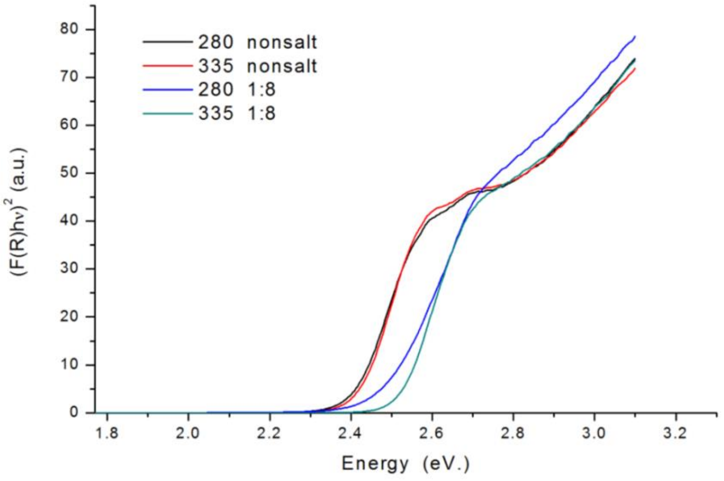


ภาพที่ 4.20 **ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส**

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น ดังแสดงที่ภาพ 4.20



ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 4.22 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

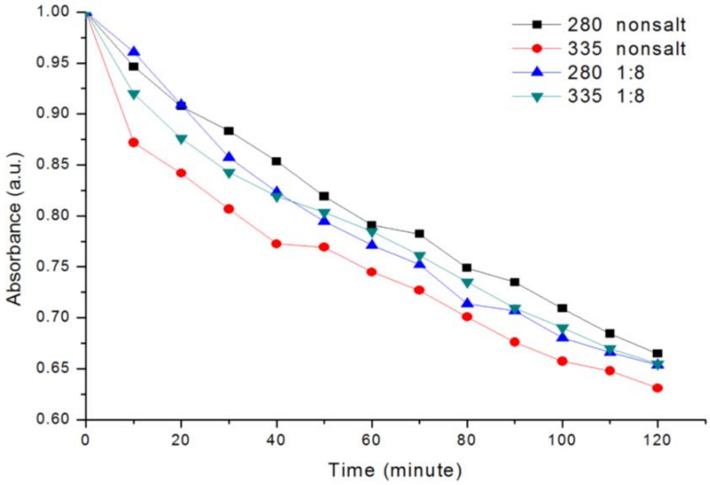
ตารางที่ 4.5 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

สภาวะในการเตรียม,อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	**แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)**	**ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)**
1) **แบบไม่เติมเกลือ**, 280	2.37	≤ 524
2) **แบบไม่เติมเกลือ**, 335	2.38	≤ 522
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$1:8, 280	2.44	≤ 509
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$1:8, 335	2.48	≤ 501

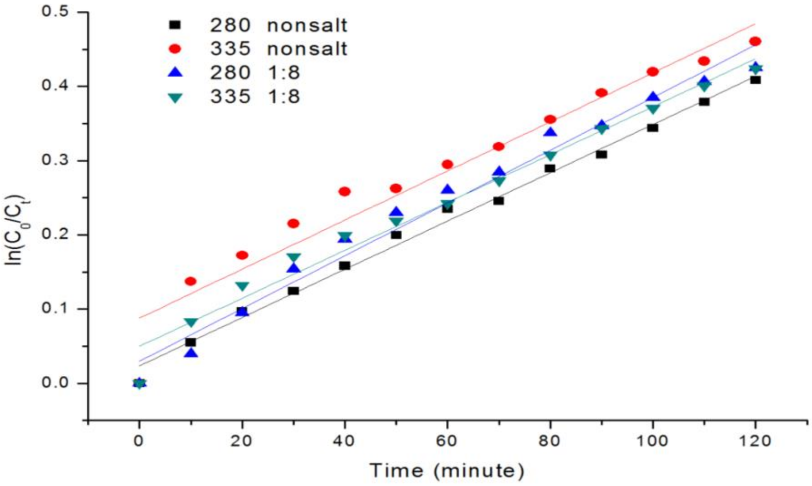
จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS จากภาพที่ 4.21 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ต่างๆ สามารถดูดกลืนแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 501-524 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงาน โฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.22 พบว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 2.37-2.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 524 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.23 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.24 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่ 280 และ 335 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.6 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่ 280 และ 335 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม, อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	**ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1)**แบบไม่เติมเกลือ**, 280	33.52	32.3
2) **แบบไม่เติมเกลือ**, 335	36.9	34.6
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$ 1:8, 280	34.65	32.8
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$ 1:8, 335	34.53	32.4

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.23 และ 4.24 พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาที ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 36.9 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 34.6×10^{-3} ต่อนาที (R^2 = 0.9517) ส่วนผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 33.52, 34.65 และ 34.53 ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 32.3×10^{-3}, 32.8×10^{-3} และ 32.4×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.9944, 0.9616 และ 0.9705 ตามลำดับ) ดังตารางที่ 4.6 จากข้อมูลดังกล่าวพบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตคืออุณหภูมิในการแคลไซน์ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างแบบไม่เติมเกลือหลอมละลาย จะช่วยส่งเสริมการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี ผงตัวอย่างที่

เตรียมแบบไม่เติมเกลือ พิจารณาจากผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียสจะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีมากกว่าตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ต่อมาเมื่อพิจารณาถึงการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตพบว่า การเตรียมผงตัวอย่างแบบเติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมากกว่าการเตรียมผงตัวอย่างแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส แต่เมื่อมีปัจจัยในการเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์เข้ามาเกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ พบว่าการเตรียมตัวอย่างแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียสให้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีที่ดีกว่าการเตรียมตัวอย่างแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซสเซียส และแบบเติมเกลือ แคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซสเซียส

จากนั้นได้นำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด นั่นคือ ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส นำมาหาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของอนุภาคต่อไป โดยทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

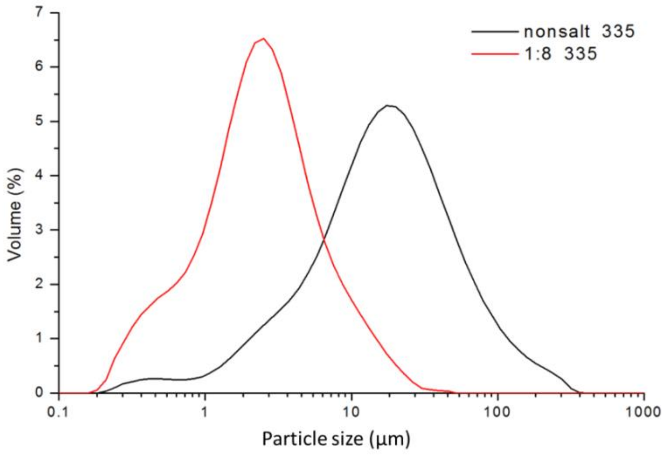
ตารางที่ 4.7 **พื้นที่ผิวจำเพาะ** (Specific surface area) **ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ** 1:8 **แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส**

สภาวะในการเตรียม,อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
1) แบบไม่เติมเกลือ, 335	2.39
2) แบบเติมเกลือ $BiVO_4$: $LiNO_3$ 1:8, 335	2.48

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของผงบิสมัทวานาเดต พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าเมื่อเทียบกับผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ ดังตารางที่ 4.7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

-ผลวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วน 1:8



ภาพที่ 4.25 การกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส

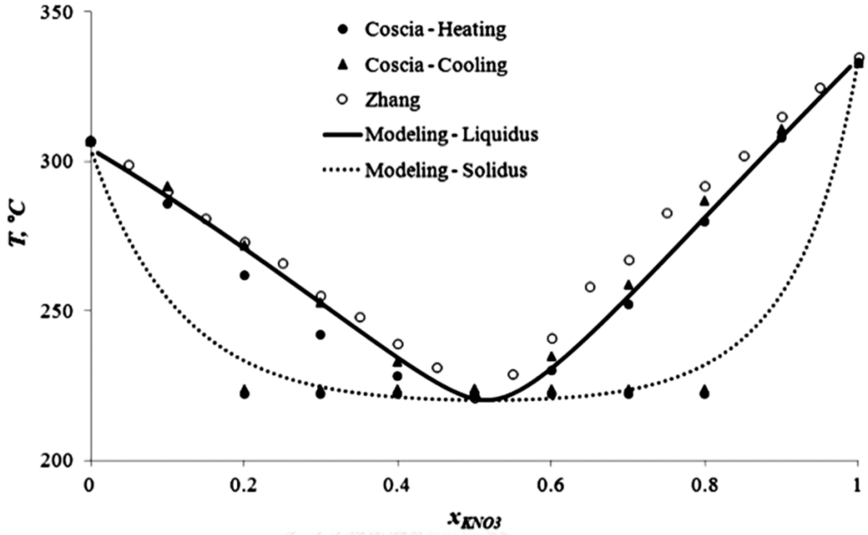
ตารางที่ 4.8 การกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรตที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือ 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม,อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
1) **แบบไม่เติมเกลือ**, 335	3.028	15.879	62.173
2) **แบบเติมเกลือ** BiVO4:LiNO3, 335	0.560	2.195	7.282

ผลการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตต่อขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคบิสมัทวานาเดตวิเคราะห์ด้วยวิธี Laser light scattering แสดงในภาพที่ 4.25 และตารางที่ 4.8 พบว่า ผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมและไม่เติมเกลือ มีการกระจายขนาดค่อนข้างกว้าง โดยผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใหญ่กว่าอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์โดยเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส

2) ผลของการเติมเกลือโซเดียมไนเตรต

2.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่าง ๆ

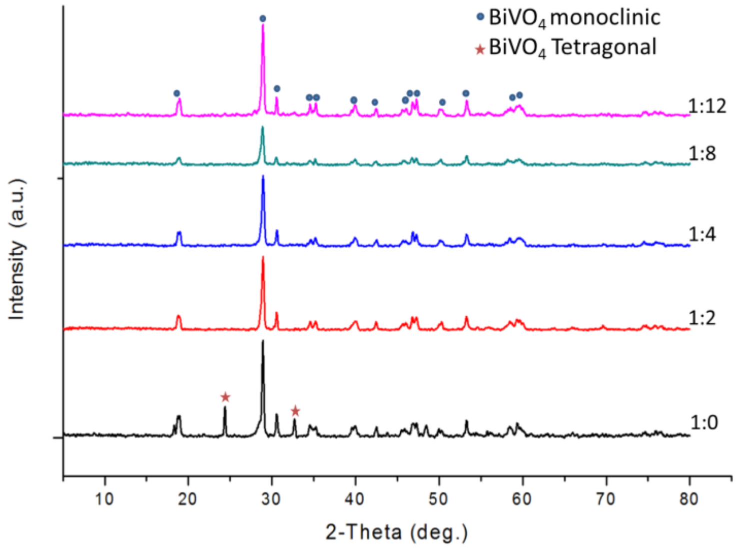


ภาพที่ 4.26 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $NaNO_3 – KNO_3$

ในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตนี้ได้ทำการเลือกที่จะเติมเกลือโซเดียมไนเตรต ซึ่งจุดหลอมเหลมของโซเดียมไนเตรตที่ 310 องศาเซลเซียส จึงได้ทำการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 340 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าต้องการใช้อุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกลือที่เลือกใช้เกิดการหลอมละลายได้ ดังที่แสดงในภาพที่ 4.26

CHULALONGKORN UNIVERSITY

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดต

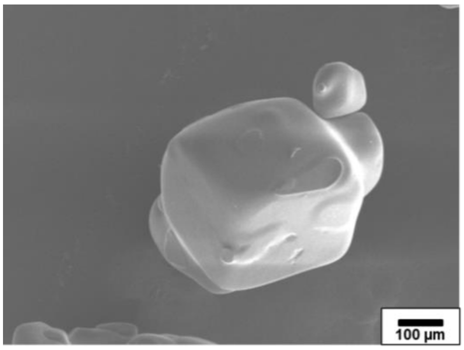


ภาพที่ 4.27 **กราฟ** XRD **ของผงตัวอย่างผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัททวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง**

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง-เกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 340 องศาเซลเซียส โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัททวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.27 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือ จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal,JCPD file no. 00-014-0133) ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัททวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1: 2, 1:4, 1:8 และ 1:12 ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว

จากข้อมูลสรุปได้ว่าการเติมเกลือโซเดียมไนเตรตช่วยส่งเสริมการเกิดโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียวได้

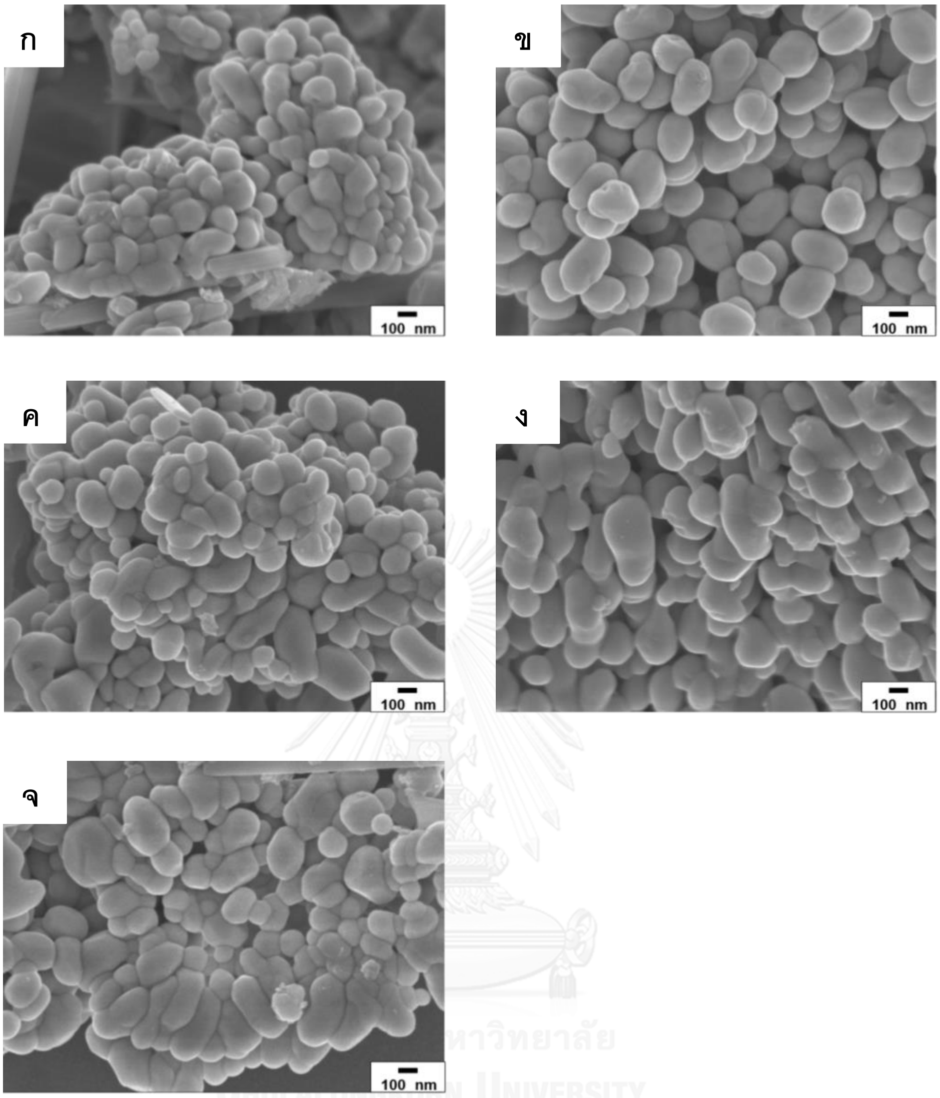
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา



ภาพที่ 4.28 ภาพถ่าย FE-SEM ของเกลือโซเดียมที่กำลังขยาย 150 เท่า

จากภาพที่ 4.28 ได้แสดงภาพถ่าย Fe-SEM ของเกลือลิเทียมไนเตรตที่กำลังขยาย 150 เท่า แสดงให้เห็นเกลือมีลักษณะเป็นผลึก และมีขนาดใหญ่

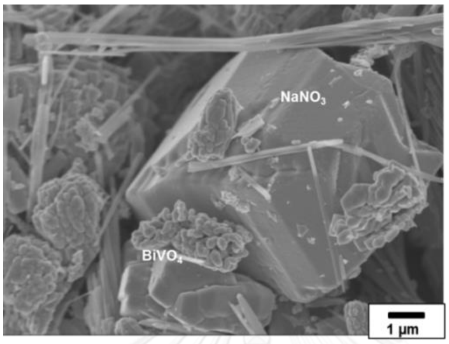
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 4.29ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12

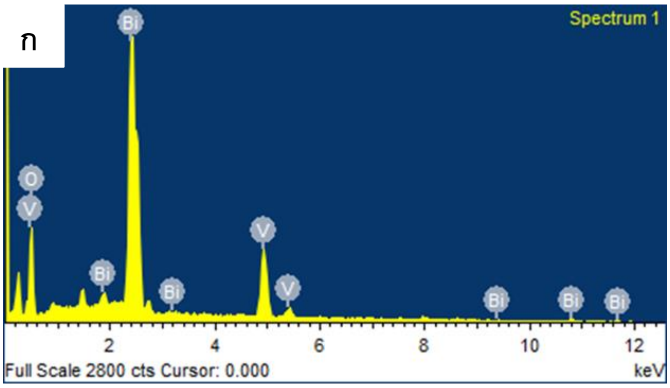
เมื่อนำผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งโดยเติมเกลือหลอมละลายที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกันมาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วย FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.29 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส โครงสร้างอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม เกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 200 นาโนเมตร ส่วนผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อ

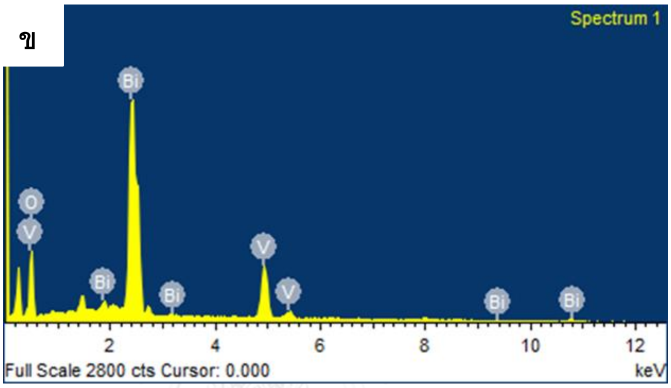
เกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 พบว่าโครงสร้างอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 335 นาโนเมตร อนุภาคมีการกระจายตัวมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมที่อัตราส่วน 1:4, 1:8, 1:12 พบว่าอนุภาคมีลักษณะกลม มีขนาดที่แตกต่างกัน และมีการเกาะกันเป็นกลุ่ม โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 65-265, 200-500 และ 130-400 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือสังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:8 กำลังขยาย 10000 เท่า

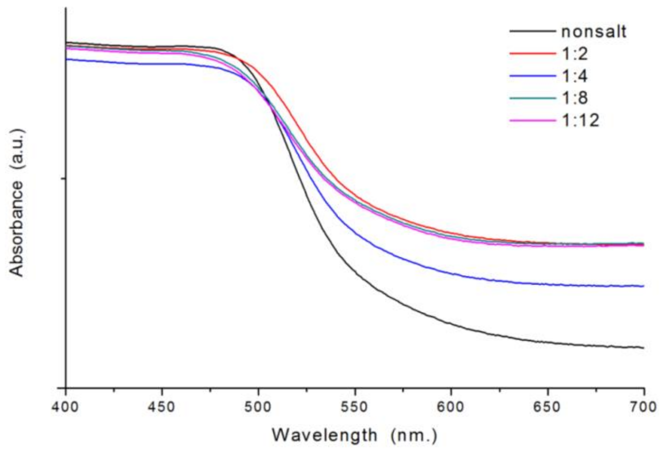
เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต ซึ่งเตรียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:8 ที่ยังไม่ได้ล้างเกลือ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคพบว่า ผลึกเกลือโซเดียมไนเตรตไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคบิสมัทวานาเดต ที่จะทำให้เกิดสารใหม่ ดังที่แสดงในภาพที่ 4.30 และเมื่อนำไปล้างผลึกเกลือจะหายไป ดังแสดงที่ภาพ 4.29 เหลือแต่อนุภาคบิสมัทวานาเดต



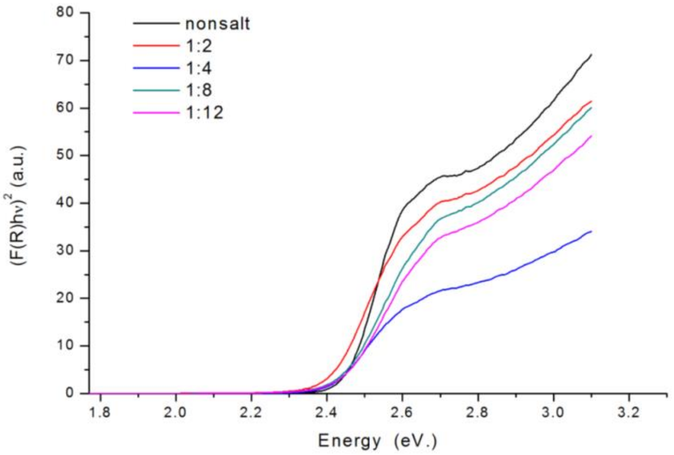


ภาพที่ 4.31 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกัน (ก) 1:0 (ข) 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 4.31



ภาพที่ 4.32 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่าง ๆ



ภาพที่ 4.33 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ต่าง ๆ

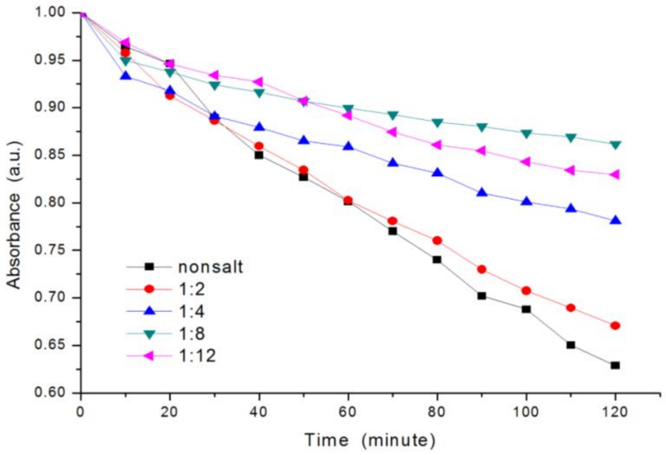
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ตารางที่ 4.9 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ

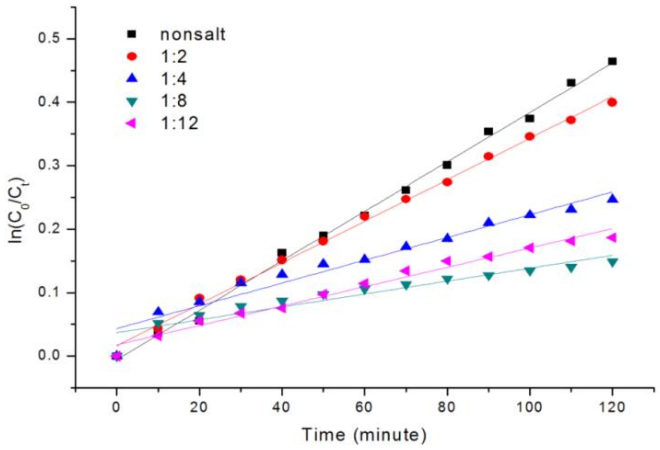
สภาวะในการเตรียม	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)
1) แบบไม่เติมเกลือ	2.42	$\leq$ 513
2) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:2	2.38	$\leq$ 522
3) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:4	2.36	$\leq$ 526
4) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:8	2.41	$\leq$ 515
5) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:12	2.40	$\leq$ 518

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS จากภาพที่ 4.32 พบว่า ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ สามารถดูดซับแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 513-526 นาโนเมตร และจะค่อยๆ ลดลง จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังภาพที่ 4.33 พบว่า แถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อัตราส่วนต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.36-2.42 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 526 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.9

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.34 **การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส**



ภาพที่ 4.35 **อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส**

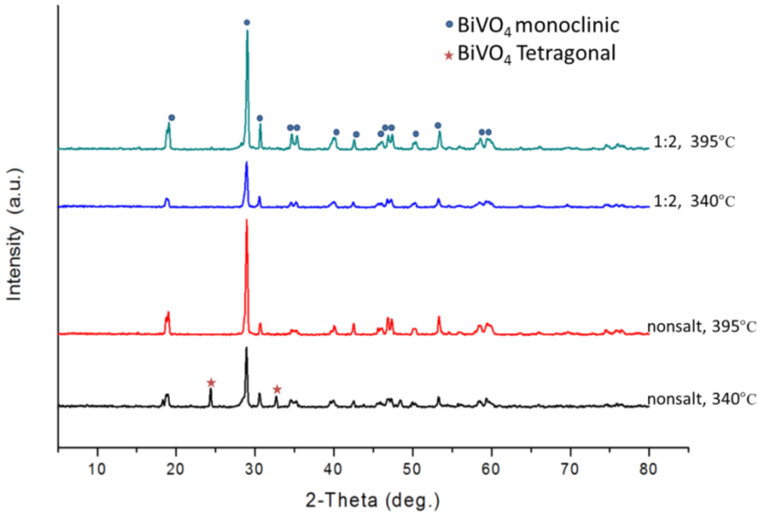
ตารางที่ 4.10 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาทีภายใต้แสงที่ตามองเห็น และและค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต ตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่าง ๆ อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนสารตั้งต้น $BiVO_4$: $NaNO_3$	**ค่าประสิทธิภาพของกาสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** (×10^{-3} min^{-1})
1) **แบบไม่เติมเกลือ**	37.13	38.9
2) 1:2	32.94	32.7
3) 1:4	21.9	17.9
4) 1:8	13.83	10.2
5) 1:12	17.02	15.3

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตต่างๆ ด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.34 และ 4.35 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 37.13 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 38.9 ×10^{-3}, R^2 = 0.9969) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2, 1:4, 1:8 และ 1:12 สามารย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 32.94, 21.9, 13.83 และ 17.02 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 32.7 ×10^{-3}, 17.9×10^{-3} , 10.2×10^{-3} และ 15.3 ×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.9967, 0.9528, 0.9012 และ 0.9802 ตามลำดับ) ดังจะเห็นได้จากตารางที่ 4.10

2.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์

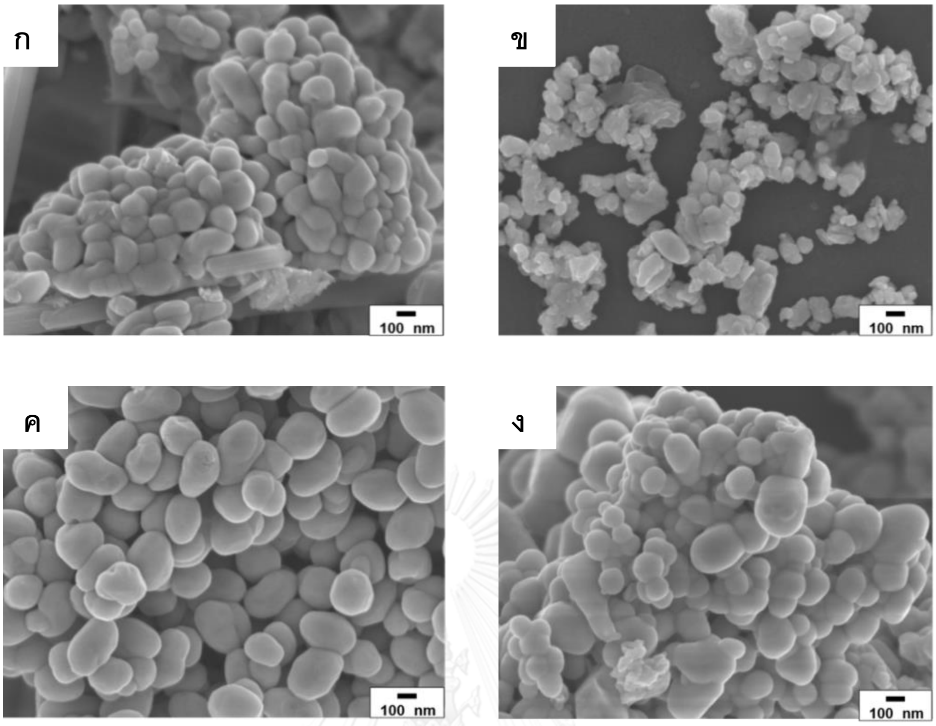
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.36 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยศึกษาผลอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่เปลี่ยนแปลงต่อโครงสร้างและองค์ประกอบของเฟส โดยอุณหภูมิที่เลือกคือที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 4.36 ได้แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic,JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal, JCPD file no. 00-014-0133) ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือโดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส ประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว จึงแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์และการเติมเกลือส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างเฟสของบิสมัทวานาเดต

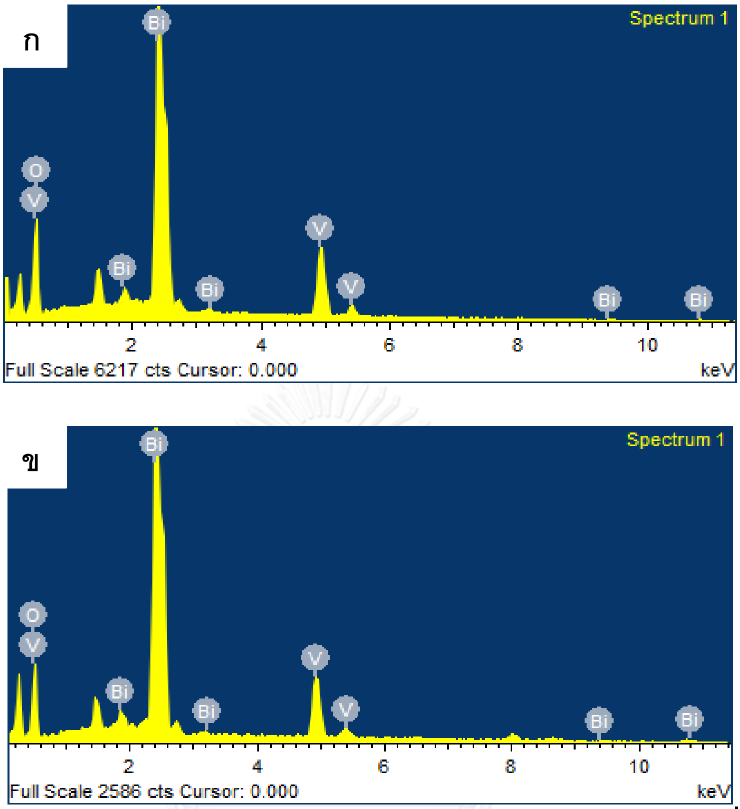
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.37 ภาพถ่าย FE-SEM ผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 340 องศาเซลเซียส และ (ข) 395 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 340 องศาเซลเซียส (ง) 395 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อนำผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และ 395 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วย FE-SEM ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.37 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340, 395 องศาเซลเซียส มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม และเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 200, 65 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม และกระจายตัวดีกว่าผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 335 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับผงอนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส

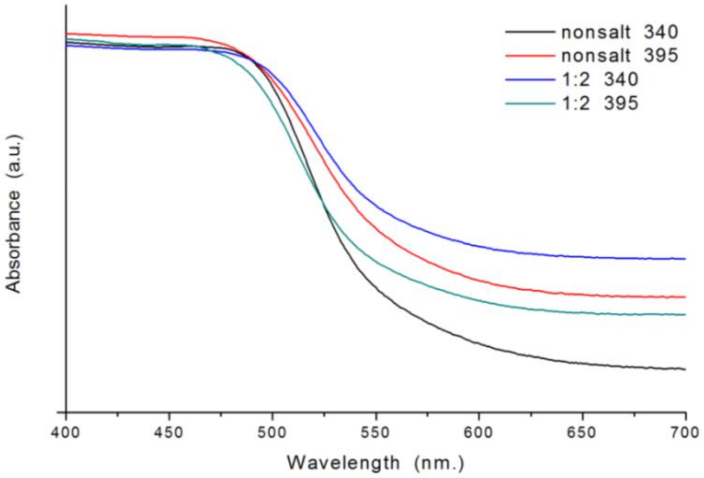
พบว่ามีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม เกาะกลุ่มกัน และมีขนาดที่แตกต่างกัน โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยนเท่ากับ 135-365 นาโนเมตร



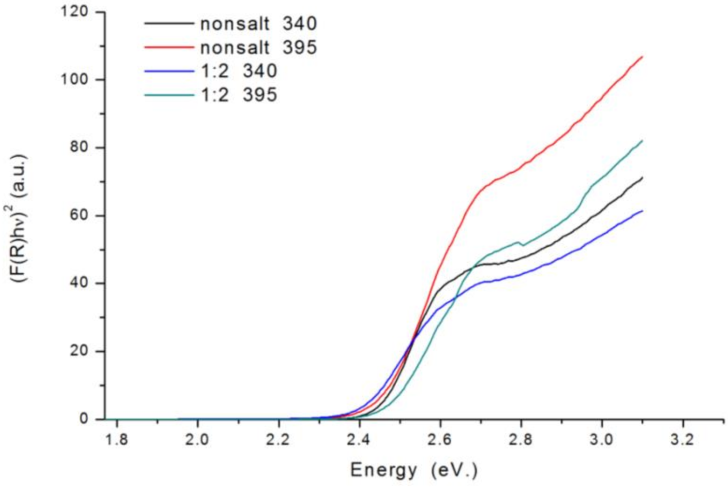
ภาพที่ 4.38 **ผลวิเคราะห์** EDS **ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ** 395 **องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และ (ข) แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกัน 1:2 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง**

ภาพที่ 4.38 ได้แสดงถึงผลการนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น

-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน



ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์อุณหภูมิต่าง ๆ



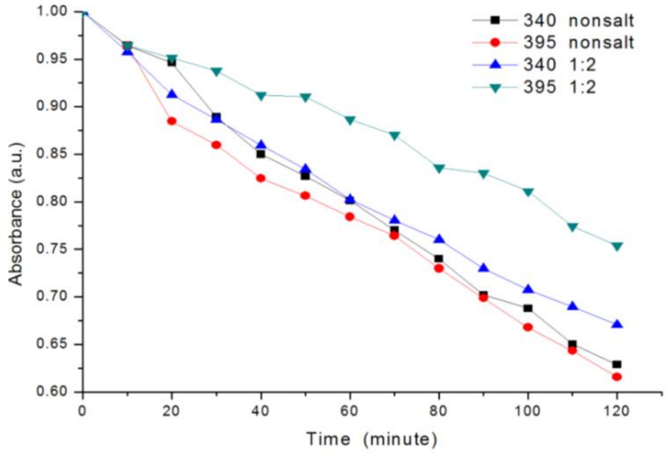
ภาพที่ 4.40 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ตารางที่ 4.11 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

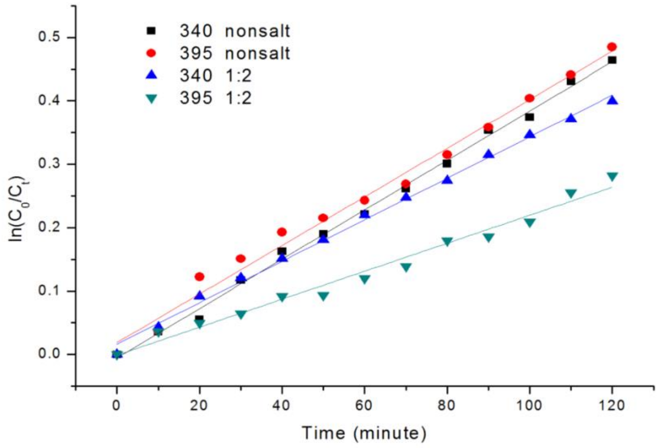
สภาวะในการเตรียม, อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	**แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)**	**ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)**
1) **แบบไม่เติมเกลือ**, 340	2.42	≤ 513
2) **แบบไม่เติมเกลือ**, 395	2.42	≤ 513
3) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:2, 340	2.38	≤ 522
4) $BiVO_4$: $NaNO_3$ 1:2, 395	2.42	≤ 513

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS พบว่า จากภาพที่ 4.39 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340, 395 องศาเซลเซียส สามารถดูดซับแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 513-522 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.40 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.38-2.42 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 522 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.11

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.41 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.42 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.12 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

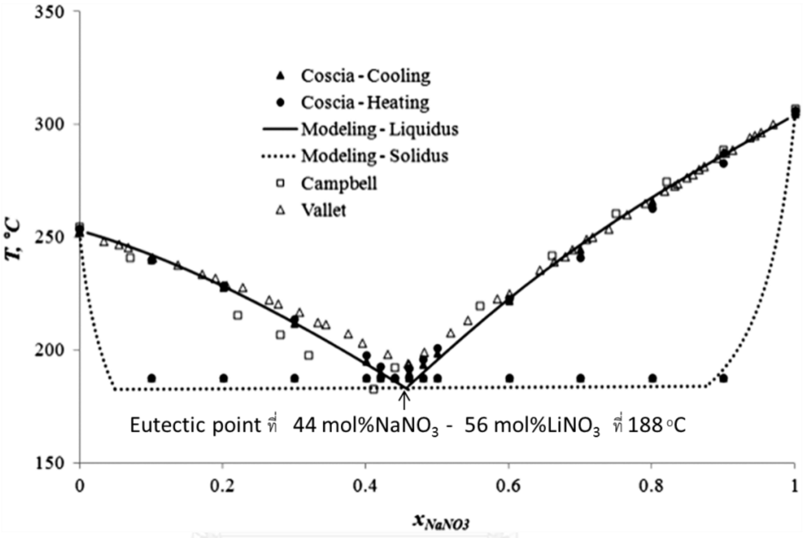
อัตราส่วนสารตั้งต้น $BiVO_4$: $NaNO_3$, **อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)**	**ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** ($\times10^{-3}$ min^{-1})
1) **แบบไม่เติมเกลือ**, 340	37.13	37.7
2) **แบบไม่เติมเกลือ**, 395	38.42	37.8
3) 1:2, 340	32.94	31.0
4) 1:2, 395	24.60	22.1

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส ด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.41, 4.42 และตารางที่ 4.12 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาทีภายใต้แสงที่ตามองเห็น ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 38.42 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 37.8 $\times10^{-3}$ ต่อนาที (R^2 = 0.9906) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และเตรียมแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 37.13, 32.94 และ 24.60 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์

เท่ากับ 37.7×10^{-3}, 31.0×10^{-3}, 22.1×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.9929, 0.9852 และ 0.9814 ตามลำดับ

3) ผลของการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต

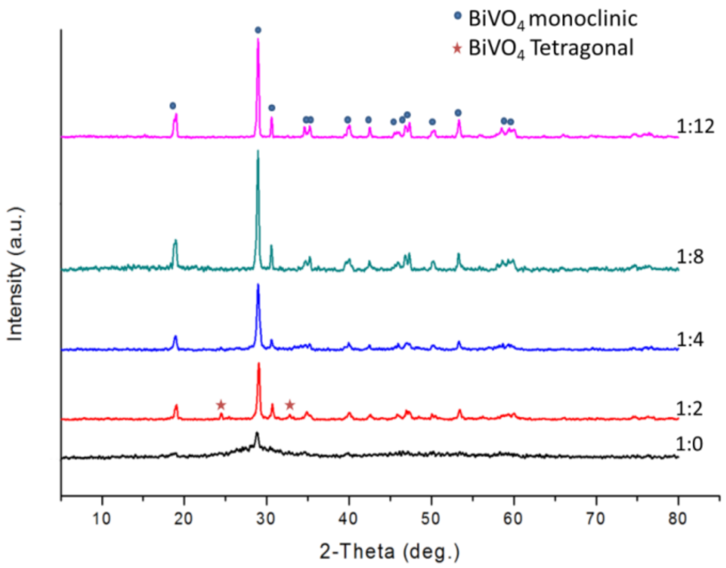
3.1) ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต



ภาพที่ 4.43 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 - NaNO_3$

โดยในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตนี้ได้ทำการเลือกที่จะเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ซึ่งจากแผนภาพเฟสไดอะแกรมของ $LiNO_3 - NaNO_3$ ได้แสดงว่าที่ 44 เปอร์เซ็นต์ของโมลโซเดียมไนเตรตและ 56 เปอร์เซ็นต์ของโมลลิเทียมไนเตรตจะมีจุดยูเทคติกอยู่ที่ 188 องศาเซลเซียส จึงได้ทำการเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 218 องศาเซลเซียส เนื่องจากว่าต้องการใช้อุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกลือที่เลือกใช้เกิดการหลอมละลายได้ดังที่แสดงในภาพที่ 4.43

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของบิสมัทวานาเดต



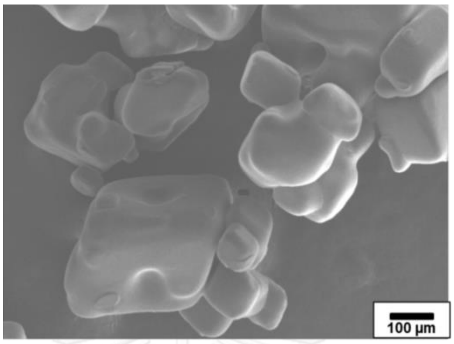
ภาพที่ 4.44 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง-เกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 218 องศาเซลเซียส แต่อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.44 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือจะมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ส่วนผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1: 2 จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) เป็นหลัก และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal, JCPD file no. 00-014-0133) เกิดร่วม ในขณะที่ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4, 1:8 และ 1:12 จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว

จากข้อมูลจะสรุปได้ว่าการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตมีส่วนในช่วยทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งถ้าพิจารณาจากขนาดผลึกจะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนใน

การเติมเกลือจะช่วยให้ผลึกมีการเติบโตขึ้นมา และการสังเคราะห์ผงตัวอย่างโดยใช้เกลือที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 ขึ้นไป จะพบโครงสร้างโมโนคลีนิกแบบสมบูรณ์

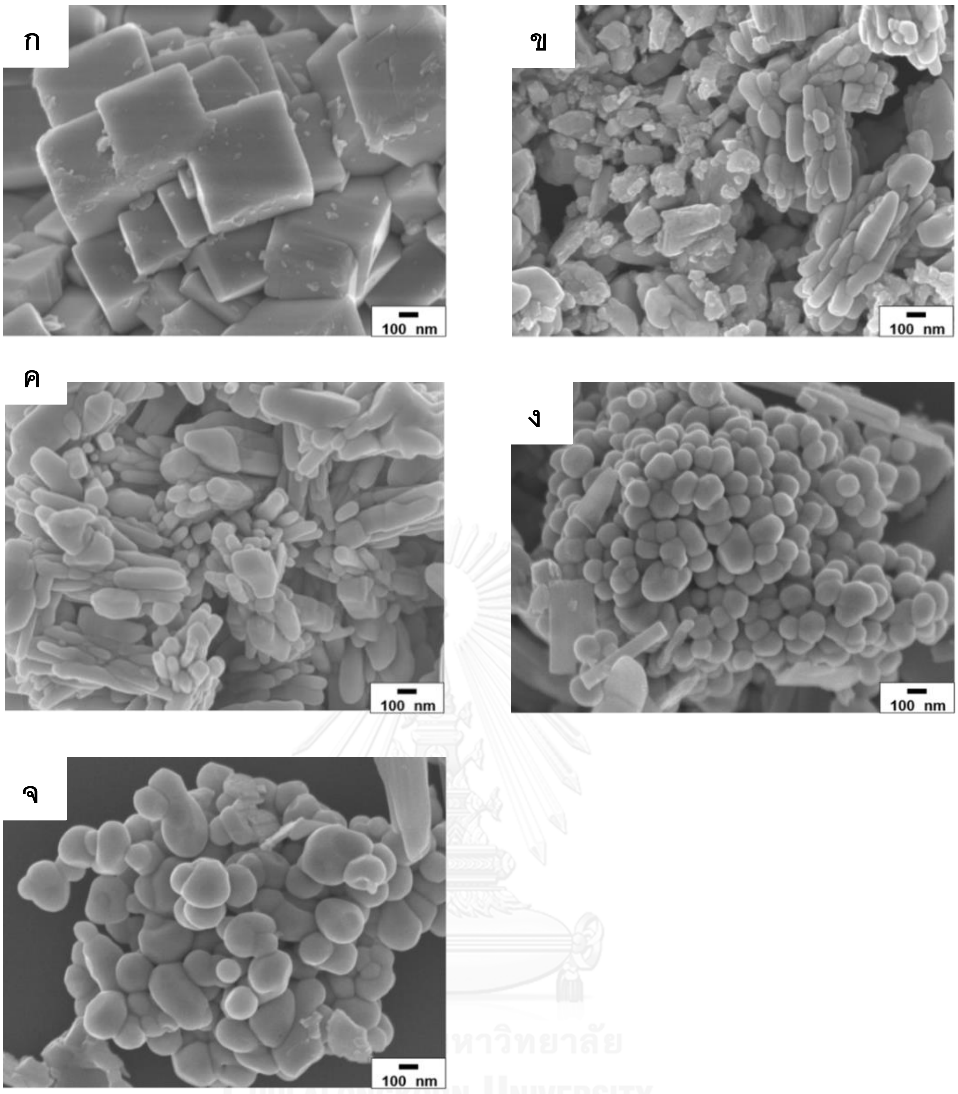
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยา



ภาพที่ 4.45 ภาพถ่าย FE-SEM เกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่กำลังขยาย 150 เท่า

จากภาพที่ 4.45 ได้แสดงภาพถ่าย FE-SEM ของเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่กำลังขยาย 150 เท่า จะเห็นได้ว่าเกลือมีลักษณะเป็นผลึก และมีขนาดไม่สม่ำเสมอ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

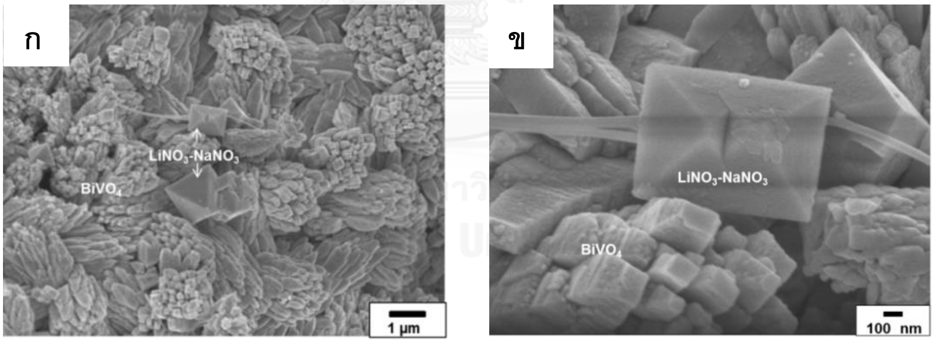


ภาพที่ 4.46 **ภาพถ่าย** FE-SEM **ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ** 218 **องศาเซลเซียส** (ก) **แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่** (ข) 1:2 (ค) 1:4 (ง) 1:8 (จ) 1:12

จากภาพถ่าย FE-SEM จะเห็นได้ว่า ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือจะมีรูปร่างอนุภาคเป็นอนุภาคผลึกรูป polyhedrons ค่อนข้างใหญ่ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากภาพถ่าย FE-SEM เท่ากับ 780 นาโนเมตร ดังรูปภาพที่ 4.46 (ก) ต่อมาเมื่อมีการเติมผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตพบว่า ผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือโดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:2 และ 1:4 อนุภาคจะมีลักษณะแท่ง โดยผงตัวอย่างที่เตรียมที่อัตราส่วน 1:2 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยความกว้างและ

ความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 70, 500 นาโนเมตร ตามลำดับ) และผงตัวอย่างที่เตรียมที่อัตราส่วน 1:4 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยความกว้างและความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 150, 570 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังรูปภาพที่ 4.46 (ข) และ 4.46 (ค) โดยผงตัวอย่างเตรียมที่อัตราส่วน 1:4 จะมีรูปร่างที่ใหญ่ขึ้นมาเล็กน้อย ในขณะที่ผงตัวอย่างที่เตรียมที่อัตราส่วน 1:8 และ 1:12 อนุภาคจะมีรูปร่างเป็นทรงกลม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 200 และ 300 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังรูปภาพที่ 4.46 (ง) และ 4.46 (จ) การเพิ่มอัตราส่วนเกลือเพิ่มขึ้นมีส่วนทำให้อนุภาคโตขึ้นเล็กน้อย

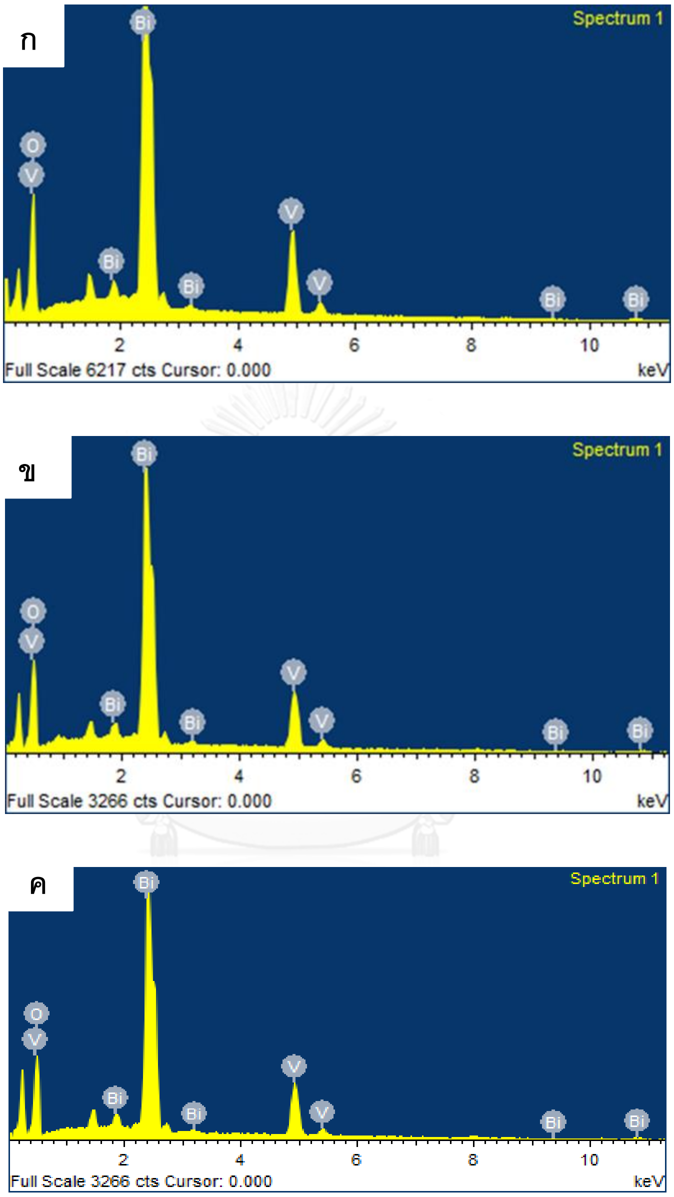
เมื่อพิจารณาดูจากภาพถ่าย FE-SEM จะพบว่าเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต จะช่วยในการทำให้อนุภาคบิสมัทวาเนตมีรูปร่างที่เล็กลง และการกระจายตัวสม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการวิจัยว่าการที่อนุภาคมีขนาดเล็กลงได้เมื่อเติมเกลือนั้นจะต้องขึ้นอยู่กับการเลือกใช้สภาวะที่เหมาะสมซึ่งในที่นี้คือ อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือและอุณหภูมิที่เหมาะสมนั่นเอง [34]



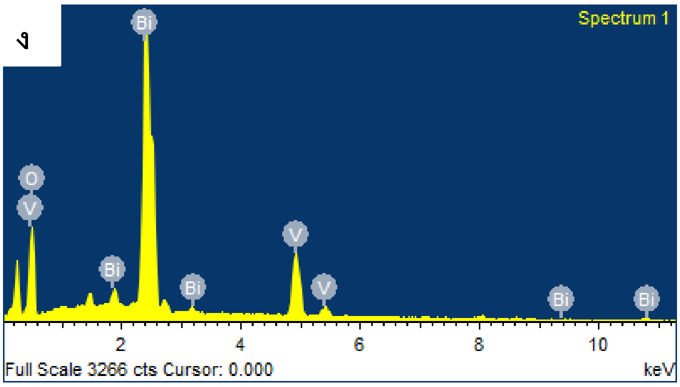
ภาพที่ 4.47 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตก่อนนำไปล้างที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย (ก) 10000 เท่า และ (ข) 50000 เท่า

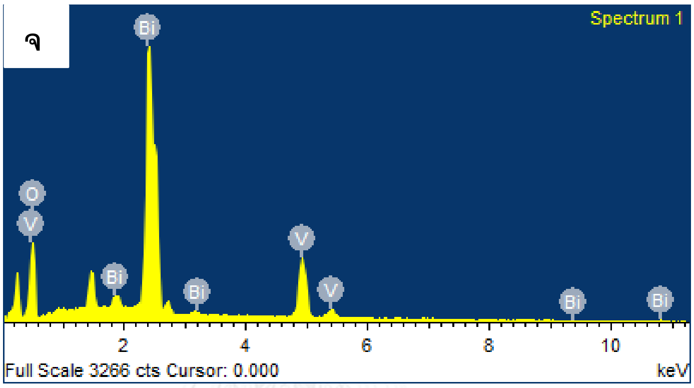
เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต ซึ่งเตรียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 ที่ยังไม่ได้ล้างเกลือ ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคพบว่า ผลึกเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคบิสมัทวานาเดต ที่จะทำให้เกิดสารใหม่ ดังที่แสดงในภาพที่

4.47 และเมื่อนำไปล้างผลึกเกลือจะหายไป ดังแสดงที่ภาพ 4.46 เหลือแต่อนุภาคบิสมัทวานาเดต



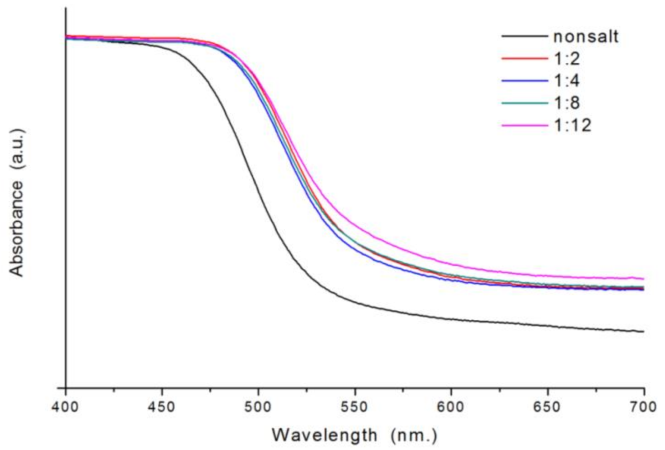
ภาพที่ 4.48 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส (ก) แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต (ข) 1:2 (ค) 1:4



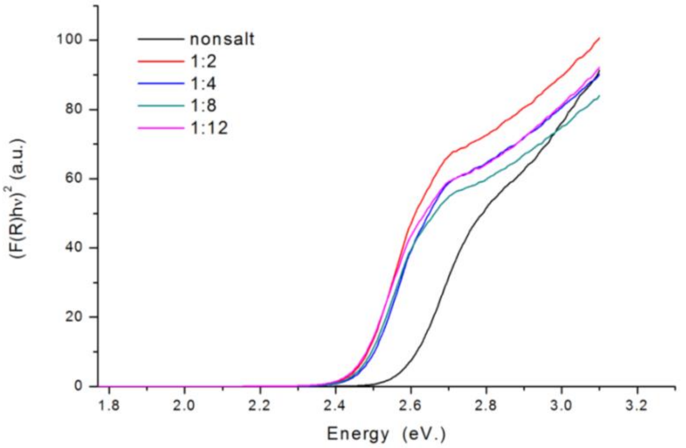


ภาพที่ 4.48(ต่อ) **ผลวิเคราะห์** EDS **ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ** 218 **องศาเซลเซียสแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต** (ง) 1:8 **และ** (จ) 1:12

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น ดังที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 4.48(ก-จ)



ภาพที่ 4.49 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตด้วยสังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตต่างๆ



ภาพที่ 4.50 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตด้วยสังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรตต่างๆ

-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

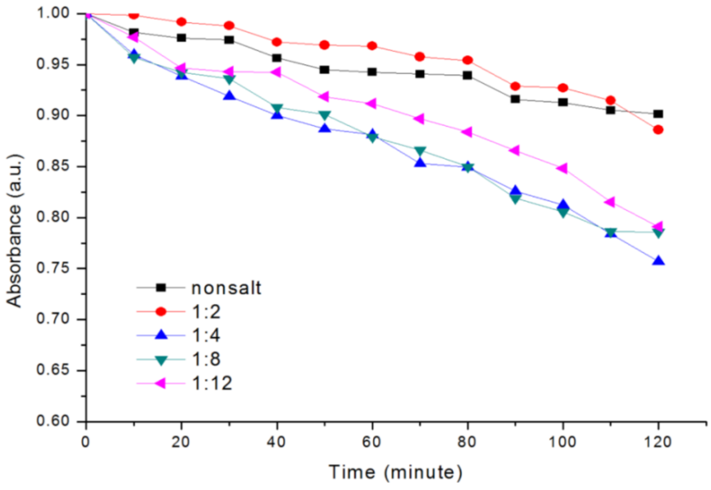
ตารางที่ 4.13 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม	**แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)**	**ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)**
1) **แบบไม่เติมเกลือ**	2.55	≤ 487
2) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:2	2.44	≤ 509
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:4	2.43	≤ 511
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:8	2.43	≤ 511
5) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:12	2.43	≤ 511

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS พบว่า จากภาพที่ 4.49 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตนี้สามารถดูดซับแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 487-511 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง เมื่อพิจารณากราฟของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต จะเห็นได้ว่ากราฟมีความชันต่ำกว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เติมเกลือลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตส่งผลทำให้ได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่มีค่ามากกว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เติมเกลือ และเมื่อพิจารณากราฟ XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียส พบว่ามีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เกิดความเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ ซึ่งส่งผลให้เกิดแถบช่องว่างพลังงานไม่สมบูรณ์ด้วย(32) จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตโดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.50 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.43-2.55 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถ

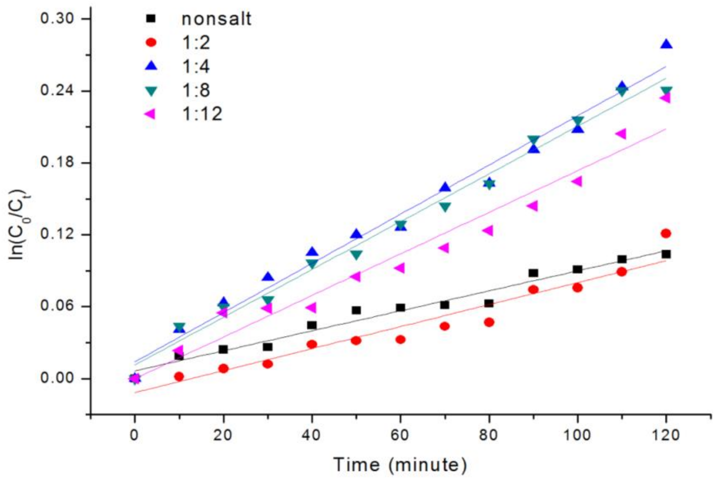
ตอบสนองต่อแสงที่ตามองเห็นในช่วงความยาวคลื่นไม่เกิน 511 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.13

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.51 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 4.52 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.14 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-และโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม	ค่าประสิทธิภาพสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี (Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) แบบไม่เติมเกลือ	9.84	0.8
2) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:2	11.40	0.9
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:4	24.31	2.1
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:8	21.40	2
5) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:12	20.89	1.7

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรตและโซเดียมไนเตรตต่างๆ แคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียสด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตา

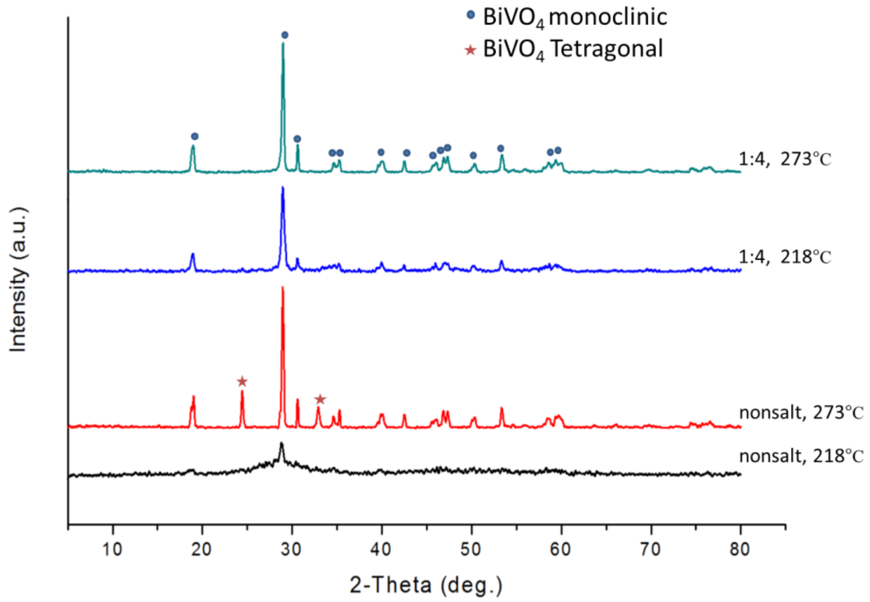
มองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.51, 4.52 และตารางที่ 4.14 พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 24.31 เปอร์เซ็นต์และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 2.1×10^{-3} ต่อนาที (R^2 = 0.9827) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือโดยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:2, 1:8 และ 1:12 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 9.84, 11.40, 21.40 และ 20.89 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 0.8×10^{-3}, 0.9×10^{-3}, 2×10^{-3} และ 1.7×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.9722, 0.9299, 0.988 และ 0.9611 ตามลำดับ)

จากข้อมูลจะพบว่า การเตรียมตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งในที่นี้คือ อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส การเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต จะมีส่วนช่วยทำให้บิสมัทวานาเดตย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ดีกว่าการเตรียมตัวอย่างแบบไม่เติมเกลือ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2) ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซด์

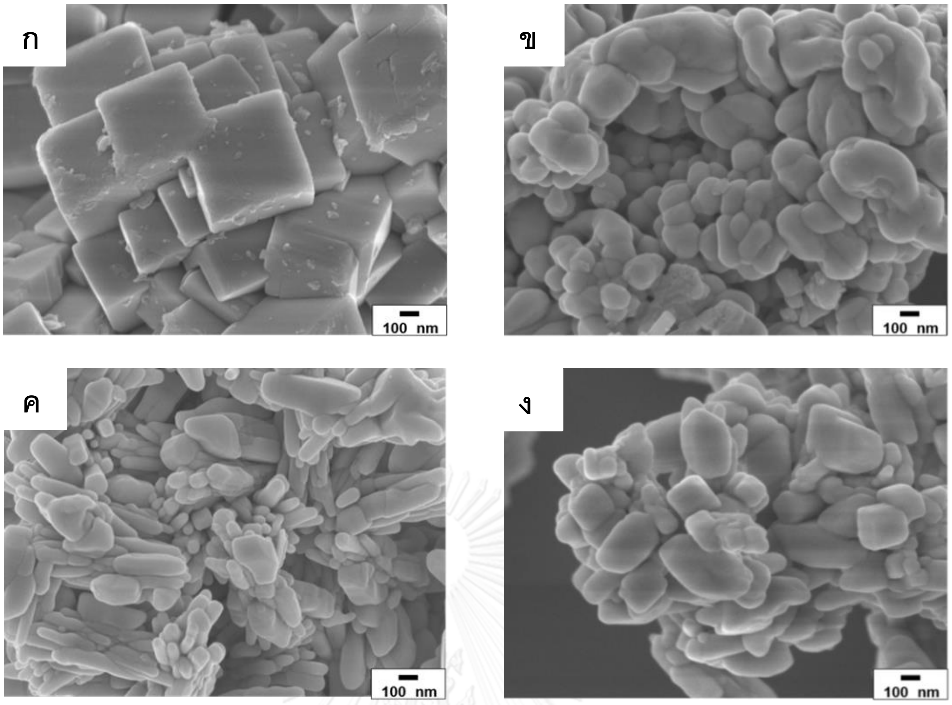
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.53 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.53 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) และเตตระโกนอล ($BiVO_4$, Tetragonal, JCPD file no. 00-014-0133) ส่วนบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิกเพียงเฟสเดียว จากข้อมูลสรุปได้ว่าการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตมีส่วนทำให้โครงสร้างมีความผลึกมากขึ้น และส่งเสริมให้เกิดโครงสร้างโมโนคลินิกที่สมบูรณ์

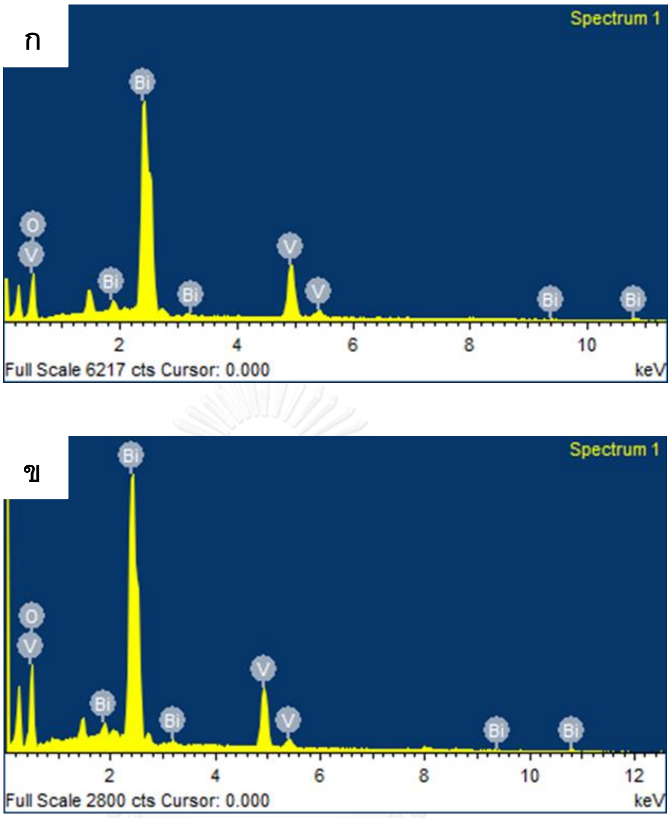
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัททวานาเดต



ภาพที่ 4.54 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัททวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือ แคลไซฯที่ (ก) 218 องศาเซลเซียส (ข) 273 องศาเซลเซียส แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัททวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:4 แคลไซน์ที่ (ค) 218 องศาเซลเซียส (ง) 273 องศาเซลเซียส

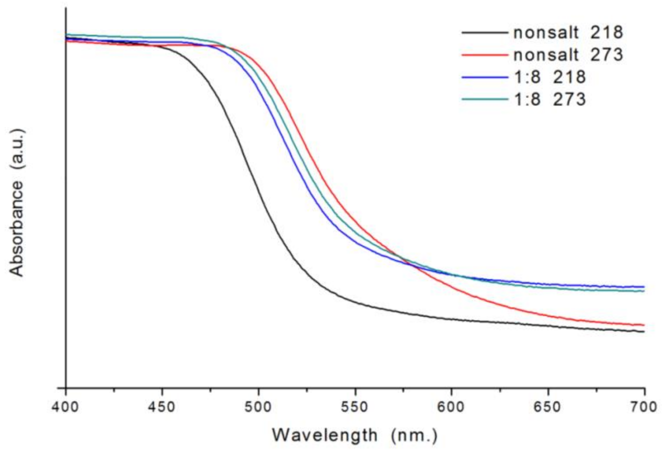
จากภาพถ่าย FE-SEM จะเห็นได้ว่าผงบิสมัททวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส จะมีลักษณะเป็นอนุภาคผลึกรูป polyhedrons ค่อนข้างใหญ่ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากภาพถ่าย FE-SEM เท่ากับ 780 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.54 (ก) ส่วนผงบิสมัททวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส จะมีรูปร่างอนุภาคกลม มีขนาดเล็กลงมา มีขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ดังภาพที่ 4.54(ข) อนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 170-570 นาโนเมตร ผงบิสมัททวานาเดตแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียสจะมีรูปร่างเป็นแท่ง มีขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยความกว้างและความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 150, 570 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังภาพที่ 4.54 (ค) และผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือแคลไซน์ที่ 273 องศา

เซลเซียส 4.54 (ง) จะมีรูปร่างอนุภาคกลม มีขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ อนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 170-445 นาโนเมตร

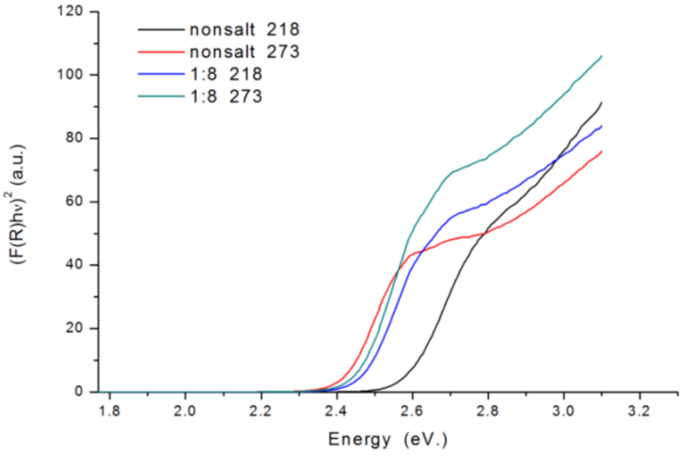


ภาพที่ 4.55 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (ก) แบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่ 340 องศาเซลเซียส (ข) แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:8 แคลไซน์ที่ 340 องศาเซลเซียส

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 4.55



ภาพที่ 4.56 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 4.57 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบเติมและไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

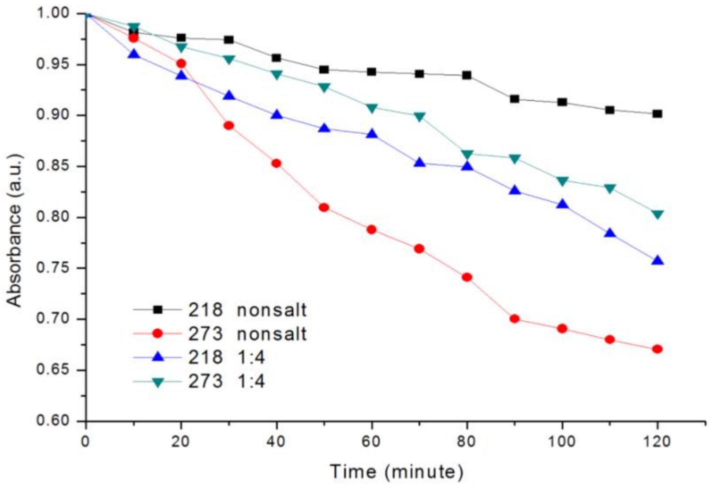
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ตารางที่ 4.15 แถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

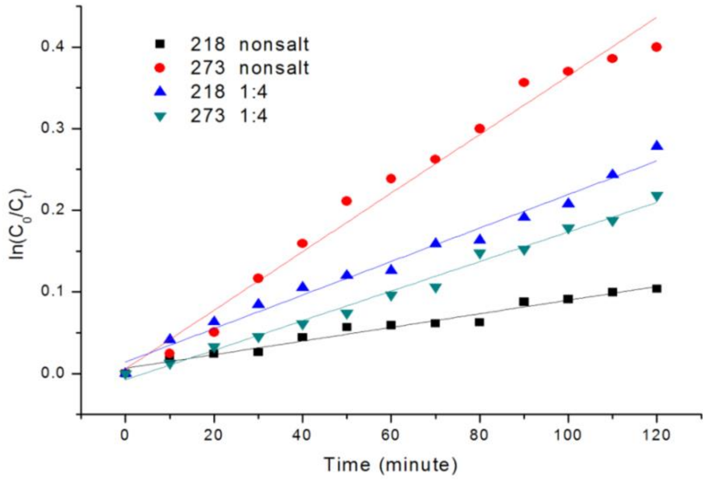
สภาวะในการเตรียม, อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	**แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)**	**ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)**
1) **แบบไม่เติมเกลือ**, 218	2.55	≤ 487
2) **แบบไม่เติมเกลือ**, 273	2.38	≤ 522
3) BiVO4:LiNO$_3$-NaNO$_3$1:4, 218	2.43	≤ 511
4) BiVO$_4$:LiNO$_3$-NaNO$_3$ 1:4, 273	2.42	≤ 513

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สภาวะต่างๆ ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS พบว่า จากภาพที่ 4.56 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์สภาวะต่างๆ สามารถดูดซับแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 487-522 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง เมื่อพิจารณากราฟของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่ากราฟมีความชันต่ำกว่าผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ส่งผลทำให้ได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่มีค่ามากกว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เติมเกลือเมื่อพิจารณากราฟ XRD จะพบว่าผงตัวอย่างดังกล่าวมีความเป็นอสัณฐาน มีการเกิดของผลึกไม่สมบูรณ์ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานเกิดความไม่สมบูรณ์ด้วย(32) จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.57 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.38-2.55 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถตอบสนองต่อในช่วงแสงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 522 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.15 จากข้อมูลแถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตสามารถวิเคราะห์ได้ว่าการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตมีส่วนช่วยในการลดช่องว่างของแถบช่องว่างพลังงาน

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.58 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีที่ 120 นาทีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.59 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.16 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม, อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	**ค่าประสิทธิภาพสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี** (Photodegradation efficiency, %)	**ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์** ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) **แบบไม่เติมเกลือ,** 218	9.84	0.8
2) **แบบไม่เติมเกลือ,** 273	32.94	3.6
3) $BiVO_4$: $LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:4, 218	24.31	2.1
4) $BiVO_4$: $LiNO_3$-$NaNO_3$ 1:4, 273	19.62	1.8

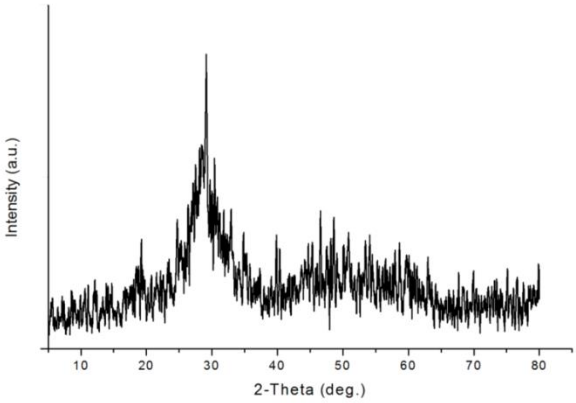
จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1:4 โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.58, 4.59 และตารางที่ 4.16 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาทีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 32.94 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 3.6×10^{-3} ต่อนาที (R^2 =0.9808) ในขณะผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส และ 273 องศาเซลเซียส สามารย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 9.84, 24.31 และ 19.62 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ(ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 0.8×10^{-3}, 2.1×10^{-3} และ 1.8×10^{-3} ต่อนาที, R^2 = 0.9722, 0.9827 และ 0.9899 ตามลำดับ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2 ผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์

4.2.1 ศึกษาผลของการสังเคราะห์โดยไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิต่างๆ

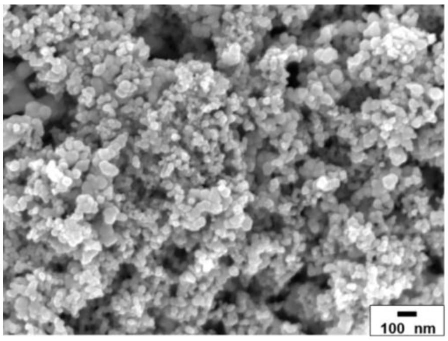
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตก่อนการแคลไซน์



ภาพที่ 4.60 กราฟ XRD ของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต (precusor) **เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ก่อนการแคลไซน์**

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม และผ่านการอบที่อุณหภูมิ 100 องศเซลเซียส ในภาพที่ 4.60 แสดงโครงสร้างที่เป็น อสัณฐาน (armorphous) ซึ่งยังไม่เป็นผลึกอย่างสมบูรณ์

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต

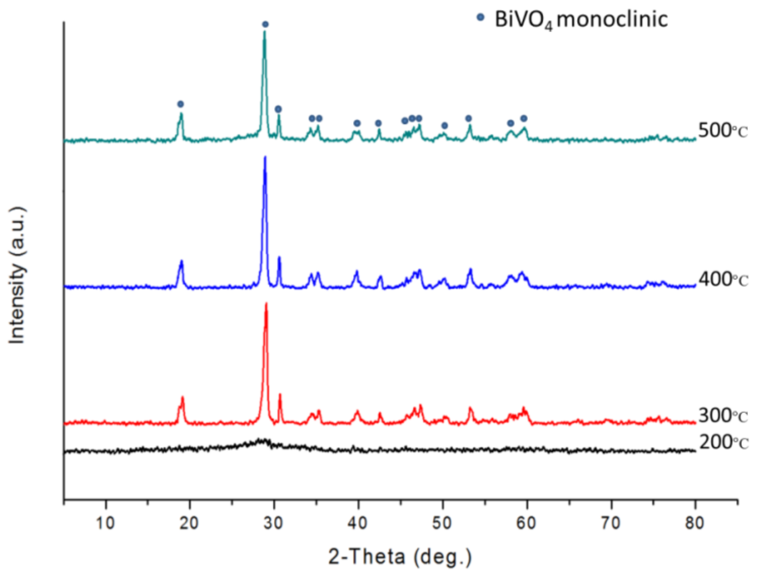


ภาพที่ 4.61 **ภาพถ่าย** FE-SEM **ของสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต** (precusor) **ที่ได้จากกระบวนการตกตะกอนร่วม ก่อนการแคลไซน์**

เมื่อนำสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต (precusor) มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM ที่กำลังขยาย 50000 เท่า ดังแสดงในภาพที่ 4.61 พบว่า อนุภาคมีลักษณะคล้ายทรงกลมขนาดเล็ก และเกาะกลุ่มกัน จากนั้นนำสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตนี้ไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แล้วนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสต่อไป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.62 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

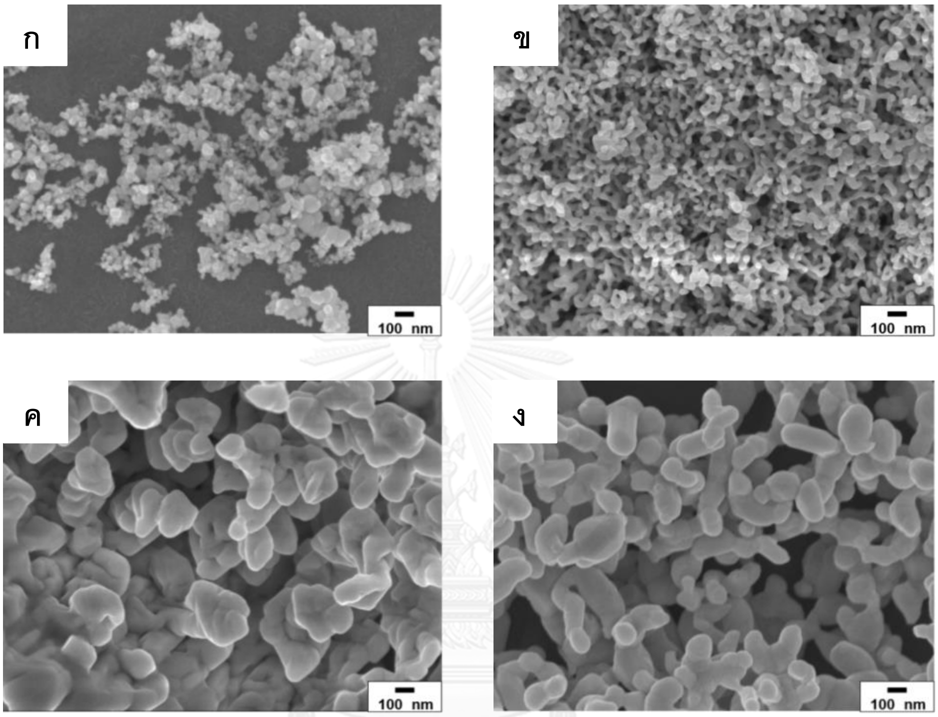
จากภาพที่ 4.62 แสดงโครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซน์ ในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส พบว่า ผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลซียส จะมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน มีความเป็นเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ ในขณะที่เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์จะช่วยให้ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เผาแคลไซน์ที่ 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียสจะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688)

โดยผงบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส จะมีขนาดผลึกเท่ากับ 25.61, 67.94 และ 72.78 นาโนเมตร ตามลำดับ

จากข้อมูลสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (calcination temperature) ในการสังเคราะห์ตัวอย่างแบบตกตะกอนร่วมนั้น ส่งผลทำให้ตัวอย่างของบิสมัทวานาเดตมีความเป็นผลึกที่มากขึ้น โดยความเป็นผลึกจะชัดเจนขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์

ตั้งแต่ 300 องศเซลเซียสเป็นต้นไป นอกจากนั้นแล้วการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ส่งเสริมให้ผลึกมีขนาดโตขึ้น

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของบิสมัทวานาเดตที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



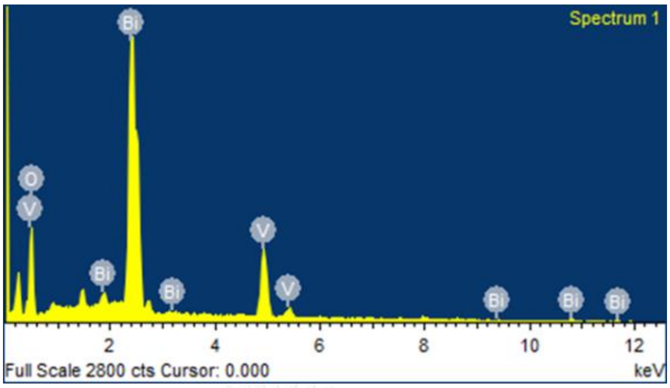
ภาพที่ 4.63 ภาพถ่าย FE-SEM ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากการนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส มาศึกษาโครงสร้างจุลภาพด้วยเทคนิค FE-SEM กำลังขยาย 50000 เท่า พบว่าอนุภาคของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่ 200 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.63 (ก)) มีลักษณะรูปร่างคล้ายกับสารตั้งต้นบิทวานาเดต (ภาพที่ 4.61)

ในขณะที่ผงตัวอย่างที่แคลไซน์ 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4.63(ข), 4.63 (ค) และ 4.63(ง) อนุภาคจะมีการเชื่อมต่อกันคล้ายลักษณะกิ่งขนาดเล็ก (irregular dendritic-like) โดยที่ผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 300 องศาเซลเซียสจะมีขนาดเล็กกว่าผงตัวอย่างที่

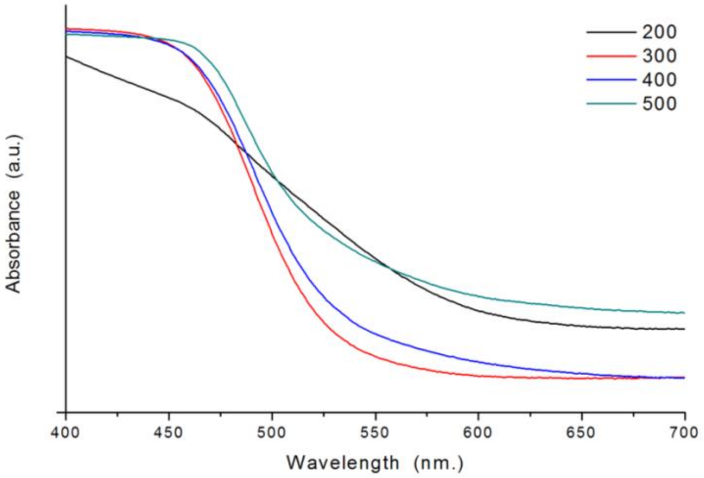
เผาแคลไซน์ที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์จะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และอนุภาคมีการเชื่อมต่อกันมากขึ้น



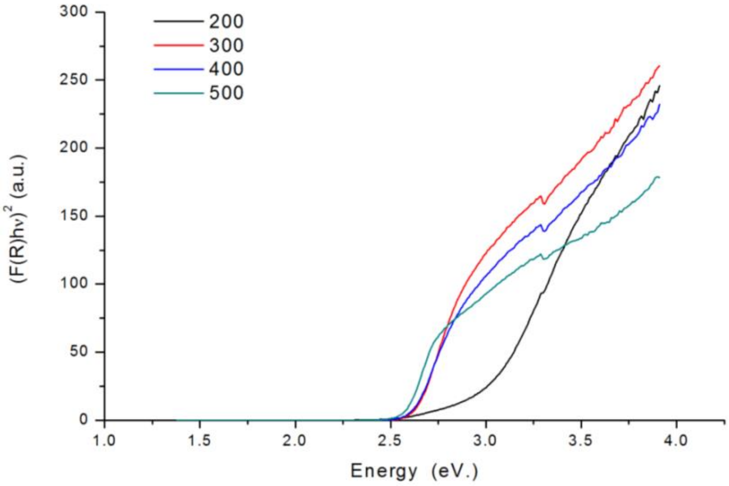
ภาพที่ 4.64 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือที่ใช้เป็นตัวหลอมละลายเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจน เท่านั้นดังที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 4.64

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 4.65 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 4.66 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ตารางที่ 4.17 แถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างกัน

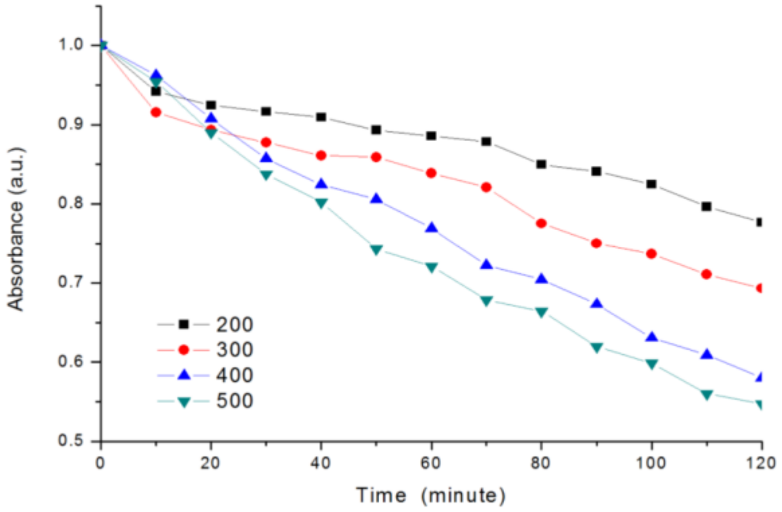
อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	**แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)**	**ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)**
1) 200	2.89	≤ 430
2) 300	2.58	≤ 481
3) 400	2.58	≤ 481
4) 500	2.56	≤ 485

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS พบว่า จากภาพที่ 4.65 ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถดูดซับแสงได้ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร (อยู่ในช่วง ≤ 485 nm) และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 430 นาโนเมตร จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังภาพที่ 4.66 พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 200 องศาเซลเซียสจะให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่มากกว่าผงตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิอื่นๆ แถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ จะมีค่าอยู่ในช่วง 2.56-2.89 อิเล็กตรอนโวลต์ และสามารถ

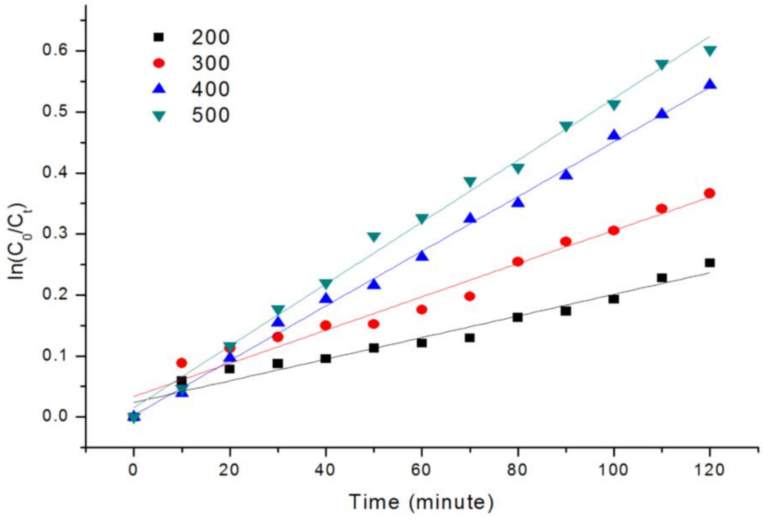
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 485 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง ที่ 4.17

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.67 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.68 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.18 ค่าประสิทธิภาพของการย่อยสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลาย โรดามีนบี (Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) 200	22.33	17.9
2) 300	30.68	27.3
3) 400	41.97	44.8
4) 500	45.24	50.7

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.67, 4.68 และตารางที่ 4.18 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีน

บีภายในระยะเวลาที่ 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 45.24 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 50.7×10^{-3} ต่อนาที (R^2 = 0.9969) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200, 300 และ 400 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 22.33, 30.68 และ 41.97 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 17.9×10^{-3} , 27.3×10^{-3} และ 44.8×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ (R^2= 0.969, 0.9682 และ 0.9969 ตามลำดับ) จากนั้นได้ทำการเลือกผงบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดีสุด ไปวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะ 3.92 ตารางเมตรต่อกรัม

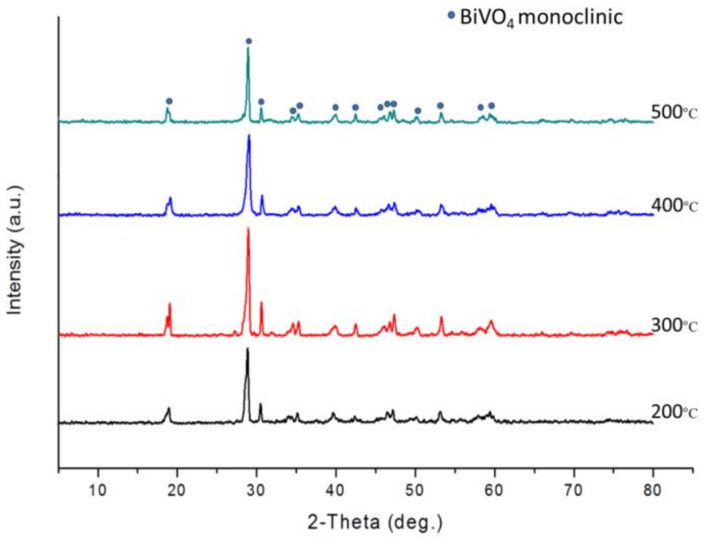
จากข้อมูลสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ ส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกเกิดขึ้น โครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคมีรูปร่างที่ชัดเจนขึ้น และมีการโตของอนุภาคเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการสลายตัวสารละลายโรดามีนบี โดยผงบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจะให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบีที่ดีกว่าผงบิสมัทวานาเดตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.2.2 ศึกษาผลของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและแคลไซน์โดยเติมเกลือหลอมละลายที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.2.1 ผลการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ช่วงอุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส)

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.69 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมและเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ช่วงอุณหภูมิ 200 – 500 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต โดยได้ทำการเลือกอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:4 เนื่องจากในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งนั้นผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนดังกล่าวสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงที่สุด

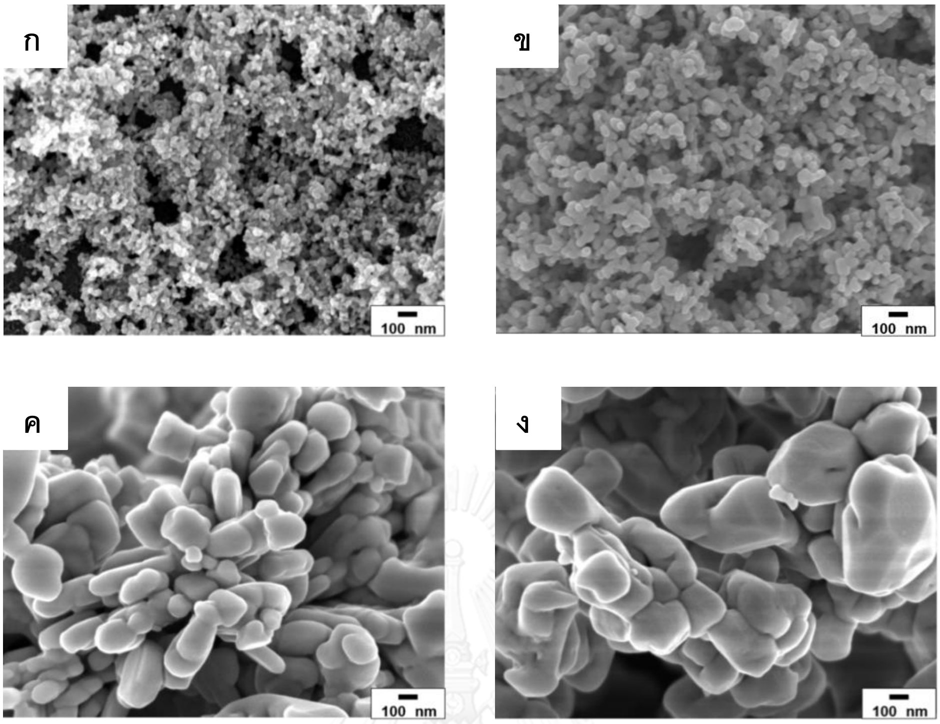
โดยกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีการเติมเกลือหลอมละลายคือ เมื่อเติมเกลือ (molten salts) ลงในสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตที่ได้เตรียมจากการตกตะกอนซึ่งมีความเป็นผลึกต่ำ ในการ

สังเคราะห์ เกลือจะทำหน้าที่หลักคือ ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย(solvent) โดยที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดต ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือ สารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตจะถูกหลอมละลายในตัวกลางที่เป็นเกลือหลอมละลาย ซึ่งส่งผลในการเร่งการแพร่ (diffusion) และการเคลื่อนที่ (transpotation) ของสาร เนื่องจากความหนืดที่ต่ำลง และช่วยให้เกิดความสม่ำเสมอในการการตกลึกใหม่ (recrystallization) ของบิสมัทวานาเดต เมื่อในระบบเข้าสู่จุดอิ่มตัว ส่งเสริมให้เกิดนิวเคลียสของผลึกและการโตของผลึกต่อไป (nuleation and growth) ดังนั้นผลึกของบิสมัทวานาเดตที่ได้จึงมีความเป็นผลึกที่ดี (good crysatllinity) คือผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระบบที่สม่ำเสมอ และมีสัณฐานและขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ

จากผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสดังแสดงในภาพที่ 4.69 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตเตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสขึ้นไป จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$,Monoclinic,JCPD file no. 00-014-0688) เพียงเฟสเดียว โดยผงตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกชัดเจนตั้งแต่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.62) ยังเป็นอสัณฐาน

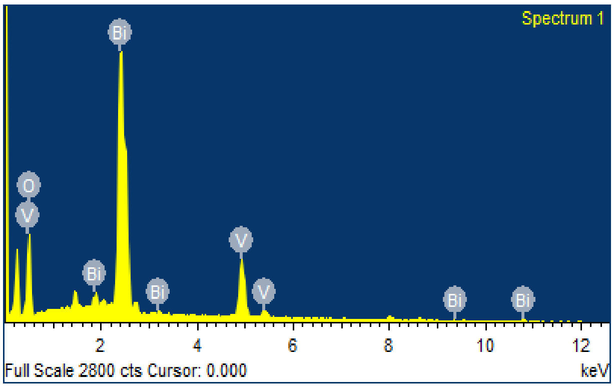
จากนั้นได้นำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตเตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีทีพบว่าผงตัวอย่างดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 16.27 ตารางเมตรต่อกรัม

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.70 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 200 (ข) 300 (ค) 400 (ง) 500 องศาเซลเซียส

จากการนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส มาศึกษาโครงสร้างจุลภาพด้วยเทคนิค FE-SEM กำลังขยาย 50000 เท่า พบว่า ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในช่วง 200-300 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.70(ก) และ ภาพที่ 4.70(ข)) มีรูปร่างและขนาดใกล้เคียงกับผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือที่เผาแคลไซน์ที่ 200-300 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.63(ก), 4.63(ข)) แต่อนุภาคบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส มีขนาดใหญ่กว่าและรูปร่างผลึกต่างกับอนุภาคที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือ (ภาพที่ 4.63(ค), 4.63(ง)) โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดภาพถ่าย FE-SEM ของผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เท่ากับ 70-220 นาโนเมตร, 400-800 นาโนเมตร ตามลำดับ)

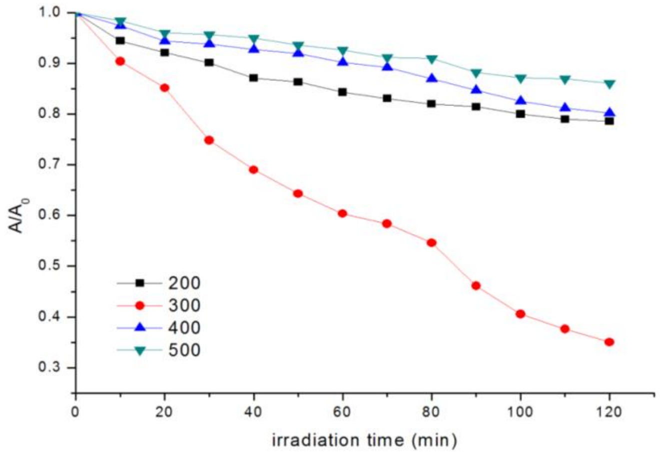


ภาพที่ 4.71 ผลวิเคราะห์ EDS ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ผ่านการแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

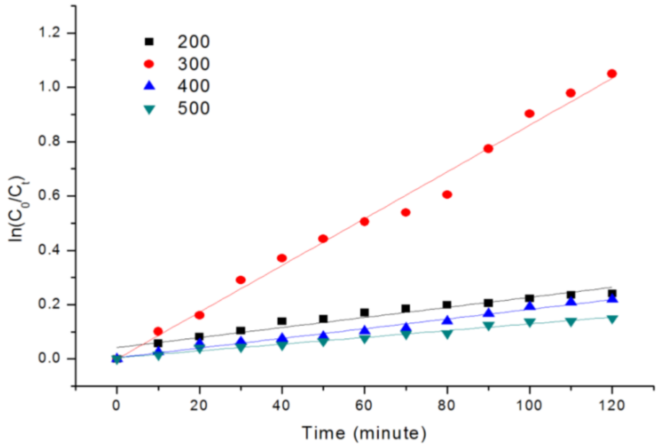
เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือที่ใช้ในการหลอมละลายเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจน เท่านั้นดังที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 4.71

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.72 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.73 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.19 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายของสารละลายโรดามีนบี (Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ($\times10^{-3}$ min^{-1})
1) 200	21.43	19.2
2) 300	64.98	86.1
3) 400	19.77	17.8
4) 500	13.9	12.4

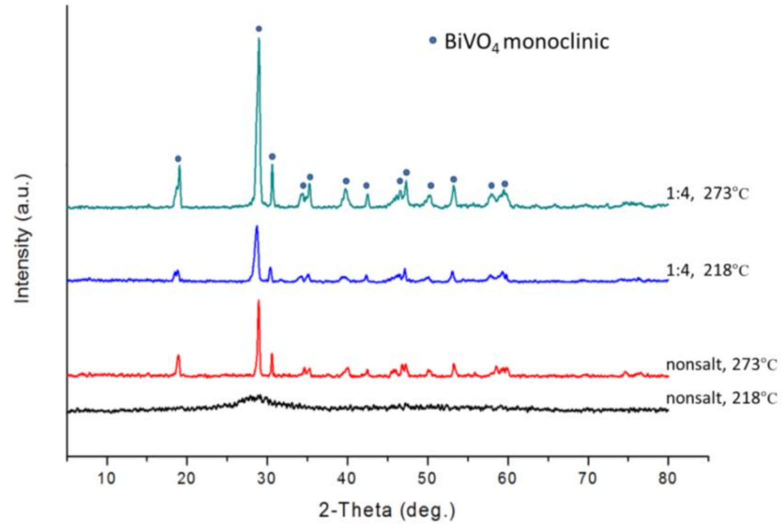
จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.72, 4.73 และตารางที่ 4.19 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาที ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 64.98 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 86.1 (R^2 = 0.988) ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่อุณหภูมิ 200, 400 และ 500 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ลดลง คือ 21.43, 19.77 และ 13.9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 19.2, 17.8 และ 12.4 ตามลำดับ, R^2 = 0.953, 0.9833 และ 0.9849 ตามลำดับ)

เมื่อเปรียบเทียบกับการการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีของผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม โดยเตรียมแบบไม่เติมเกลือ ดังตารางที่ 4.18 พบว่า ผงบิสมัทวานาเดตแคลไซน์ที่ 300 องศาเซสเซียส แบบไม่เติมเกลือจะสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีน

บีได้เพียง 30.68 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต จะสามารถย่อยสลายได้ถึง 64.98 เปอร์เซ็นต์

4.2.2.2 ผลการเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง

-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.74 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

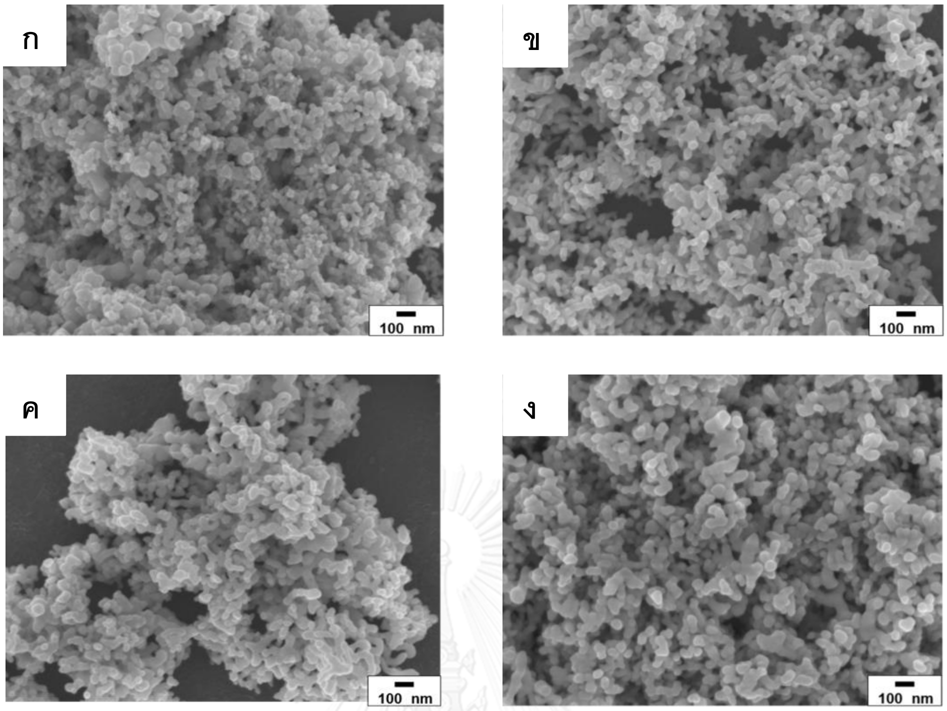
เมื่อทำการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต โดยได้ทำการเลือกอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต ที่ 1:4 เนื่องจากว่าในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งนั้น ผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

จากผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสดังแสดงในภาพที่ 4.74 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส จะมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ส่วนผงตัวอย่างที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส และเตรียมแบบเติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$,Monoclinic,JCPD file no. 00-014-0688) เพียงเฟสเดียว

โดยขนาดผลึกของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ 273 องศาเซลเซียส และเตรียมแบบเติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 และ 273 องศาเซลเซียสเท่ากับ 23.77, 22.64 และ 25.74 นาโนเมตร ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต

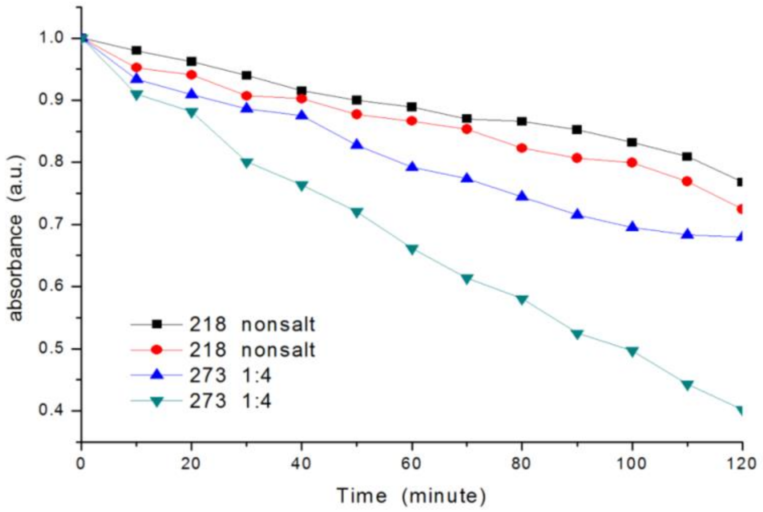


ภาพที่ 4.75 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 218 องศาเซลเซียส และ (ข) 273 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 218 องศาเซลเซียส และ (ง) 273 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

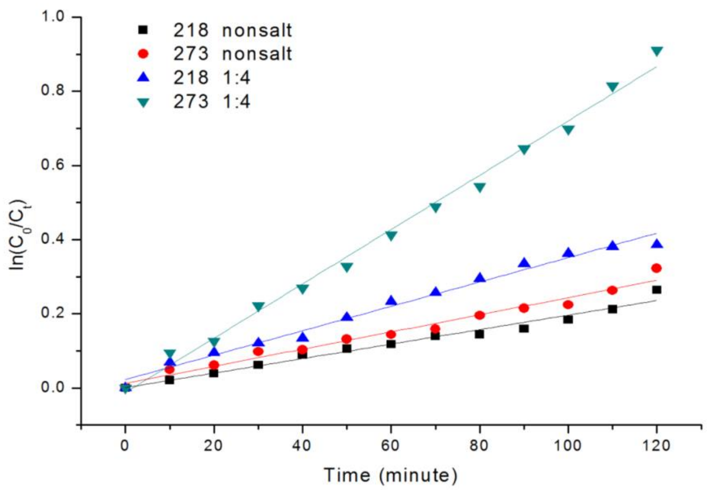
จากภาพที่ 4.75 จะเห็นได้ว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์แบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส และ 273 องศาเซลเซียส จะมีรูปร่างและลักษณะอนุภาคที่คล้ายกัน โดยอนุภาคจะมีลักษณะใกล้เคียงกับผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือที่เผาแคลไซน์ที่ 200-300 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.63(ก), 4.63(ข))

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.76 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 องศาเซลเซียส และ 273 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



ภาพที่ 4.77 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 และ 273 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.20 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี ภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือ ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 และแคลไซน์ที่ 218 และ 273 องศาเซลเซียส

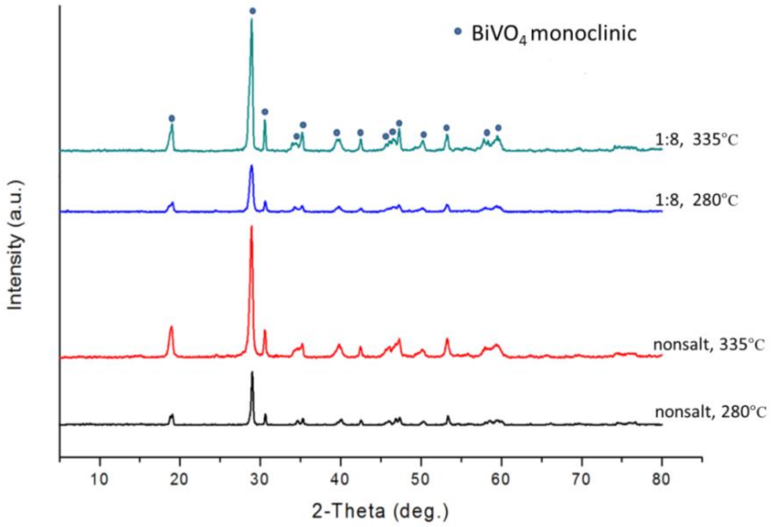
สภาวะในการเตรียม,อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี (Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1) แบบไม่เติมเกลือ, 218	23.19	19
2) แบบไม่เติมเกลือ, 273	27.53	23.2
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$1:4, 218	32.05	32.9
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$-$NaNO_3$1:4, 273	59.8	73.3

จากภาพที่ 4.76, 4.77 และตารางที่ 4.20 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 ที่อุณหภูมิ 273 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 59.8 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 73.3×10^{-3} ต่อนาที (R^2 = 0.9934) โดยเมื่อเปรียบเทียบผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่อัตราส่วนเดียวกัน และอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งให้ค่าการย่อยสลายโรดามีนบีเพียง 19.62 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.16) แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ผงบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอน-แคลไซน์ แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีได้ดีกว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต สำหรับผงบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือที่สังเคราะห์ที่ 218 องศาเซลเซียส และ 273 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต 1: 4 ที่อุณหภูมิ 218 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 23.19, 27.53 และ 32.05 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 19×10^{-3}, 23.2×10^{-3} และ 32.9×10^{-3} ตามลำดับ , R^2 = 0.978, 0.9761 และ 0.9858 ตามลำดับ)

Chulalongkorn University

4.2.2.3 **ผลการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง**

-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



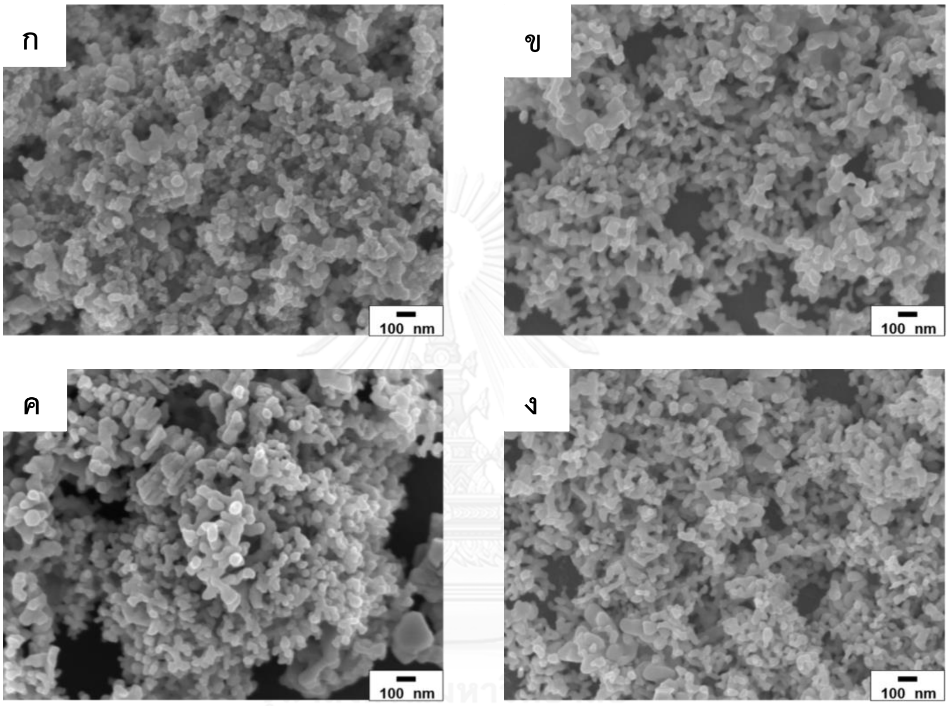
ภาพที่ 4.78 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต โดยได้ทำการเลือกอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 เนื่องจากว่าในการสังเคราะห์ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งนั้นผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

จากผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสดังแสดงในภาพที่ 4.78 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และ 335 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic, JCPD file no. 00-014-0688) เพียงเฟสเดียว

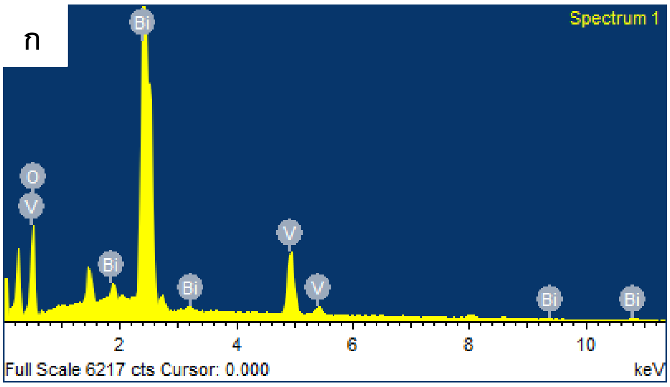
ขนาดผลึกของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และ 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และ 335 องศาเซลเซียส มีขนาด 28.57 31.30, 28.95, และ 31.65 นาโนเมตรตามลำดับ

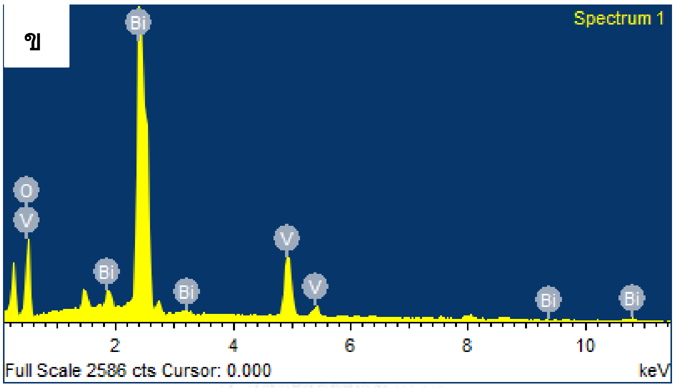
-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.79 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือที่ อุณหภูมิ (ก) 280 องศาเซลเซียส และ (ข) 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 280 องศาเซลเซียส และ (ง) 335 องศาเซลเซียส

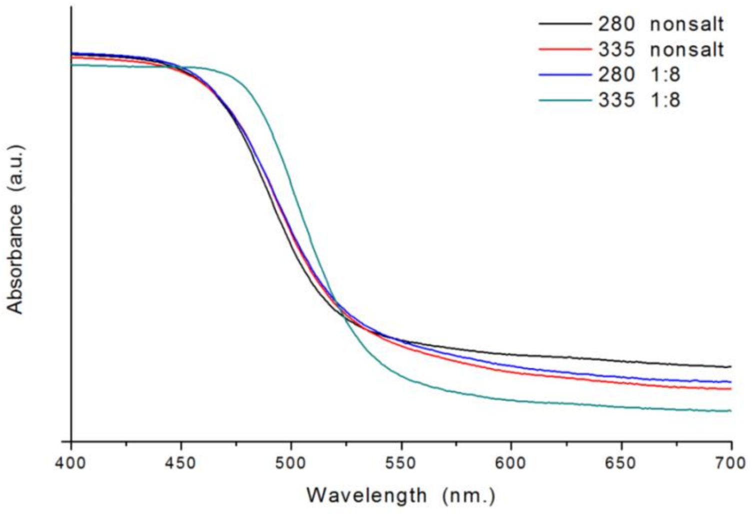
จากภาพ 4.79 พบว่า ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส จะมีรูปร่างและลักษณะอนุภาคที่คล้ายกัน และมีลักษณะใกล้เคียงกับผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตแบบไม่เติมเกลือที่เผาแคลไซน์ที่ 200-300 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.63(ก), 4.63(ข))



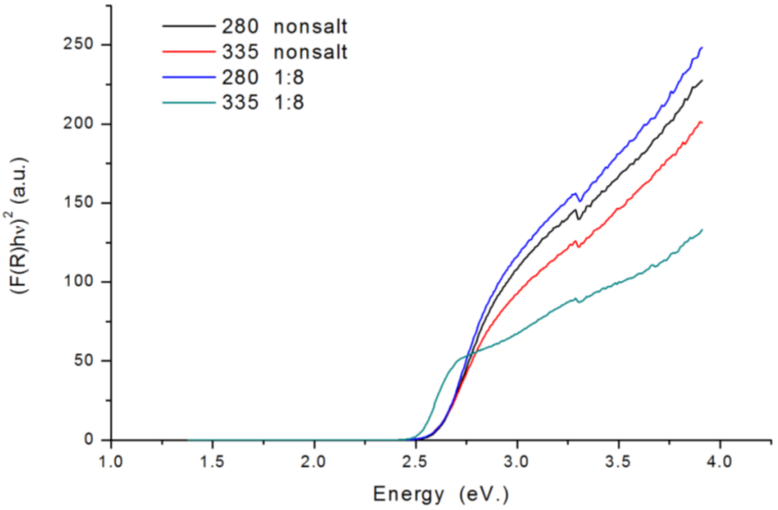


ภาพที่ 4.80 **ผลวิเคราะห์** EDS **ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียม** (ก) **แบบไม่เติมเกลือ และ** (ข) **แบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ** 355 **องศาเซลเซียส**

เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือหลอมละลายเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัทวานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้นดังที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 4.80



ภาพที่ 4.81 กราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.82 กราฟพล็อตระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส

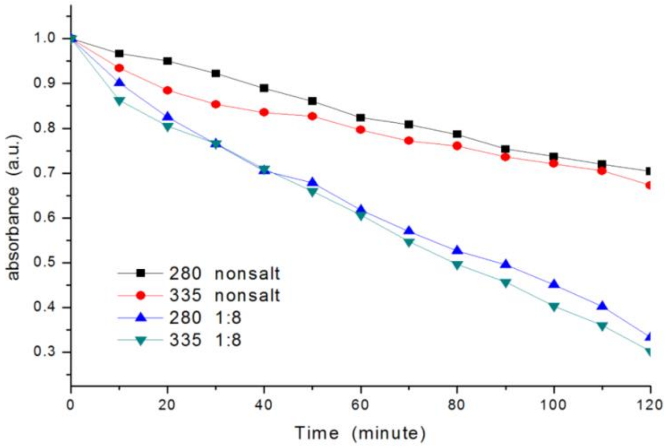
-ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบช่องว่างพลังงาน

ตารางที่ 4.21 แถบช่องว่างพลังงานนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 355 องศาเซลเซียส

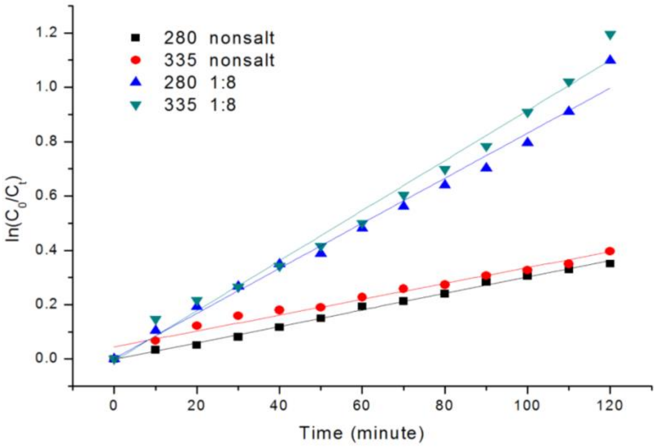
สภาวะในการเตรียม,อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)	ความยาวคลื่นที่ตอบสนอง (นาโนเมตร)
1) แบบไม่เติมเกลือ, 280	2.37	≤ 524
2) แบบไม่เติมเกลือ, 335	2.38	≤ 522
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$1:8, 280	2.44	≤ 509
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$1:8, 335	2.48	≤ 501

จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (400-700 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค UV/DRS จากภาพที่ 4.81 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส สามารถดูดกลืนแสงได้ตั้งแต่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และจะมีการดูดกลืนแสงลดลงอย่างมากที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 501-524 นาโนเมตร และค่อยๆ ลดลง จากนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง $(F(R)hv)^2$ กับพลังงานโฟตอนของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ ดังภาพที่ 4.82 พบว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 2.37-2.48 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นไม่เกิน 524 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.21

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.83 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.84 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.22 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส

สภาวะในการเตรียม, อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี(Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ($\times10^{-3}$ min^{-1})
1) แบบไม่เติมเกลือ, 280	29.6	29.2
2) แบบไม่เติมเกลือ, 335	32.75	29.4
3) $BiVO_4$:$LiNO_3$ 1:8, 280	62.78	83
4) $BiVO_4$:$LiNO_3$ 1:8, 335	66.67	92.2

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตต่างๆ ด้วยการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.83, 4.84 และตารางที่ 4.22 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือลิเทียมไนเตรตที่ 1:8 ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 335 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลาที่ 120 นาที ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 66.67 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 92.2 $\times10^{-3}$ ต่อนาที, $R^2 =$ 0.9855) เมื่อเปรียบเทียบกับผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง แบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ที่อัตราส่วนและอุณหภูมิในการแคลไซน์เดียวกัน สามารถย่อยสลายได้เพียง 34.53 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.5) แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์แบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้ดีกว่าการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็งทั้งแบบเติมเกลือ และไม่เติมเกลือลิเทียมไนเตรต

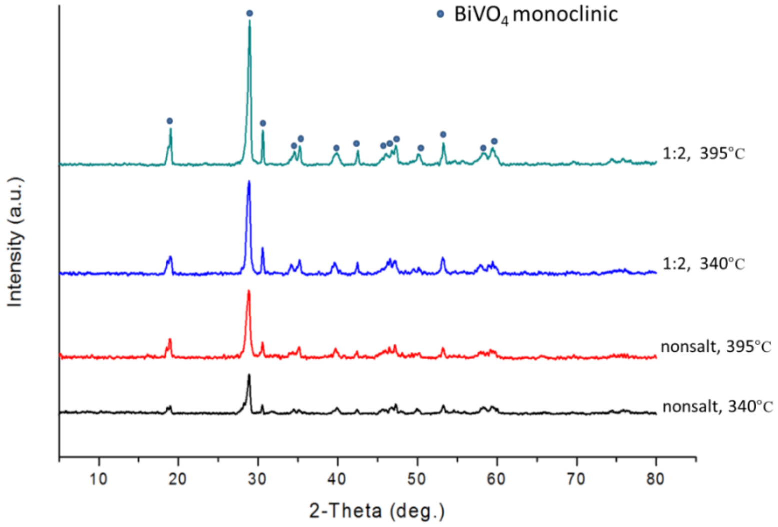
สำหรับผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 280 และ 335 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต แคลไซน์ที่ 280 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 29.6, 32.75 และ 62.78เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 29.2 $\times 10^{-3}$, 29.4 $\times 10^{-3}$ และ 83 $\times 10^{-3}$ ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.993, 0.975 และ 0.9863 ตามลำดับ)

จากข้อมูลสรุปได้ว่าการเติมเกลือลิเทียมไนเตรต และการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์มีส่วนช่วยให้สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.2.2.4 **ผลการเติมเกลือโซเดียมไนเตรต ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่สภาวะเดียวกับการเตรียมด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็ง**

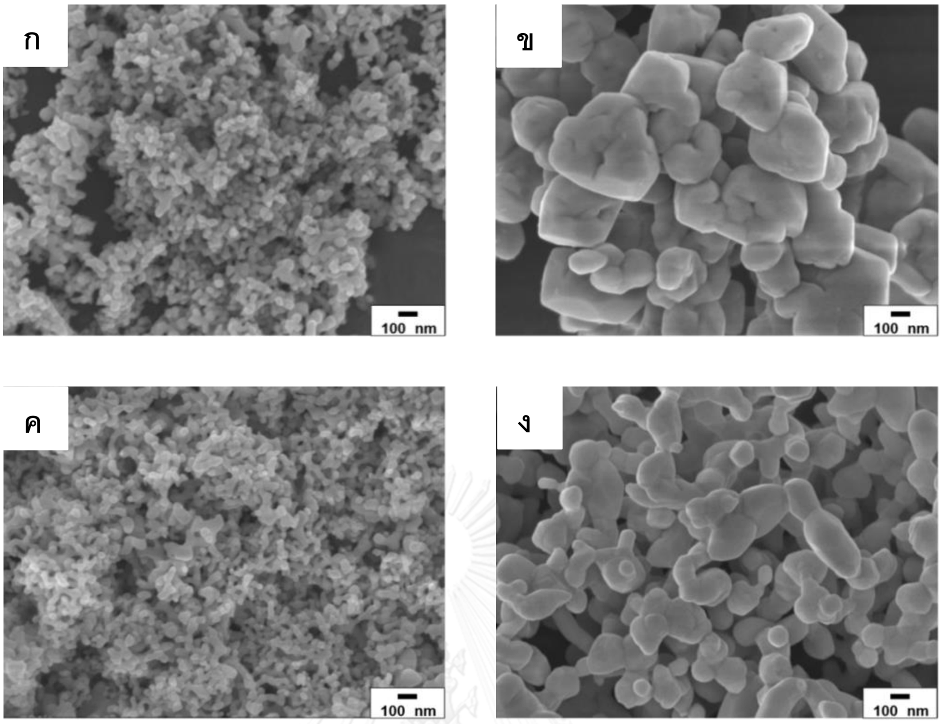
-โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.85 กราฟ XRD ของบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมเตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

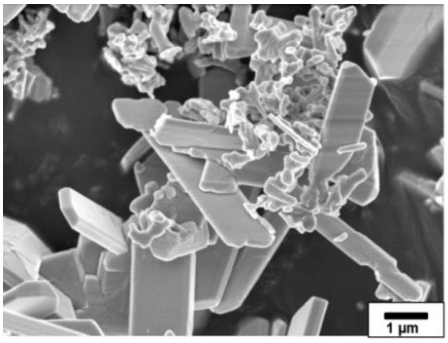
จากผลวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบเฟสดังแสดงในภาพที่ 4.85 พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส จะประกอบไปด้วยโครงสร้างโมโนคลินิก ($BiVO_4$, Monoclinic,JCPD file no. 00-014-0688) เพียงเฟสเดียว

-ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค และสัณฐานวิทยาของบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.86 ภาพถ่าย FE-SEM ผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 340 องศาเซลเซียส และ (ข) 395 องศาเซลเซียส และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ค) 340 องศาเซลเซียส และ (ง) 395 องศาเซลเซียส

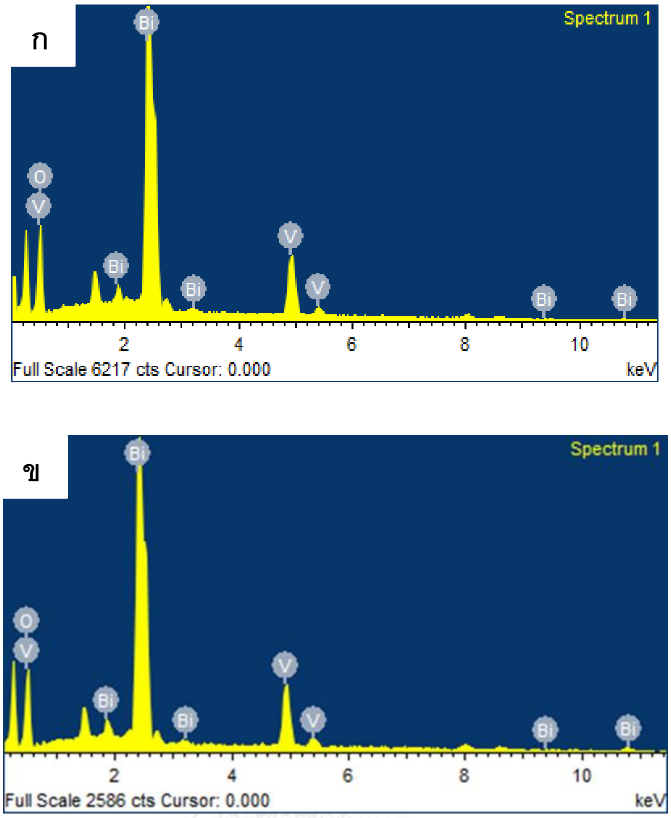
จากภาพที่ 4.86(ก) และ4.86(ค) พบว่าผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือโซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส มีลักษณะอนุภาคที่คล้ายกัน อนุภาคมีการเชื่อมต่อกัน ส่วนผงตัวอย่างที่แบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.86(ข)) มีลักษณะอนุภาคขนาดใหญ่ ขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากภาพถ่าย FE-SEM เท่ากับช่วง 240-640 นาโนเมตร) ในขณะที่ผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 4.86(ง)) อนุภาคจะมีขนาดเล็กลงมา และอนุภาคมีการเชื่อมต่อกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วัดจากภาพถ่าย FE-SEM เท่ากับช่วง 100-400 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.87 **ภาพถ่าย** FE-SEM **ผงตัวอย่างก่อนล้างเกลือ แบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่** 1:2 **แคลไซน์ที่อุณหภูมิ** 395 **องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย** 10000 **เท่า**

เมื่อนำผงตัวอย่างที่เตรียมแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค พบว่า ผลึกเกลือโซเดียมไนเตรตไม่ได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคบิสมัทวานาเดต ดังแสดงในภาพที่ 4.87 และเมื่อนำไปล้างเกลือโซเดียมไนเตรตก็จะหายไป

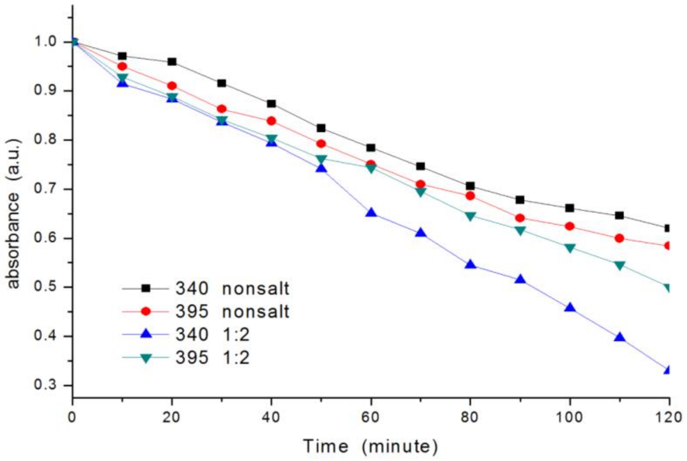
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 4.88 **ผลวิเคราะห์** EDS **ของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (ก) แบบไม่เติมเกลือ และ (ข) แบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรต โดยแคลไซน์ที่** 395 **องศาเซลเซียส**

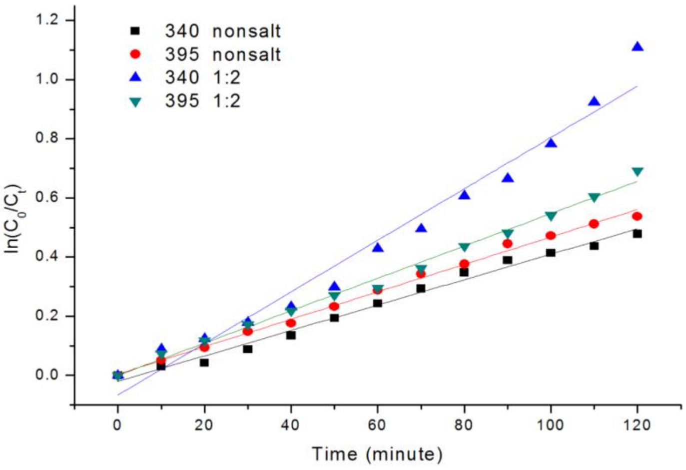
เมื่อนำผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความบริสุทธิ์ ไม่มีเกลือหลอมละลายเหลืออยู่ โดยแสดงสเปกตรัมประกอบไปด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเท่านั้นดังที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 4.88

-ผลวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวอย่างบิสมัทวานาเดต (Photocatalytic activity)



ภาพที่ 4.89 การลดลงของค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาทีของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 4.90 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของผงตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.23 ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบีภายใต้แสงที่ตามองเห็นที่ 120 นาที และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของตัวอย่างบิสมัทวานาเดตที่แบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 และ 395 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนสารตั้งต้น BiVO4:$NaNO_3$, อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ค่าประสิทธิภาพของการสลายตัวของสารละลายโรดามีนบี (Photodegradation efficiency, %)	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริย โฟโตคะตะลิสต์ ($\times 10^{-3}$ min^{-1})
1)แบบไม่เติมเกลือ, 340	38.00	39.7
2) แบบไม่เติมเกลือ, 395	41.58	46.4
3) 1:2, 340	67.01	87.2
4) 1:2, 395	49.96	54.7

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงบิสมัทวานาเดตที่แบบไม่เติมเกลือและแบบเติมเกลือที่อัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรต 1:4 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส และ 395 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยการย่อยสลาย

สารละลายโรดามีนบีภายใต้การฉายแสงที่ตามองเห็น (visible-light region, 400 nm-700 nm) ดังที่แสดงที่ภาพที่ 4.79, 4.80 และตารางที่ 4.23 พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมด้วยอัตราส่วนสารตั้งต้นบิสมัทวานาเดตต่อเกลือโซเดียมไนเตรตที่ 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีภายในระยะเวลา 120 นาทีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ถึง 67.01 เปอร์เซ็นต์ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์เท่ากับ 87.2×10^{-3} ต่อนาที, R^2 = 0.9705) เมื่อเปรียบเทียบกับผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ที่อุณหภูมิแคลไซน์ และอัตราส่วนเกลือที่ใช้เดียวกัน สามารถย่อยสลายได้เพียง 32.94 เปอร์เซ็นต์ (ตารางที่ 4.12) แสดงให้เห็นว่าบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์ แบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรตจะให้ค่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ดีว่าผงบิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ทั้งแบบเติมและไม่เติมเกลือโซเดียมไนเตรต สำหรับผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียสสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้เพียง 38.00 เปอร์เซ็นต์ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 39.7×10^{-3} ต่อนาที, R^2 = 0.9708) จะเห็นได้ว่าการเติมเกลือโซเดียมไนเตรตมีส่วนช่วยเพิ่มให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีมีค่ามากขึ้น

เมื่อทำการศึกษาผงบิสมัทวานาเดตที่แบบไม่เติมเกลือที่ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 395 องศาเซลเซียส พบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่เตรียมแบบไม่เติมเกลือ และแบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรตสามารถย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีได้ 41.58 และ 49.96 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เท่ากับ 46.4×10^{-3} และ 54.7×10^{-3} ต่อนาที ตามลำดับ, R^2 = 0.996 และ 0.9937 ตามลำดับ)

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ผลการศึกษาแบ่ง 2 ส่วน คือ ผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง และกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์

5.1.1 ผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิด ปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

การศึกษาผลของอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต ที่อุณหภูมิ 200-700 องศาเซลเซียส พบว่ากรณีที่ไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซสเซียสเป็นต้นไปจะเกิดโครงสร้างโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์เพียงเฟสเดียว การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาช่วยทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึก และขนาดโตขึ้น โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ที่ 400 องศาเซลซียส ให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายที่โรดามีนบีภายใต้แสงช่วงที่ตามองเห็นได้ดีกว่าอุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ และขนาดอนุภาคที่ไม่โตเกินไป ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาที่พื้นที่ผิวได้มาก จากนั้นเมื่อศึกษาการเตรียมบิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในของแข็งโดยมีการเติมเกลือที่ต่างชนิดกัน คือ เกลือลิเทียมไนเตรต เกลือโซเดียมไนเตรต และเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรต โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 280, 340 และ 218 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งพิจารณาจากอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกลือที่เลือกใช้เกิดการหลอมละลาย โดยอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือที่เลือกใช้คือ 1:0-1:12 พบว่าการเตรียมแบบเติมเกลือทุกชนิดที่สัดส่วนตั้งแต่ 1:4 จะช่วยส่งเสริมให้เกิดโครงสร้างโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์เมื่อเทียบกับแบบไม่เติมเกลือที่อุณหภูมิเดียวกันซึ่งยังพบเฟสของเตตระโกนอล โดยสัดส่วนของเกลือส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคขนาดอนุภาค ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีนบี โดยการเตรียมแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรตพบว่าที่อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือลิเทียมไนเตรต 1:8 จะให้ค่าประสิทธิภาพในการสลายตัวโรดามีนบีได้ดีกว่าอัตราส่วนอื่น (34.65%) ซึ่งใกล้เคียงกับที่ไม่เติมเกลือ (33.5%) ในขณะที่การเตรียมแบบเติมเกลือโซเดียมไนเตรตที่ทุกสัดส่วนนั้น ให้ประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าการเตรียมแบบไม่เติมเกลือ

(37.13%) ส่วนเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต พบว่าที่อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรตที่ 1:4 จะให้ค่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบี (24.31%) ได้ดีกว่าอัตราส่วนอื่นๆซึ่งมากกว่าที่ไม่เติมเกลือ (9.84%)) จากนั้นได้ศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิโดยเลือกที่อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเกลือที่ให้ผลการย่อยสลายประสิทธิภาพสลายตัวโรดามีบีที่ดีจากผลเบื้องต้น โดยการเตรียมแบบเติมเกลือลิเทียมไนเตรต เกลือโซเดียมไนเตรต และเกลือผสมลิเทียม-โซเดียมไนเตรต ได้เพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 335, 395 และ 273 องศาเซลเซียส พบว่ามีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยในประสิทธิภาพย่อยสลายโรดามีนบี ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิในช่วงดังกล่าวในการเตรียมโดยไม่เติมเกลือช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพของสารที่เตรียมได้สูงขึ้น แต่เมื่ออุณภูมิสูงเกิน 400 องศาเซลเซียสประสิทธิภาพที่ได้เริ่มลดต่ำลง

5.1.2 ผลของการเติมเกลือหลอมละลายในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม-แคลไซน์

การศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตที่เตรียมจากกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยทำการแคลไซน์ที่ 200-500 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกมากขึ้นและโตขึ้น โดยการแคลไซน์ตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส ส่งเสริมให้เกิดโครงสร้างโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์เพียงเฟสเดียว โดยที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบี (45.24%) ที่ดีกว่าอุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งนำไปวัดพื้นที่ผิวจำเพาะได้ 3.92 ตารางเมตรต่อกรัม จากนั้นเมื่อเตรียมบิสมัทวานาเดตแบบเติมเกลือผสมลิเทียมไนเตรต-โซเดียมไนเตรต โดยทำการแคลไซน์ที่ 200-500 องศาเซลเซียส พบว่าได้บิสมัทวานาเดตโครงสร้างโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์ตั้งแต่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 16.27 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งสูงกว่าการเตรียมแบบไม่เติมเกลือมาก ทั้งนี้การเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ส่งผลให้ความเป็นผลึกสมบูรณ์ขึ้นในขณะที่อนุภาคมีขนาดโตขึ้น ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่าบิสมัทวานาเดตที่เตรียมได้จากการเติมเกลือผสมผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสจะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบี (64.98%) ที่สูงกว่าการแคลไซน์ที่อุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งให้ค่าสูงใกล้เคียงกับเกลือเดี่ยวอีกสองชนิดที่

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

อุณหภูมิใกล้เคียงกัน (เกลือลิเทียมไนเตรต 66.67% ที่ 335 องศาเซลเซียส และ เกลือโซเดียมไนเตรต 67.01% ที่ 340 องศาเซลเซียส)

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการเตรียมแบบไม่เติมเกลือและเติมเกลือ พบว่าการเตรียมแบบเติมเกลือช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัว และความสม่ำเสมอมากขึ้น จึงส่งเสริมให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายโรดามีนบีที่ดีกว่าแบบไม่เติมเกลือ จากผลการศึกษาการสังเคราะห์ทั้งสองกระบวนการพบว่ากระบวนการตกตะกอนร่วม–แคลไซน์ จะให้เฟสโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์เมื่อแคลไซน์ตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียส ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งต้องใช้อุณหภูมิในทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสจึงจะเกิดเฟสโมโนคลินิกสมบูรณ์เพียงเฟสเดียว โดยที่การเตรียมแบบเติมเกลือทุกชนิดของทั้งสองกระบวนการมีส่วนช่วนให้อนุภาคมีความเป็นผลึกมากขึ้น และเกิดเฟสโมโนคลินิกอย่างสมบูรณ์ได้ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และเมื่อเปรียบเทียบผลของประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายโรดามีนบีพบว่าผงบิสมัทวานาเดตที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม–แคลไซน์ แบบเติมเกลือให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ซึ่งดีกว่ากว่าแบบไม่เติมเกลือ และการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยเพิ่มเติม

ในงานวิจัยและการทดลองนี้สามารถปรับปรุงและพัฒนาได้ดังนี้

1) ศึกษาการสังเคราะห์ชนิดเกลือหลอมละลายอื่นๆ ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต

2) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของบิสมัทวานาเดตในการย่อยสลายสารละลายอินทรีย์อื่นๆ หรือสีย้อม

3) ศึกษาการเตรียมบิสมัทวานาเดตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงใต้แสงที่ตามองเห็น

CHULALONGKORN UNIVERSITY

รายการอ้างอิง

1. E. Zintl LV. European Patent 422947. 1924.

2. Smith HM. High performance pigment. Weinheim : Wiley-VCH-GbbH. 2002;435.

3. Wangab Y, Ma X, Li H, Liu B, Li H, Yin S, et al. Recent Advances in Visible-Light Driven Photocatalysis. 2016.

4. Murakami N, Takebe N, Tsubota T, Ohno T. Improvement of visible light photocatalytic acetaldehyde decomposition of bismuth vanadate/silica nanocomposites by cocatalyst loading. Journal of hazardous materials. 2012;211-212:83-7.

5. Dong L, Guo S, Zhu S, Xu D, Zhang L, Huo M, et al. Sunlight responsive BiVO4photocatalyst: Effects of pH on L-cysteine-assisted hydrothermal treatment and enhanced degradation of ofloxacin. Catalysis Communications. 2011;16(1):250-4.

6. <Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal.pdf>.

7. Park Y, McDonald KJ, Choi KS. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. Chemical Society reviews. 2013;42(6):2321-37.

8. Colón SOaG. A ternary Er^{3+}-$BiVO_4$/TiO_2 complex heterostructure with excellent photocatalytic performance RSC Advances 2014(14).

9. T. TOJO QZ, F. SAITO. Synthesis of $BiAO_4$ by Mechanochemical Solid State Reaction between Bi_2O_3 and A_2O_5. Chemistry for Sustainable Development. 2007;15:243-7.

10. Pusit Pookmanee KP, Sukon Phanichphant, Wiyong Kangwansupamonkon. Characterization of Bismuth Vanadate Powder Synthesized by a Hydrothermal Method. Journal of Microscopy Society of Thailand 2009;1(23):95-8.

11. Jiang H, Dai H, Meng X, Zhang L, Deng J, Liu Y, 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. 2012;24(3):449-57.

12. Pusit POOKMANEE SKaSP. Bismuth Vanadate (BiVO4) Powder Prepared by the Sol-gel Method. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2012;22(2):49-53.

13. Jones R. Soft Condensed Matter. Oxford University Press Inc. 2002.

14. Shi W, Yan Y, Yan X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO4 photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. Chemical Engineering Journal. 2013;215-216:740-6.

15. Kimura T. Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications. 2011.

16. Wolfgang Laue MT, Erich Scheibler, Karl Wilhelm Wiegand Nitrates and Nitrites. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.

17. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. 2002.

18. Bruice P. Organic Chemistry. NJ: Pearson Prentice Hall. 2007.

19. Electromagnetic Waves. Available from: http://www.electron.rmutphysics.com/teaching-glossary/index.php?option=com_content&task=view&id=1058&Itemid=11.

20. Basic Principles of Sunlight. Available from: http://bxhorn.com/basic-principles-of-sunlight/.

21. . Available from: http://www.nst.or.th/article/notes01/article002.htm.

22. สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) สารานุกรมพลังงานทดแทน 2557. Available from: https://ienergyguru.com/2015/06/%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B8%81%E0%B8%B6%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%95%E0%B8%B1%E0%B8%A7%E0%B8%99%E0%B8%B3/.

23. What is Photocatalyst? Available from: http://www.greenearthnanoscience.com/what-is-photocatalyst.php.

24. Zhang Z, Wang W, Shang M, Yin W. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO4 photocatalyst. Catalysis Communications. 2010;11(11):982-6.

25. Abdul Halim Abdullah NMA, Mohamed Ibrahim Mohamed Tahir. SYNTHESIS OF BISMUTH VANADATE AS VISIBLE-LIGHT

PHOTOCATALYST. The Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2009;12:151-7.

26. Yu J, Zhang Y, Kudo A. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO4 by ammonia co-precipitation process. Journal of Solid State Chemistry. 2009;182(2):223-8.

27. Martínez-de la Cruz A, Pérez UMG. Photocatalytic properties of BiVO4 prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. Materials Research Bulletin. 2010;45(2):135-41.

28. Lee J-S. Molten salt synthesis of $NdAlO_3$ powders. Journal of Ceramic Processing Research 2014;15(1):17-20.

29. Liu Y, Ma J, Liu Z, Dai C, Song Z, Sun Y, et al. Low-temperature synthesis of $BiVO_4$ crystallites in molten salt medium and their UV–vis absorption. Ceramics International. 2010;36(7):2073-7.

30. Li C, Pang G, Sun S, Feng S. Phase transition of $BiVO_4$ nanoparticles in molten salt and the enhancement of visible-light photocatalytic activity. Journal of Nanoparticle Research. 2010;12(8):3069-75.

31. Zhiting Liang YC, Haiyu Qin, Dianzeng Jia. Low-heating solid-state chemical synthesis of monoclinic scheelite $BiVO_4$ with different morphologies and their enhanced photocatalytic property under visible light. Materials Research Bulletin. 2016;84:397-402.

32. Cheng B, Wang W, Shi L, Zhang J, Ran J, Yu H. 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.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) **หมายเลข** JCPDS 00-041-0688, Bismuth Vanadate, Monoclinic

Pattern : 00-014-0688 **Radiation =** 1.540600 **Quality :** Indexed

$BiVO_4$

Bismuth Vanadium Oxide
Clinobisvanite, syn

Lattice : Monoclinic
S.G. : I2/a (15)

Mol. weight = 323.92
Volume [CD] = 309.52
Dx = 6.951

a = 5.19500
b = 11.70100
c = 5.09200
a/b = 0.44398
c/b = 0.43518

beta = 90.38
Z = 4

Color: Orange-yellow
Sample preparation: Sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating stoichiometric mixtures of bismuth oxide and vanadium oxide at 895 C for 16 hours.
Analysis: Spectrographic analysis: 0.001 to 0.01% each of Al and Si.
Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.
Additional pattern: See ICSD 100603 (PDF 83-1698); See ICSD 100604 (83-1699); See ICSD 31549 (PDF 75-1866).
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 14 (1964)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F30= 50(0.0178,34)

Filter : Beta
d-sp : Not given

2th	i	h	k	l
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
56.291	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

JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-041-0133, Bismuth Vanadate,Tetragonal

Pattern : 00-014-0133 ***Radiation =*** 1.540600 ***Quality :*** High

$BiVO_4$

Bismuth Vanadium Oxide
Dreyerite, syn

Lattice : Body-centered tetragonal
S.G. : I41/amd (141)
a = 7.29990
c = 6.45730
Z = 4

Mol. weight = 323.92
Volume [CD] = 344.10
Dx = 6.253

Color: Orange-yellow
Sample source or locality: Sample was obtained from City Chemical Corp., New York, USA.
Analysis: Spectrographic analysis: 0.0001-0.01% each of Al and Si.
Sample preparation: Sample was also precipitated at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from solutions of Na3 V O4 and Bi (N O3)3.
Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.
General comments: Changes to stable monoclinic form on heating to 400-500 C.
Additional pattern: See ICSD 100733 (PDF 83-1812).
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 14 (1964)

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54050
SS/FOM : F28= 76(0.0097,38)

Filter : Beta
d-sp : Not given

2th	***i***	***h***	***k***	***l***
18.319	45	1	0	1
24.374	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
84.306	10	4	2	4

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสายน้ำผึ้ง ไตรรักษ์ เกิดวันที่ 10 กุมภาพันธ์ 2534 สำเร็จการศึกษามัธยมตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย รังสิต สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สาขาวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ ปีการศึกษา 2555 และศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภายในปีการศึกษา 2556

ในระหว่างการศึกษาในปริญญาโท ได้มีโอกาสเข้าร่วมงานประชุมทางวิชาการและนำเสนอผลงานทางวิชาการรูปแบบโปสเตอร์ในหัวข้อ Photocatalytic Activity of BiVO4 Synthesized by Molten Salt Method จัดขึ้นวันที่ 24 เดือนพฤษภาคม ปีพุทธศักราช 2559 ในการประชุมทางวิชาการ Petromat PPC Sym 2016 จัดขึ้นโดยศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยี ปิโตรเคมีและวัสดุ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University