



การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยอนุภาคเงินนาโนเติมใน  
บิสมัทวานาเดตสำหรับการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู



วีรศักดิ์ จอมกิตติชัย  
พงศ์เทพ จันท์สันเทียะ  
วารุณี จอมกิตติชัย

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์  
ปีงบประมาณ 2562  
พ.ศ. 2563

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ที่ให้ทุนสนับสนุนงบประมาณการทำวิจัยในครั้งนี้ ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณหลักสูตรสาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และมหาวิทยาลัยราชภัฏอุตรดิตถ์ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ รวมทั้งอุปกรณ์และสถานที่การทำวิจัยที่ให้ความอนุเคราะห์ตลอดเวลาในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณคณะวิจัยทุกท่านได้แก่ อาจารย์ ดร.พงศ์เทพ จันทร์สันเทียะ และอาจารย์ ดร.วารุณี จอมกิตติชัย ที่ร่วมกันทำงานวิจัยในเรื่องนี้ให้สำเร็จไปด้วยดีที่ให้คำปรึกษาแนะนำในเรื่องต่างๆ รวมถึง ดร.พลยุทธ สุขสมบัติ และกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ เขต 3 ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการและเจ้าหน้าที่ฝ่ายต่างๆ ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

ผู้ทำวิจัย



โครงการวิจัย	การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงโดยอนุภาคนาโนเติมในบิสมัท วานาเดตสำหรับการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู
ชื่อผู้วิจัย	นายวีรศักดิ์ จอมกิติชัย (หัวหน้าโครงการวิจัย) นายพงศ์เทพ จันทร์สนเทียะ (ผู้ร่วมวิจัย) นางวารุณี จอมกิติชัย (ผู้ร่วมวิจัย)
สถาบัน	คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์
ปีที่ทำวิจัย	2562

### บทคัดย่อ

การดัดแปลงอนุภาคนาโนบิสมัทวานาเดต ( $\text{Ag-BiVO}_4$ ) ที่เติมด้วยเงินใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง วิถีเบิลในการสังเคราะห์อัตราส่วนโดยโมลเงินที่ต่างกันด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและอิมเพรกเนชัน สารตัวอย่างได้ถูกศึกษาลักษณะคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความละเอียดสูง (HRTEM) เทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) และ เทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวิตรีเพรกแทนต์ สเปกโทรโฟโตเมตรี (VU-Vis DRS) ผลของ XRD แสดงให้เห็นว่าบิสมัทวานาเดตและบิสมัทวานาเดตที่เติมด้วยเงินแสดง เฟสของโมนอกลิติก ซึ่งประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงการเติมอนุภาคนาโนเงินในบิสมัทวานาเดต โดยใช้เมทิลีนบลู (MB) ภายใต้แสงวิถีเบิล จากผลการทดสอบพบว่าการเติมอนุภาคนาโนเงินช่วยในการ ปรับปรุงประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงของบิสมัทวานาเดต พบว่าอนุภาคนาโนเงิน (ร้อยละ 0.25 โดยโมล) เติมในบิสมัทวานาเดตมีผลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่ดีที่สุดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่ใน สภาวะเดียวกัน สภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงสำหรับการย่อยสลาย MB ที่ความ เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0 กรัมต่อลิตร เวลาที่ใช้ 150 นาที เนื่องจาก อนุภาคนาโนเงินสามารถดักจับอิเล็กตรอนจากการแยกระหว่างคู่อิเล็กตรอนกับโฮลสามารถเพิ่ม ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำแสงของบิสมัทวานาเดตได้

คำสำคัญ: บิสมัทวานาเดต อนุภาคนาโนเงินนาโน ไฮโดรเทอร์มอล อิมเพรกเนชัน สีย้อมเมทิลีนบลู

<b>Research Title</b>	Photocatalytic activity enhancement by silver loaded bismuth vanadate nanoparticles for methylene blue degradation
<b>Authors</b>	Mr. Weerasak Chomkitichai (Researcher) Mr. Pongthep Jansanthea (Co-researcher) Mrs. Warunee Chomkitichai (Co-researcher)
<b>Year of research</b>	2019

### Abstract

The modification of silver loaded bismuth vanadate ( $\text{Ag-BiVO}_4$ ), used as visible-light-driven photocatalysts were successfully synthesized with different mole ratios by coupling of a hydrothermal method together with the impregnation method. The samples were characterized by their physicochemical properties using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), photoluminescence spectroscopy (PL), UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). The XRD results indicated  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Ag-BiVO}_4$  semiconductors were all in the monoclinic phase. The photocatalytic activities of Ag-loaded  $\text{BiVO}_4$  semiconductor were evaluated through the mineralization of methylene blue (MB) under visible light illumination. The results showed that Ag particles loading could effectively improve the photocatalytic activities of  $\text{BiVO}_4$ . It was found that Ag particles (0.25 mol%) loaded  $\text{BiVO}_4$  was a better photocatalyst than others under the same reaction conditions. The optimal conditions for photocatalytic degradation of 10 mg/L MB were found to be 1.0 g/L with 150 min of photocatalyst concentration. This suggests that Ag particles are very effective electrons trapping units which could prolong electron-hole pairs separation in order to improve the photocatalytic efficiency of the  $\text{BiVO}_4$ .

**Keyword :** Bismuth vanadate, Nano-silver nanoparticle, Hydrothermal method, Impregnation method, Methylene blue

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
<b>บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>3</b>
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1.1 บิสมัทวานาเดต	3
2.1.2 อนุภาคเงินนาโน	4
2.1.3 เมทิลีนบลู	5
2.1.4 ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกส์	6
2.1.5 วิธีการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต	7
2.2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	10
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย</b>	<b>15</b>
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	15
3.2 การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และการสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต	16
3.3 การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู เพื่อเป็น Stock Solution	17
3.4 ศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมของเมทิลีนบลู โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต	17
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล</b>	<b>18</b>
4.1 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคที่เตรียมได้ (XRD)	18

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 ผลการวิเคราะห์เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) วงเลี้ยวเบนของ อิเล็กตรอน (SAED) และเทคนิคการวิเคราะห์โดยการกระจายพลังงานของ รังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDS)	19
4.3 ผลการวิเคราะห์เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy, (XPS)	20
4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS	22
4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence spectroscopy, PL)	24
4.6 ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู	24
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง</b>	<b>28</b>
<b>บรรณานุกรม</b>	<b>29</b>
<b>ภาคผนวก</b>	<b>33</b>



## สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 โครงสร้างโมโนคลินิกแบบเฟอร์กูโซไนท์ของบิทมัทวานาเดต	4
2.2 แสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์และปฏิกิริยาโฟโตเคมี	6
2.3 แสดงกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์	7
3.1 แสดงการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมของเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต	17
4.1 แสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของบิสมัทวานาเดตและอนุภาคเงินนาโนที่เติมในบิสมัทวานาเดต	18
4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ภาพ TEM SAED และ EDS ของ (a) อนุภาค $\text{BiVO}_4$ และ (b) 1.00 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	19
4.3 สเปกตรัมพีค XPS ของ (a) 1.00 mol % $\text{Ag-BiVO}_4$ ประกอบด้วย (b) Bi 4f (c) V 2p (d) O 1s และ (e) Ag 3d	21
4.4 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%—1.00 mol% และ (b) สเปกตรัมการหาแถบช่องว่างพลังงานของ $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%—1.00 mol%	23
4.5 แสดงช่วงการคายพลังงานแสงของ $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol% และ 1.00 mol%	24
4.6 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูกับเวลาการฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ในปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 - 1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร	25
4.7 แสดงอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับเวลาการฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ในปริมาณ Ag ที่เติม 0.125—1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร	26

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของบิสมัทวานาเดต	3
2.2 แสดงสมบัติของอนุภาคเงินนาโน	4
2.3 แสดงการดูดซับของเมทิลีนบลู	6
4.1 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานของ $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%—1.00 mol%	23
4.2 แสดงข้อมูลอัตราการย่อยสลายสลายเมทิลีนบลูของความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาการฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{BiVO}_4$ และ $\text{Ag-BiVO}_4$ ในปริมาณ Ag ที่เติม 0.125—1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร	27



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

สีย้อมผ้า (เมทิลีนบลู) เป็นสารเคมีที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งการขยายตัวของอุตสาหกรรมสิ่งทอส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เป็นสิ่งเจือปนในน้ำทิ้งเนื่องจากการย้อมผ้า ในโรงงานฟอกย้อม ส่วนใหญ่จะเป็นสีย้อมและสารเคมีซึ่งเป็นส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ในน้ำ โดยปล่อยน้ำทิ้งลงแม่น้ำ ลำคลองไม่ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อทำการกำจัดสารต่างๆ รวมทั้งสีที่ตกค้างก่อน เป็นสาเหตุทำให้น้ำเน่าเสียเกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำ ทำให้สิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำตาย เกิดกลิ่นเน่าเหม็นเป็นบริเวณกว้าง ทำให้เกิดความรู้สึกน่ารังเกียจต่อคนทั่วไป ผู้ที่อาศัยอยู่ใกล้เคียงและผู้ที่ใช้แหล่งน้ำนั้นก็มีคุณภาพชีวิตต่ำ ขาดแหล่งอาหารตามธรรมชาติที่เคยจับสัตว์น้ำมาเป็นอาหารและต้องดมกลิ่นเน่าเหม็นจากน้ำเสีย ทำให้เกิดโรคต่างๆ ตามมา (ประกายเพชรและคณะ, 2019)

งานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับปัสมีทวานาเดต ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์ พบว่า ปัสมีทวานาเดตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี มีเสถียรภาพสูงและเป็นที่ยอมรับ อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ที่มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2.34 eV (Zhang et al, 2007) ซึ่งปัสมีทวานาเดตเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีค่าของแถบช่องว่างแถบระดับพลังงานเรียกว่า Energy band gap;  $E_g$  (ระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) และแถบการนำ (Conduction band; CB)) เมื่อแสงที่มีค่าพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าพลังงาน  $E_g$  มากกระตุ้นที่สารกึ่งตัวนำ ก็จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบ VB ไปยังแถบ CB และจะเกิดช่องว่าง (hole;  $h^+$ ) ซึ่งมี  $h^+$  ที่แถบ VB และประจุลบที่แถบ CB ณ ตำแหน่งดังกล่าวมีความสามารถสูงในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันซึ่งจะส่งผลถึงการสลายตัวของสารอินทรีย์ ทำให้เกิดกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ (Organic degradation process) (Pingmuang และคณะ, 2013)

สำหรับอนุภาคเงินนาโน (AgNPs) มีการใช้กันอย่างแพร่หลายมากขึ้นในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ อาหารและอุตสาหกรรมเนื่องจากคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เป็นเอกลักษณ์ เช่น การนำไฟฟ้า การนำความร้อน คุณสมบัติทางชีวภาพ การปลดปล่อยไอออนและความเสถียร (Gurunathan และคณะ. 2015, Li และคณะ. 2010, Mukherjee และคณะ. 2001) สำหรับการนำ AgNPs ที่เติมในสารกึ่งตัวนำในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะช่วยเร่งการไหลของอิเล็กตรอนได้เป็นอย่างดีและที่สำคัญช่วยป้องกันการกลับมารวมกันระหว่างอิเล็กตรอนและ  $h^+$  ที่เรียกว่า Recombination effect ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น (Ninsonti และคณะ, 2016)

ดังนั้นคณะวิจัยจึงมีแนวคิดที่จะเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของปัสมีทวานาเดต โดยการเติมอนุภาคเงินนาโนเข้ามาใช้เป็นตัวเร่งในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสง visible เพื่อศึกษาปริมาณอนุภาคเงินนาโนที่เติมในปัสมีทวานาเดตและอัตราการเร่งปฏิกิริยาในการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลู

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูด้วยอนุภาคเงินนาโนเติมบนบิสมัทวานาเดต
- 1.2.2 เพื่อศึกษาหาปริมาณอนุภาคเงินนาโนที่เหมาะสมเติมในบิสมัทวานาเดตเพื่อใช้ย่อยสลายเมทิลีนบลู
- 1.2.3 ศึกษาโครงสร้างของอนุภาคเงินนาโนเติมบนบิสมัทวานาเดต

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ขอบเขตด้านประชากร/ผู้ให้ข้อมูลหลัก/หน่วยทดลอง  
แบบจำลองน้ำเสียสีย้อมเมทิลีนบลูในห้องปฏิบัติการ
- 1.3.2 ขอบด้านตัวแปร/ขอบเขตด้านเนื้อหา
  - 1.3.2.1 ทำการสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนเติมบนบิสมัทวานาเดตโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีอิมเพรกเนชัน
  - 1.3.2.2 ทำการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายเมทิลีนบลู
    1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)
    2. เทคนิค Energy Dispersive X-ray
    3. เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy
    4. เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบชนิดส่องผ่าน
    5. เทคนิค UV-vis diffuse reflectance spectrophotometry
    6. เทคนิค Photoluminescence
- 1.3.3 ขอบเขตด้านพื้นที่และระยะเวลาที่ทำการวิจัย  
ขอบเขตด้านพื้นที่: จังหวัดอุดรดิตถ์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัดสีย้อมเมทิลีนบลูเพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม
- 1.4.2 ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ย่อยสลายเมทิลีนบลู
- 1.4.3 สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียของโรงงานอุตสาหกรรมสีย้อมก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมได้

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงบิส്മัทวานาเดต อนุภาคเงินนาโน กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงตั้ง  
รายละเอียดต่อไปนี้

#### 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

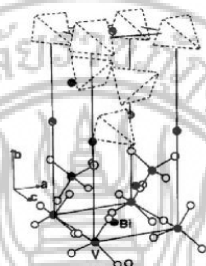
##### 2.1.1 บิส്മัทวานาเดต (Kudo และคณะ, 1999)

บิส്മัทวานาเดต ( $\text{BiVO}_4$ ) ประกอบด้วยบิส്മัทหนึ่งอะตอม วานาเดียมหนึ่งอะตอมและออกซิเจนสี่อะตอมเป็นธาตุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) วัสดุโพโตแคตาลิซิสกึ่งตัวนำซึ่งคุณสมบัตินี้เหมือนกับสารอิเล็กโทรไลต์หรือโลหะแคโทดในเซลล์เปลืองออกไซด์เป็นของแข็ง ผงบิส്മัทวานาเดตสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนตเป็นเอทิลเบนซินเป็นสไตรีนได้บิส്മัทวานาเดตเป็นสีเหลืองใช้เป็นสารเติมในการผลิตประเภทสีทาแทนตะกั่วและแคดเมียม เนื่องจากเป็นสารที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่มีพิษต่อระบบนิเวศ บิส്മัทวานาเดตจะถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแพร่หลาย คือ ดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลได้ดี เป็นสารดูดซับสารอินทรีย์ที่ดี โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของบิส്മัทวานาเดตเหมาะที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่มีความสามารถสูงในปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา

#### ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของบิส്മัทวานาเดต

สมบัติทางกายภาพของบิส്മัทวานาเดต	
สูตรโมเลกุล	$\text{BiVO}_4$
ชื่อทางเคมี	Bismuth vanadate (บิส്മัทวานาเดต)
น้ำหนักโมเลกุล	395.9169 กรัมต่อโมล
สี	เหลือง
กลิ่น	ไม่มีกลิ่น
ชนิด	ของแข็ง
โครงสร้างผลึก	โมนอคลินิก
ค่าความเป็นกรด-เบส	7-8
ความหนาแน่น	5.9 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
ค่าการดูดซับน้ำมัน	18 เปอร์เซ็นต์

บิสมัทวานาเดตมีเฟสของผลึกอยู่ 3 เฟส คือ โมโนคลินิก (Monoclinic) แบบเฟอร์กูโซไนท์ (Fergusonite) โมโนคลินิกแบบซีไลท์ (Scheelite) และแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) แบบเซอร์คอน (Zircon) ทั้งสามโครงสร้างนี้สามารถเตรียมได้ สำหรับที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถเตรียมบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก จากการเตรียมในกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ส่วนโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ได้จากกระบวนการเตรียมที่อุณหภูมิสูง จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา (Pookmanee, 2009) พบว่าบิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกจะมีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ดีที่สุด



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างโมโนคลินิกแบบเฟอร์กูโซไนท์ของบิสมัทวานาเดต (Lin และคณะ, 1996)

### 2.1.2 อนุภาคเงินนาโน (สุพิน แสงสุข, 2550)

อนุภาคเงินนาโน คือ โลหะเงินหรือสารประกอบเงินที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตรการสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การบด การระเหิด การเลเซอร์ (สนอง เอกสิทธิ์, 2558) และการรีดิวซ์ไอออนของเงินให้กลายเป็นโลหะเงิน ซึ่งอนุภาคเงินนาโนมีคุณสมบัติพิเศษอย่างหนึ่ง คือ สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียและจุลินทรีย์ต่างๆได้และโลหะเงินนั้นจะมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเพียงตัวเดียวเท่านั้น จึงทำให้เกิดประจุบวก ( $Ag^+$ ) ได้ดี ซึ่งในปัจจุบันสามารถพบได้มากขึ้นในผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคต่างๆ เช่น การบรรจุหีบห่ออาหาร สิ่งทอที่ต้านทานการเกิดสี อุปกรณ์ที่ใช้ในบ้าน อุปกรณ์ทางการแพทย์โลหะ (กันต์กวี สุขถาวร, 2559)

### ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของธาตุเงิน

สมบัติของธาตุเงิน	
สัญลักษณ์ธาตุ	Ag
ธาตุลำดับที่	47
โครงสร้างผลึก	คิวบิก
ส่วนประกอบธาตุ	เงิน
ค่าความแข็ง	2.5
น้ำหนักอะตอม	107.87
จุดหลอมเหลว	960.8 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	2210 องศาเซลเซียส
สี	ขาว

### คุณสมบัติทางเคมี

1. เงินมีปฏิกิริยากับซัลไฟด์ทุกชนิดทำให้เป็นคราบดำที่ผิวเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ
2. เงินทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเกิดเป็นสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต
3. เงินทำปฏิกิริยาอย่างช้าๆ กับกรดซัลฟูริกเกิดเป็นซัลเฟต
4. เงินทำปฏิกิริยากับไฮโดรคลอริกเกิดซิลเวอร์คลอไรด์เคลือบที่ผิวทำให้โลหะเงินที่อยู่ด้านในไม่ทำปฏิกิริยาต่อไปได้อีก

อนุภาคเงินนาโนมีคุณสมบัติเด่นในเรื่องของสมบัติทางแสงที่มีความสัมพันธ์กับขนาดและรูปร่างที่เปลี่ยนแปลงไป สมบัติทางแสงจะเปลี่ยนตามไปด้วย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้อนุภาคเงินนาโนเป็นที่สนใจและมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเกิดขึ้นมากมายที่ได้มีการนำอนุภาคเงินนาโนไปประยุกต์ใช้เทคนิคการตรวจวัดเชิงสี (Colorimetric method) เนื่องจากสมบัติทางแสงเป็นสิ่งที่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า ทำให้ง่ายต่อการสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของสีที่เกิดขึ้นและวัสดุที่ใช้มีราคาไม่แพง

### คุณสมบัติของ Plasmonresonance

เป็นคุณสมบัติของอนุภาคเงินนาโนที่มีขนาดเล็กมากที่ส่งผลให้อนุภาคเงินนาโนมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดปรากฏการณ์เชิงแสงที่เรียกว่า Surface resonance ส่งผลให้อนุภาคเงินนาโนดูดกลืนแสงสเปกตรัม โดยช่วงความยาวคลื่นของแถบคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นช่วงความยาวคลื่นที่สั้นลงกว่าเดิม คุณสมบัตินี้ของอนุภาคเงินนาโนได้ถูกนำไปใช้ในการผลิตเซนเซอร์สำหรับการแพทย์และเลเซอร์ในรูปแบบ Lap on a chip (Moore และคณะ 2006) โดยพบว่าขนาดของอนุภาคเงินนาโนจะส่งผลต่อคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน โดยยิ่งมีขนาดเล็กจะทำให้ช่วงความยาวคลื่นสเปกตรัมของแสงที่ถูกดูดกลืนจะสั้นลง โดยอนุภาคเงินนาโนที่เล็กลง (ขนาดน้อยกว่า 10 นาโนเมตร) จะสอดคล้องกับการดูดกลืนในแถบแสงสีแดงและช่วยขยายตำแหน่งช่วงของการดูดซับ (Thomas และคณะ 2008) นอกจากนี้คุณสมบัตินี้ยังถูกนำไปใช้ในการทำเลเซอร์ (Drug delivery) (Skirtach และคณะ 2004) ซึ่งอนุภาคเงินนาโนไม่เพียงแต่ดูดซับโปรตอนแม้ว่าจะอยู่ห่างจากต้นกำเนิดแสงเท่านั้น แต่ช่วยส่งผ่านความร้อนไปยังโพลิเมอร์โดยรอบ ทำให้ยาที่ถูกห่อหุ้ม (Encapsulated) สามารถกระจายตัวออกมาจากแคปซูลโพลิเมอร์ได้ คุณสมบัตินี้ของอนุภาคเงินนาโนได้ถูกนำไปใช้ในการรักษาด้วยเลเซอร์ โดยช่วงระยะเวลาในการรักษาโรคด้วยเลเซอร์ร่วมกับ polyelectrolyte multilayer capsule จะขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคนาโนอีกด้วย (Skirtach และคณะ 2006, Radziuk และคณะ 2007)

### 2.1.3 เมทิลีนบลู

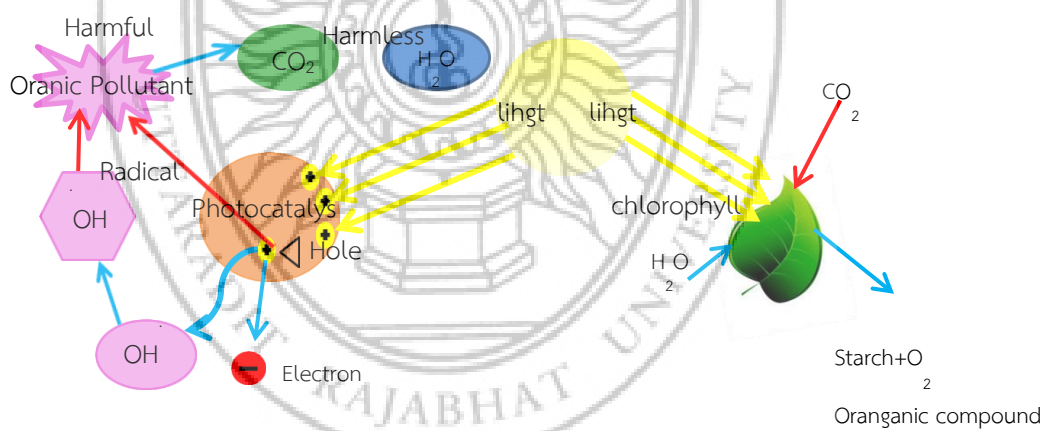
เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมที่มีประจุบวกที่มีการดูดซับสูงที่ความยาวคลื่น 670 นาโนเมตรซึ่งความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับปัจจัยการแตกเป็นประจุบวก ชนิดของวัสดุดูดซับความเข้มข้นและปฏิกิริยาเคมีอื่นๆ เป็นต้น โดยแต่ละชนิดของเมทิลีนบลูมีค่าการดูดซับ ดังนี้

ตารางที่ 2.3 แสดงการดูดซับของเมทิลีนบลู (Oladipo E., 2015).

Species	Absorption	Extinction-coefficient ( $\text{dm}^3/\text{mole cm}$ )
$\text{MB}^+$ (solution)	664	95000
$\text{MBH}^2$ (solution)	741	7600
$(\text{MB}^+)^2$ (solution)	605	132000
$(\text{MB}^+)_3$ (solution)	580	110000
$\text{MB}^+$ (adsorbed on clay)	673	116000
$\text{MBH}^2_2$ (adsorbed on clay)	763	86000
$(\text{MB}^+)_3$ (adsorbed on clay)	570	114000

#### 2.1.4 ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์

ปฏิกิริยาโฟโตเคมี (Photochemistry) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสารและถ้ามีการกระตุ้นร่วมกับตัวแคตตาไลติกส์แล้ว เราจะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ (Photocatalytic) ซึ่งโดยปกติแล้ว ปฏิกิริยาดังกล่าวจะต้องประกอบด้วยตัวแคตตาไลติกส์ พลังงานแสง น้ำ และแก๊สออกซิเจน แสดงดังภาพ



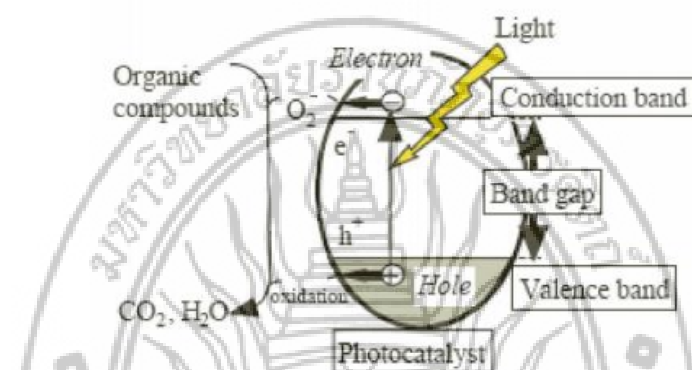
ภาพที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์และปฏิกิริยาโฟโตเคมี

#### กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกส์ ในการบำบัดสารอินทรีย์โดยทั่วไปนั้น จะเกิดจากบริเวณผิวของสารประเภทโฟโตแคตตาไลติกส์ที่มีช่องว่าง (hole) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ อีออน ( $\text{OH}^-$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}^\cdot$ ) และเรดิคัลตัวอื่น ส่วนที่บริเวณผิวของสารประเภทโฟโตแคตตาไลติกส์ ที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ อีออนเรดิคัล ( $\text{O}_2^\cdot$ ) เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) จะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) กับซูเปอร์ออกไซด์อีออนเรดิคัล ( $\text{O}_2^\cdot$ ) โดยสามารถเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล

(OH<sup>-</sup>) ได้อีก ในสถานะที่มีแก๊สออกซิเจนไม่เพียงพอ จะทำให้โปรตรอน (H<sup>+</sup>) ซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ เข้ามารับอิเล็กตรอนแทนเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (H<sup>•</sup>) โดยจากการศึกษาพบว่าไฮโดรเจนเรดิคัลจะทำหน้าที่เป็นตัวออกซิแดนท์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ เนื่องจากไฮโดรเจนเรดิคัล เป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH<sup>-</sup>) และช่องว่างที่ผิวของตัวแคตาลิสต์

มีคุณสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออนจะเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันช่องว่างเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย แสดงดังรูป



ภาพที่ 2.3 แสดงกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์  
(<http://www.tipe.com.cn/library/kb2502.htm>)

ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ จึงเกิดได้ 2 กระบวนการ คือ

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของช่องว่างกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) และน้ำ (H<sub>2</sub>O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH<sup>•</sup>) และปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนกับออกซิเจน (O<sub>2</sub>) หรือไฮโดรเจนไอออน (H<sup>+</sup>) เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) หรือไฮโดรเจนเรดิคัล (H<sup>•</sup>)

2. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนช่องว่าง (hole) ของตัวแคตาลิสต์ ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ พบว่า ตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิด คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (H<sup>•</sup>) กับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างช่องว่างกับสารอินทรีย์นั้นเป็นปฏิกิริยารองซึ่งเกิดขึ้นได้น้อยกว่า (ภูสิต ภูเก็ต และคณะ, 2553)

### 2.1.5 วิธีการสังเคราะห์ปิสมัทวานาเดต (มนตรี ทองคำและคณะ, 2561)

ได้จัดแบ่งเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ดังนี้

2.1.5.1 เทคนิคการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) การเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือโลหะออกไซด์หรือพวกโลหะต่างๆ โดยปกติจะใช้น้ำทำให้อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย ให้ความร้อนที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งการตกตะกอนภายในสภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผง

ที่ปราศจากน้ำ นอกจากนี้ผลที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร มีการกระจายตัวของอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลจะมีความแตกต่างจากเทคนิคการตกตะกอน คือ ต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเด่นกับอุณหภูมิวิกฤตของน้ำคือ 374 องศาเซลเซียสและความดันประมาณ 20 เมกะปาสคาล ซึ่งต้องทำการเตรียมในหม้อนึ่งอัดความดันไอน้ำ (Autoclave)

2.1.5.2 เทคนิคการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) การเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล เป็นวิธีหนึ่งที่มีความนิยมมาก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลและนอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตวัสดุได้หลากหลายรูปแบบ เช่น ตัวดูดซับ (Absorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin Films) การเคลือบวัสดุ (Coating) และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมผงด้วยเทคนิคโซล-เจล ประกอบไปด้วยขั้นตอนหลักต่อไปนี้

1. เตรียมโซลจากการผสมสารตั้งต้นขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสมในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคมีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์แบบเสถียร)

2. ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไปหรือปล่อยให้แห้งเป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (Electrolyte) ซึ่งเหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) จะเป็นกลไกที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีและช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการแยกออกไปกองอยู่อีกด้านใดด้านหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (Gelation) จะอาศัยกลไกการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) เป็นสำคัญ

3. ทำการระเหยของเหลวที่มีอยู่ในเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกไปจากกันในระหว่างที่มีการทำให้เซลล์แห้ง จึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลคงอยู่ได้ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลภายใต้สภาวะยิ่งยวด (Supercritical State) หรือสภาวะวิกฤตมิติเกิน (Hypercritical State) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแบ่งตัว ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยเจลแห้งแล้วให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

4. ทำการแคลไซต์เจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามความต้องการ ผงที่เตรียมได้โดยวิธีโซล-เจล จะมีอนุภาคขนาดเล็กละเอียดมากอยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวมาก การเผาผลึกให้เกิดการเกาะตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

5. เทคนิคการเตรียมจากการเผาไหม้ของแข็ง (Solid State Combustion) การเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ที่สถานะของแข็ง เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่สถานะเป็นของแข็งผสมกันอยู่ วิธีนี้สามารถเตรียมได้ โดยการนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมาชั่งน้ำหนักให้

ได้สัดส่วนตามความต้องการ แล้วนำมาผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นให้ความร้อน เพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาการระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกันและเกิดเป็นสารชนิดใหม่ขึ้นมากระบวนการดังกล่าวเรียกว่าการเผา (Calcination) มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาของสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและสารใหม่สารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผงผสมความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุผสม สภาวะของบรรยากาศอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วถ้าใช้อนุภาคของวัสดุที่มีขนาดใหญ่อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผสมก็จะลดลง เนื่องจากอนุภาคของวัสดุต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้น นอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาจะมีผลต่อระยะทางในการแพร่และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกันด้วย การเตรียมวัสดุผงจากการเผาไหม้ของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่วัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ (Agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ จึงมีโอกาสทำให้วัสดุที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (Contamination) ปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้

2.1.5.3 เทคนิคการเตรียมแบบตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นกระบวนการที่จะนำสารโลหะมากกว่า 2 ชนิดเข้าไปอยู่ตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างสารของโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary Metal Phosphates) ซึ่งหลักการจะคล้ายกับวิธีตกตะกอนแบบธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสฟอรัส พร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อจะทำให้เกิดตะกอนการตกตะกอนร่วมแบ่งเป็น 3 แบบคือแบบแทนที่ในแลตทิซ แบบดูดซับที่ผิว (Surface Adsorption) และแบบดูดจากสารอื่นไว้ในผลึก (Occlusion)

1. การตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึกเป็นการตกตะกอนร่วมที่เกิดขึ้นโดยตะกอนที่เกิดขึ้นมีสารปนเปื้อนเข้าไปอยู่ในแลตทิซของตะกอน โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนแปลงไป การตกตะกอนร่วมแบบนี้ตะกอนและสารปนเปื้อนจะต้องมีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกเหมือนกัน ไอออนของสารประกอบชนิดหนึ่งสามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในโครงผลึกได้โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนแปลงไป เราเรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันว่า ไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous) และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า ภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) ในการแก้ไขปัญหการตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก สามารถทำได้โดยแยกไอออนที่เป็นสารปนเปื้อนออกไปก่อนหรือไม่ใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้

2. การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับที่ผิว การตกตะกอนร่วมแบบนี้ที่ผิวของตะกอนนั้นจะมีชั้นดูดซับปฐมภูมิที่มีไอออนรวมของตะกอนและไอออนที่ดูดซับไว้ในชั้นที่สองหรือชั้นทุติยภูมิ

จะเป็นแคนเตอร์ไอออนซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีสภาพการละลายได้น้อยที่สุดกับไอออนในชั้นดูดซับปฐมภูมิ สารปนเปื้อนที่ดูดซับไว้จะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสิ่งดังต่อไปนี้

ก. พื้นที่ผิวของตะกอน สารปนเปื้อนที่ดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมากและถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวน้อย สารปนเปื้อนจะดูดซับไว้ได้น้อย สำหรับตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนเท่ากัน ดังนั้นตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับสารปนเปื้อนไว้ได้น้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็ก

ข. ประจุของตะกอน ตะกอนที่มีประจุบวกสารปนเปื้อน ที่ถูกดูดซับเป็นแอนไอออนและตะกอนที่มีประจุลบสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแคตไอออน ทั้งนี้ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ให้สารประกอบที่มีสภาพละลายต่ำได้

ค. องค์การแตกตัวของแลตทิซไอออนกับไอออนของสารที่มีการปนเปื้อน ถ้ามีค่ามากจะทำให้เกิดการปนเปื้อนน้อย แต่ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้เกิดการปนเปื้อนมาก

ง. ความเข้มข้นของสารที่ดูดซับ ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อย ปริมาณสารที่ดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารที่ดูดซับมีค่ามาก ปริมาณสารที่ดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่ามาก แต่เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถึงจุดหนึ่งปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าคงที่และไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีก

3. การตกตะกอนร่วมแบบจับสิ่งอื่นไว้ในผลึก การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนเข้าไปสอดแทรกภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอนเนื่องจากข้างในผลึกมีโพรงมาก ผลึกโตเร็วเกินไปหรือตกตะกอนเร็วเกินไป การย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้ ส่วนการล้างตะกอนไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนได้ แต่การตกตะกอนซ้ำ โดยสารละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่ซ้ำอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

2.1.5.4 เทคนิคการเตรียมจากคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Irradiation) คือกระบวนการเตรียมโดยไมโครเวฟ เป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนด้วยตัวมันเองที่เกิดขึ้น โดยผ่านการดูดซับพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้า เนื่องจากสารจะดูดซับพลังงานไมโครเวฟได้ โดยตรงจึงทำให้ได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอรวดเร็วและอุณหภูมิที่ต่ำกว่าที่จำเป็น โดยทั่วไปจะค่อนข้างใช้เวลาในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังไม่วัสดุและประหยัดพลังงาน โดยได้มีการพัฒนาและนิยมใช้สำหรับซีโอไลต์และวัสดุเซรามิกทั่วไปซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่นิยมใช้อื่นๆ จะเห็นได้ว่าวิธีนี้ใช้เวลาสั้นในการสังเคราะห์ขนาดผลผลิตที่ได้มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ มีความบริสุทธิ์สูงและมีรูปร่างหลากหลาย

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2003 Liu และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ผงบิสมีทวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารละลายที่ใช้ในการทดลอง คือ สารละลายบิสมีทไนเตรต ( $\text{BiNO}_3$ )<sub>3</sub> สารละลายวานาเดียมเพนทอกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

และสารละลายโซเดียมเมธาวานาเดต ( $\text{NaVO}_3$ ) ทำการหาลักษณะเฉพาะของผงดังกล่าว โดยเทคนิค เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน รามาน สเปกโทรสโคปี พูเรียร์อินฟาเรด สเปกโทรสโคปีและจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถเตรียมผงบิสมีทวานาเดตที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก ภายใต้อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส จากสารละลายวานาเดียม เพนทอกไซด์ และสารละลายโซเดียมเมธาวานาเดตตามลำดับกับผงบิสมีทวานาเดตที่เตรียมได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแบบเข็ม (rod-like) ขนาดเล็ก และเป็นแบบแผ่น (plate)

ในปี 2007 Zhang และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ผงบิสมีทวานาเดตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โครงสร้างผลึกที่ได้เป็นแบบเตตระโกนอลและโมโนคลินิก ทำการหาลักษณะเฉพาะของผงดังกล่าวโดยเทคนิค เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน การดูดซับแก๊สไนโตรเจน จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโคปีชนิดการสะท้อนกิจกรรม ของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีผลต่อการกำจัดสารละลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตรและทำการเปรียบเทียบกับผงไททานเนียมไดออกไซด์และพบว่าระดับช่องว่างของแถบพลังงาน (Band gaps) ของผงบิสมีทวานาเดตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล ที่มีระดับช่องว่างของแถบพลังงานเท่ากับ 3.11 eV

ในปี 2006 Xie และคณะ ได้ทำการศึกษาคูณสมบัติทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผงบิสมีทวานาเดต ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก ภายใต้แสงวิสิเบิลของสารประกอบฟีนอลและปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของโครเมียม ( $\text{Cr(VI)}$ ) และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในแต่ละปฏิกิริยาระหว่างปฏิกิริยาของสารละลายฟีนอลและปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของโครเมียม ( $\text{Cr(VI)}$ ) พบว่ามีอัตราปฏิกิริยาที่ช้ามากเมื่อเปลี่ยนสภาวะโดยใช้ปฏิกิริยารวมทั้ง 2 ชนิด โดยมีการเกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าเมื่อใช้ปฏิกิริยาเดียว โดยมีค่าอัตราปฏิกิริยาสูงกว่าประมาณ 6 เท่าและมีอันดับของปฏิกิริยา (Order reaction) เท่ากับ 1 โดยมีค่าคงที่อัตรา (Rate constant) เท่ากับ 0.0314 ต่อนาที

ในปี ค.ศ 2010 Zhang และคณะ ได้สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตบิสมีทวานาเดตที่เติมด้วยทอง โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อัตราส่วน 1:1 โมลาร์ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า อนุภาคนาโนบิสมีทวานาเดตบริสุทธิ์มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก บิสมีทแสดงพีคที่ 518 และ 613 eV วานาเดียมแสดงพีคที่ 516 และ 524 eV ออกซิเจนแสดงพีคที่ 528 eV และทองแสดงพีคที่ 83 และ 87 eV การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ขนาดอนุภาคของบิสมีทวานาเดตบริสุทธิ์มีค่าประมาณ 1-2 ไมโครเมตร และแถบการดูดกลืนพลังงานแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 553 นาโนเมตร แต่คอมโพสิตบิสมีทวานาเดตกับทองอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 550-850 นาโนเมตร การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารเมทิลออร์เรนจ์ภายใต้แสงวิสิเบิลพบว่าบิสมีทวานาเดตที่เติมด้วยทองร้อยละ 1.48 โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสารเมทิลออร์เรนจ์ได้ร้อยละ 78 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 8 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2010 Zang และคณะ ได้สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตบิสมีทวานาเดตที่เติมด้วยทองโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อัตราส่วน 1:1 โมลาร์ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการ

เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอนุภาคนาโนบิสมาทวานาเดตบริสุทธิ์มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก ส่วนการศึกษาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี พบว่าบิสมาทแสดงพีคที่ 159 และ 164 eV วานาเดียมแสดงพีคที่ 516 และ 523 eV ออกซิเจนแสดงพีคที่ 528 eV และเงินแสดงพีคที่ 368 และ 374 eV การศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่อปริมาณของเงินเพิ่มขึ้นอนุภาคของบิสมาทวานาเดตมีขนาดลดลง บิสมาทวานาเดตที่เติมด้วยเงินดูดกลืนพลังงานแสงความยาวคลื่นช่วงวิสิเบิลระหว่าง 500–850 นาโนเมตร และความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณของเงินเพิ่มขึ้น การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่า บิสมาทวานาเดตที่เติมด้วยเงินร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดโดยสามารถย่อยสลายสารเมทิลออเรนจ์ได้ร้อยละ 75 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 4 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2013 Wang และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตบิสมาทวานาเดตกับคอปเปอร์ออกไซด์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าบิสมาทวานาเดตบริสุทธิ์ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก การศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า บิสมาทวานาเดตบริสุทธิ์มีขนาดอนุภาคในช่อง 100–400 นาโนเมตรและยังพบว่าอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ปกคลุมบนพื้นผิวและแทรกอยู่ในแลตทิซของบิสมาทวานาเดต จากการศึกษาโดยเทคนิค high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) จากการศึกษาด้วยเทคนิคยูวีวิสิตีฟิวดิฟฟิวส์รีแฟกแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี พบว่าอนุภาคบิสมาทวานาเดตบริสุทธิ์และคอมโพสิตบิสมาทวานาเดตกับคอปเปอร์ออกไซด์ ดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 470 นาโนเมตรและพบว่าเมื่อเติมด้วยคอปเปอร์ออกไซด์แถบช่องว่างพลังงานลดลงจาก 2.48 eV เป็น 2.45 eV ตามลำดับ ผลของความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล ความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตร กำลัง 300 วัตต์ พบว่าอัตราส่วนของ  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  เท่ากับ 1:2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีที่สุดโดยสามารถย่อยสลายสารเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 97.3 ภายในเวลา 4 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2011 Fan และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยาบิสมาทวานาเดตโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลใช้ตัวช่วยกระจาย คือ polyvinyl pyrrolidone (PVP K30) โดยใช้อัตราส่วนของ  $\text{PVP}:\text{VO}_4^{3-}/\text{BiVO}_4$  เท่ากับ 5:1 10:1 20:1 และ 30:1 การศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอนุภาคบิสมาทวานาเดตมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า อนุภาคของบิสมาทวานาเดตมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2-2.5 ไมโครเมตร และมีค่าการดูดกลืนพลังงานแสงช่วงวิสิเบิล ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร โดยใช้เทคนิคยูวีวิสิตีฟิวดิฟฟิวส์รีแฟกแทนสเปกโทรโฟโตเมตรี การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบรูว์นเนอร์-เอมเมทและเทลเลอร์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผลึกบิสมาทวานาเดตมีค่าเท่ากับ 85.46 14.97 18.8 และ 61.6  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  ตามลำดับ จากการเพิ่มอัตราของ  $\text{PVP}:\text{VO}_4^{3-}$  เท่ากับ 5:1 10:1 20:1 และ 30:1 ทำให้แถบช่องว่างพลังงานลดลงจาก 2.38 จนถึง 2.14 eV ตามลำดับความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของบิสมาทวานาเดตในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร กำลัง 500 วัตต์

พบว่าอัตราส่วนของ PVP:  $\text{VO}_4^{3-}/\text{BiVO}_4$  เท่ากับ 30:1 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารเมทิลีนบลูดี ที่สุดเท่ากับร้อยละ 75 ในเวลา 2 ชั่วโมง

ในปี ค.ศ. 2011 Min และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเร่งปฏิกิริยา ด้วยแสงคอมโพสิต  $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeVO}_4/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{TiO}_2$  ที่อัตราส่วน 1:1 โดยเทคนิค rapid efficient ion impregnation และศึกษาลักษณะเฉพาะวัสดุเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าอินเดียมวานาเดตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก บิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกผงเหล็กวานาเดตมีโครงสร้างผลึกแบบไตรคลินิกและผงซิลเวอร์วานาเดตมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก การวิเคราะห์ด้วยวิธีดิฟฟิรแฟกชันสเปกโตรโฟโตเมตรี พบว่าการดูดกลืนพลังงานแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ อินเดียมวานาเดต บิสมัทวานาเดต เหล็กวานาเดตและซิลเวอร์วานาเดตมีค่าเท่ากับ 420 590 550 450 และ 600 นาโนเมตร ตามลำดับจากการศึกษาเทคนิคบรูว์สเตอร์เมทและเทลเลอร์ พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเท่ากับ 55 51.2 52.7 48.3 และ 4 4.6 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เมื่อทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดูดซับของ  $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$  ในการย่อยสลายโรดามีน บีภายใต้แสงวิสิเบิล 18 วัตต์ พบว่ามีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุอินเดียมวานาเดตเดียวกัน

ในปี ค.ศ. 1997 Bhattacharya A.K. และคณะ ได้ทำการศึกษาการเตรียมบิสมัทวานาเดต โดยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี สารตั้งต้นที่ใช้ คือบิสมัทไนเตรทและแอมโมเนียมวานาเดต ทำการตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ที่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างและอุณหภูมิ พบว่าสามารถเตรียมบิสมัทวานาเดตมีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิกได้

ในปี ค.ศ. 2010 Zhou Y. และคณะ ศึกษาการเตรียมผงบิสมัทวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารตั้งต้นที่ใช้ คือ บิสมัทไนเตรต เพนตะไฮเดรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) และวานาเดียมเพนทอกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) และโพแทสเซียมซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ให้ความร้อนในระบบเท่ากับ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในการทดลองได้ปรับการทดลองเป็นทักษะภาวะการทดลอง โดยมีลักษณะเป็นโครงสร้างของผลึก with Stainless ทั้ง 5 สภาวะการทดลอง โดยมีสภาวะเป็น  $\text{BiVO}_4$  (1),  $\text{BiVO}_4$  (2),  $\text{BiVO}_4$  (3),  $\text{BiVO}_4$  (4) และ  $\text{BiVO}_4$  (5) พบว่า ลักษณะโครงสร้างของผงบิสมัทวานาเดตทั้ง 5 ที่สภาวะการทดลองเป็นแบบโมโนคลินิก เมื่อเทียบกับ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) หมายเลข 75-2480 มีค่าขนาดผลึกเท่ากับ 150 นาโนเมตรและจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มีค่าอนุภาคอยู่ในช่วง 100-300 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2010 Liu,W และคณะ ศึกษาการเตรียมผงบิสมัทวานาเดตให้มีลักษณะโครงสร้างแบบโมโนคลินิก โดยวิธีไอโอโนเทอร์มอลอย่างง่าย (simple ionothermal treatment) ตัวทำละลายที่ใช้ คือ ยูเรีย/คลอรีน คลอไรด์ (urea/choline chloride) สารตั้งต้นที่ใช้ คือ บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) และแอมโมเนีย เมทวานาเดต ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) ให้ความร้อนที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง พบว่าผงบิสมัทวานาเดต มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิกแบบซีไลท์ มีค่า lattice constants เท่ากับ  $a = 0.7331$  นาโนเมตร  $b = 0.7331$  นาโนเมตร และ  $c = 0.6462$  นาโน

เมตรเมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS No. 48-0744 ที่มีค่า lattice constants เท่ากับ  $a = 0.7330$  นาโนเมตร  $b = 0.7330$  นาโนเมตร และ  $c = 0.6457$  นาโนเมตรมีลักษณะอนุภาคเป็นแท่ง มีขนาดความยาว 8-10 ไมโครเมตร ความหนาเท่ากับ 100 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2009 Pookmanee, P และคณะ ได้ทำการเตรียมบิสมีทวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลสารตั้งต้นที่ใช้ คือ บิสมีธไนเตรตและแอมโมเนียมวานาเดต ด้วยอัตราส่วนโดยมวลเท่ากับ 1:1 ปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 7 นำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-6 ชั่วโมง พบว่าบิสมีทวานาเดตที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบโมนอคลินิก มีช่วงขนาดอนุภาค เท่ากับ 200-700 นาโนเมตร

ในปี ค.ศ. 2010 Zhang และคณะ ได้ทำการศึกษาแผ่นซิลเวอร์ที่เติมบนแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดตโดยเทคนิคโพตรีดักชัน ซึ่งทำการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานของแผ่นซิลเวอร์ ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน การศึกษาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดทำให้ทราบถึงขนาดของแผ่นซิลเวอร์ที่มีขนาด 10-20 มิลลิเมตร การย่อยสลายพินอลด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ จะแสดงอัตราการลดลงของพินอลบนซิลเวอร์ที่เติมบนในแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดต เปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดต การขนส่งอิเล็กตรอนจากแผ่นบิสมีทวานาเดตในโลหะซิลเวอร์ สามารถเพิ่มประจุในการแยกได้และเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกส์ ซึ่งจะสามารถกระตุ้นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้และแสงที่ผ่านรูของแผ่นซิลเวอร์ จะถูกปล่อยออกมาบนแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดตในเวลา 4 ชั่วโมง การกำจัดพินอลที่เจอบนบนแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดตและแผ่นฟิล์มบิสมีทวานาเดตในกระบวนการโฟโตอิเล็กโทรแคตาไลติกส์ สามารถย่อยสลายพินอลได้ 94.1% และ 61.0%

ในปี ค.ศ. 2003 Liu และคณะ ได้ทำการเตรียมบิสมีทวานาเดต โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้น คือสารละลายบิสมีธไนเตรตและวานาเดียมที่มีจากสารตั้งต้นวานาเดียมออกไซด์ และโซเดียมวานาเดต ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของบิสมีทวานาเดต โดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าการเตรียมบิสมีทวานาเดตที่บริสุทธิ์จะต้องใช้อุณหภูมิ 200 และ 140 องศาเซลเซียส ที่เตรียมได้จากวานาเดียมออกไซด์และโซเดียมวานาเดต พบว่าจะเกิดการรวมตัวของอนุภาคเล็กๆ ที่มีลักษณะเป็นแท่งและเป็นแผ่นตามลำดับ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมนอคลินิก

ในปี ค.ศ. 2017 Chhabilal และคณะ ได้สังเคราะห์  $Ag$  เติมบน  $BiVO_4$  ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ใช้ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูและโรดามีนบี และพบว่าสามารถฆ่าเชื้ออีโคไลภายใต้แสงวิสิเบิล จากการตรวจสอบพบว่าโครงสร้างของ  $BiVO_4$  มีโครงสร้างแบบโมนอคลินิก ซึ่งเมื่อเติมอนุภาคเงินร้อยละ 5 โดยมวลบน  $BiVO_4$  มีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีที่สุด

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต ในอัตราส่วนร้อยละโดยอะตอมต่างๆ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง คือ สารเคมี อุปกรณ์การสังเคราะห์ การหาลักษณะเฉพาะและการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

##### 3.1.1 สารเคมี

1. บิสมัทไนเตรตเพนตะไฮเดรต (bismuth (III) nitrate pentahydrate) 98.5% มวลโมเลกุล 285.07 g/mol ผลิตโดยบริษัท Ajax ประเทศออสเตรเลีย
2. แอมโมเนียมเมตาวัตานาเดต (ammonium metavanadate,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 99.0% มวลโมเลกุล 116.98 g/mol ผลิตโดยบริษัท Ajax ประเทศออสเตรเลีย
3. ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ ) มวลโมเลกุล 169.87 g/mol ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ
4. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 28% มวลโมเลกุล 17.03 g/mol ผลิตโดยบริษัท Quality Reagent Chemistry ประเทศนิวซีแลนด์
5. กรดไนตริก (nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ) 65% มวลโมเลกุล 63.01 g/mol ผลิตโดยบริษัท RCL ประเทศไทย
6. เอทานอล (ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 95% มวลโมเลกุล 46.07 g/mol ผลิตโดยบริษัท LIQUOR DISTILLERY ORGANIZATION ประเทศไทย

##### 3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

1. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) รุ่น Z 326 K ผลิตโดยบริษัท Hermle-labortechnik GmbH ประเทศเยอรมัน
2. เตาอบรุ่น INB200 ผลิตโดยบริษัท Akribis Scientific ประเทศสิงคโปร์
3. เตาเผาสาร รุ่น MT1207-S-B2 ผลิตโดยบริษัท Magmatherm ประเทศตุรกี
4. เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอนุภาค (UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometer, UV-Vis DRS) T92+ UV-VIS Spectrophotometer Brand: PG Instruments ผลิตโดยบริษัท Johnmorris group ประเทศนิวซีแลนด์
5. เครื่อง X-ray diffraction (XRD, Bruker, D2 PHASER)
6. เครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Kratos Axis Ultra DLD)
7. เครื่อง Transmission electron microscopy (TEM, FEI Tecnai G2 20)
8. เครื่อง Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, JEOL JEM-2010)

9. เครื่อง Spectrofluorometer (Fluoromax-4, HORIBA FLUOROMAX-4CP)

10. เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC)

### 3.2 การสังเคราะห์บิสมีทวานาเดตบริสุทธิ์และอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมีทวานาเดต

#### 3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์บิสมีทวานาเดตบริสุทธิ์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1. ชั่งบิสมีทไนเตรตเพนตะไฮเดรตหนัก 9.8491 กรัม ละลายด้วยสารละลายกรดไนตริก เข้มข้น 2.5 โมลาร์ ปริมาตร 30 มิลลิลิตร คนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารจนละลายหมด จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตรด้วยสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 2.5 โมลาร์ ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายความเข้มข้น 0.2 โมลาร์

2. ชั่งแอมโมเนียมวานาเดต 2.3513 กรัม ละลายด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 2.5 โมลาร์ จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 2.5 โมลาร์ ในขวดปรับปริมาตร จะได้สารละลายความเข้มข้น 0.2 โมลาร์

3. นำสารละลายบิสมีทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ และสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ จากข้อ 1 และ 2 มาอย่างละ 50 มิลลิลิตร

4. ผสมสารละลายทั้งสองในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยนำสารละลายแอมโมเนียมวานาเดต เทลงในสารละลายบิสมีทไนเตรตเพนตะไฮเดรต ปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้เท่ากับ 7 (pH = 7) ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หลังจากนั้นคนให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารเป็นเวลา 15 นาที

5. รินสารละลายผสมดังกล่าวลงในชุดไฮโดรเทอร์มอล นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

6. ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล จนได้ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 โดยการปั่นเหวี่ยงที่ 7500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที แล้วกรองและอบตะกอนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการบดสารที่ให้ละเอียดเป็นเวลา 30 นาที แล้วเก็บสารใส่ขวดที่เตรียมไว้

#### 3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมีทวานาเดตด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

สังเคราะห์สาร 0.125 mol% ของอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมีทวานาเดต

1. ชั่งซิลเวอร์ไนเตรต 0.0013 กรัม ใส่ในผงบิสมีทวานาเดตบริสุทธิ์ 2.0 กรัม ในบีกเกอร์ 25 มิลลิลิตร

2. บดสารผสมให้ละเอียดในโถรงบดสาร ประมาณ 20 นาที

3. ค่อยๆ หยอดเอทานอล 95% ปริมาณ 1 มิลลิลิตร พร้อมกับคนจนสารเข้ากันประมาณ 15 นาที

4. นำสารไปอบ 60 องศา เป็นเวลา 30 นาที

5. นำสารที่ได้ใส่ในถ้วยคูลิเบิล แล้วนำเข้าตู้เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

6. หลักจากนั้นเตรียมสารที่ 0.25 mol%, 0.50 mol%, 0.75 mol% และ 1 mol% โดยทำตามข้อ 1-5 แต่เปลี่ยนปริมาณที่ใช้ 0.0013 กรัม เป็น 0.0026 กรัม 0.0052 กรัม 0.0078 กรัม และ 0.0104 กรัม ตามลำดับ

### 3.3 การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู เพื่อเป็น Stock Solution

เตรียมเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 100 ppm ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

1. ชั่งเมทิลีนบลู 0.0105 กรัม ใส่ในปิอกเกอร์ 25 มิลลิลิตร
2. ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร

### 3.4 ศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต

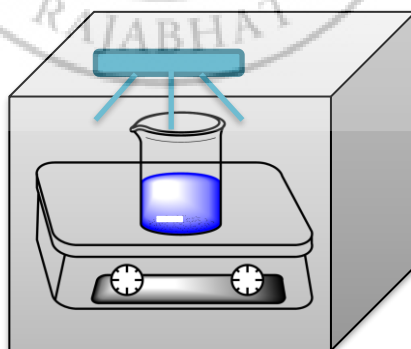
1. เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร จากข้อ 3.3 โดยการปิเปิดสารเมทิลีนบลูมา 5 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรสารละลายเป็น 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำปราศจากไอออนในขวดวัดปริมาตร

2. ชั่งผงตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต 0.5 กรัม ผสมในสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้จากข้อ 1

3. คนสารละลายผสมด้วยแท่งแม่เหล็กคนสารในกล่องดำแล้วทิ้งไว้ 30 นาที เพื่อทำการ absorption/desorption บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยยังไม่ฉายแสง แล้วทำการดูดสารละลายใส่ขวดแก้ว ประมาณ 3 มิลลิลิตร

4. เริ่มฉายแสง จับเวลาทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พร้อมกับดูดสารมาใส่ในขวดแก้วครั้งละ 3 มิลลิลิตร

5. นำสารที่เก็บไว้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer



ภาพที่ 3.1 แสดงการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต

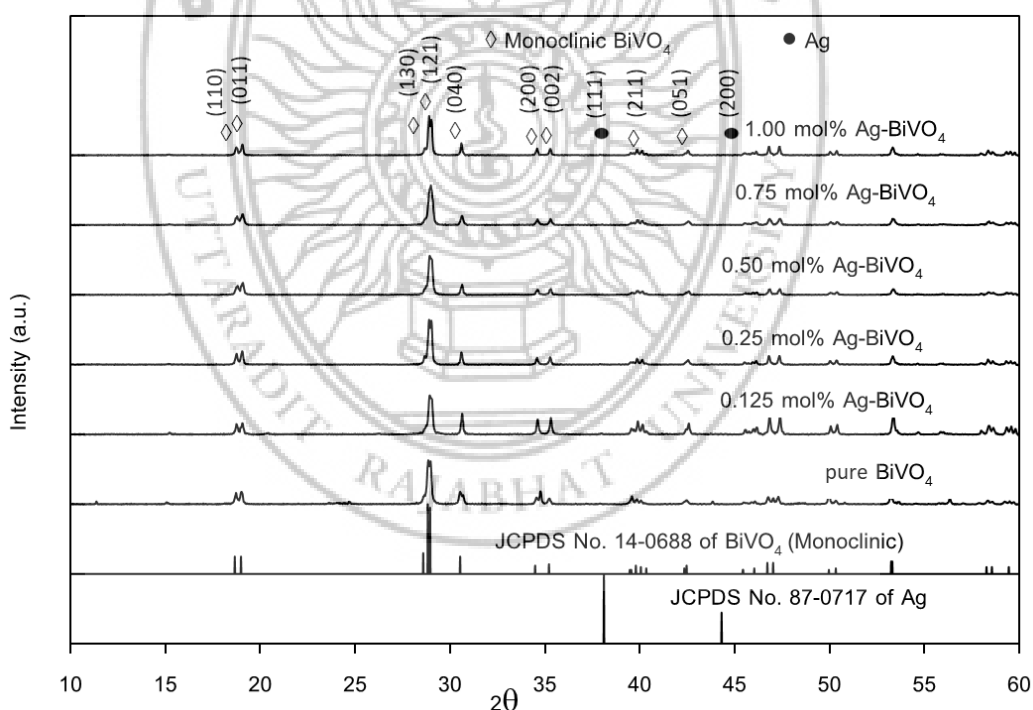
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้ได้กล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง การศึกษาโครงสร้างผลึกของบิสมัทวานาเดตและอนุภาคเงินนาโนที่เติมในบิสมัทวานาเดต ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และศึกษาผลของการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยบิสมัทวานาเดต โดยการควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส ปริมาณของอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดต ดังรายละเอียดต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคที่เตรียมได้ (XRD)

จากการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตและอนุภาคเงินนาโนที่เติมในบิสมัทวานาเดตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีอิมเพกเนชัน โดยบิสมัทวานาเดตสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และอนุภาคเงินนาโนที่เติมในบิสมัทวานาเดต สังเคราะห์ได้จากการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการศึกษาโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD จะแสดงผลดังภาพที่ 4.1



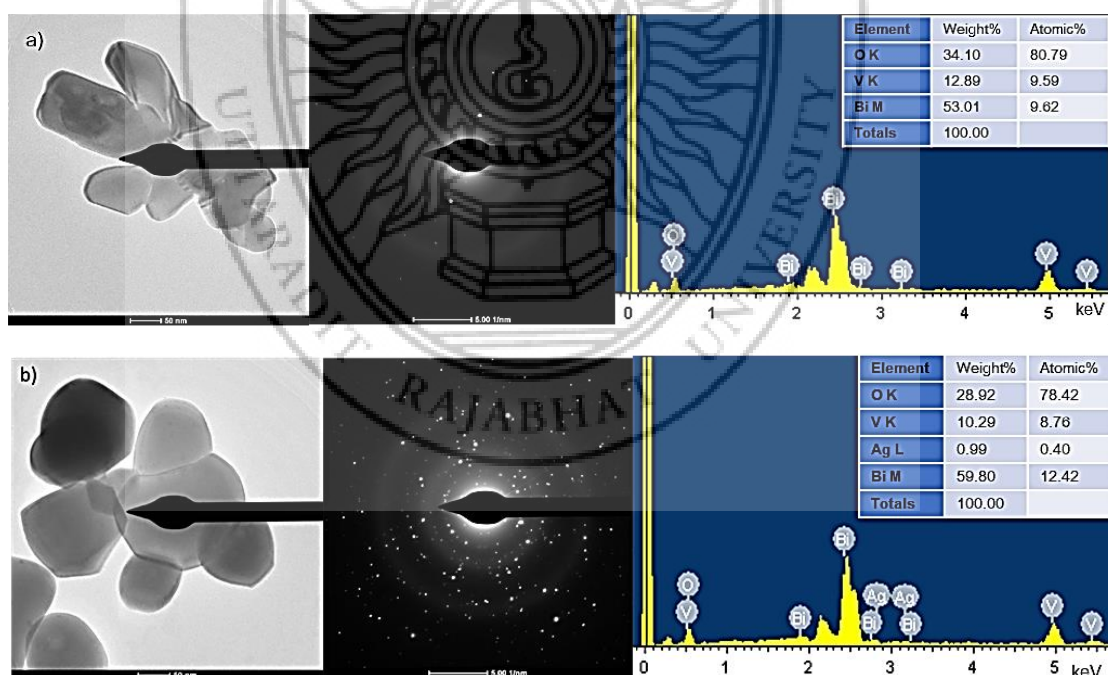
ภาพที่ 4.1 แสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของบิสมัทวานาเดตและอนุภาคเงินนาโนที่เติมในบิสมัทวานาเดต

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของบิสมัทวานาเดต พบว่ามีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee Power Diffraction

Standards (JCPDS File) หมายเลข 14-0688 พบว่าบิสมัทวานาเดตมีลักษณะพีคขึ้นที่ 2-theta เท่ากับ 18.6° 18.9° 28.8° 28.9° 30.5° 34.4° 35.2° 39.7° 40.0° 42.4° 46.7° 47.3° 49.9° 50.3° และ 55.7° ซึ่งตรงกับระนาบ (110) (011) (121) (121) (040) (200) (002) (211) (112) (051) (240) (042) (202) (161) และ (251) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการยืนยันโครงสร้างของบิสมัทวานาเดตที่บริสุทธิ์และจากการตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคเงินนาโนที่เติมในลงบิสมัทวานาเดตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะพบว่าไม่แสดงลักษณะของฟิสิกอนุภาคเงินนาโนตาม JCPDS File หมายเลข 87-0717 เนื่องจากการเติมปริมาณอนุภาคเงินนาโนลงในบิสมัทวานาเดตค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถเห็นฟิสิกของอนุภาคเงินนาโนได้ (Pingmuang K. และคณะ 2013, Regmi C. และคณะ 2018)

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (HRTEM) วงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (Selected area electron diffraction, SAED) และเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDS)

จากการวิเคราะห์อนุภาค  $\text{BiVO}_4$  และ 1.00 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$  ด้วยเทคนิค TEM SAED และ EDS ดังภาพที่ 4.2 (a และ b) แสดงลักษณะรูปร่างของอนุภาค วงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน และปริมาณของธาตุต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค EDS

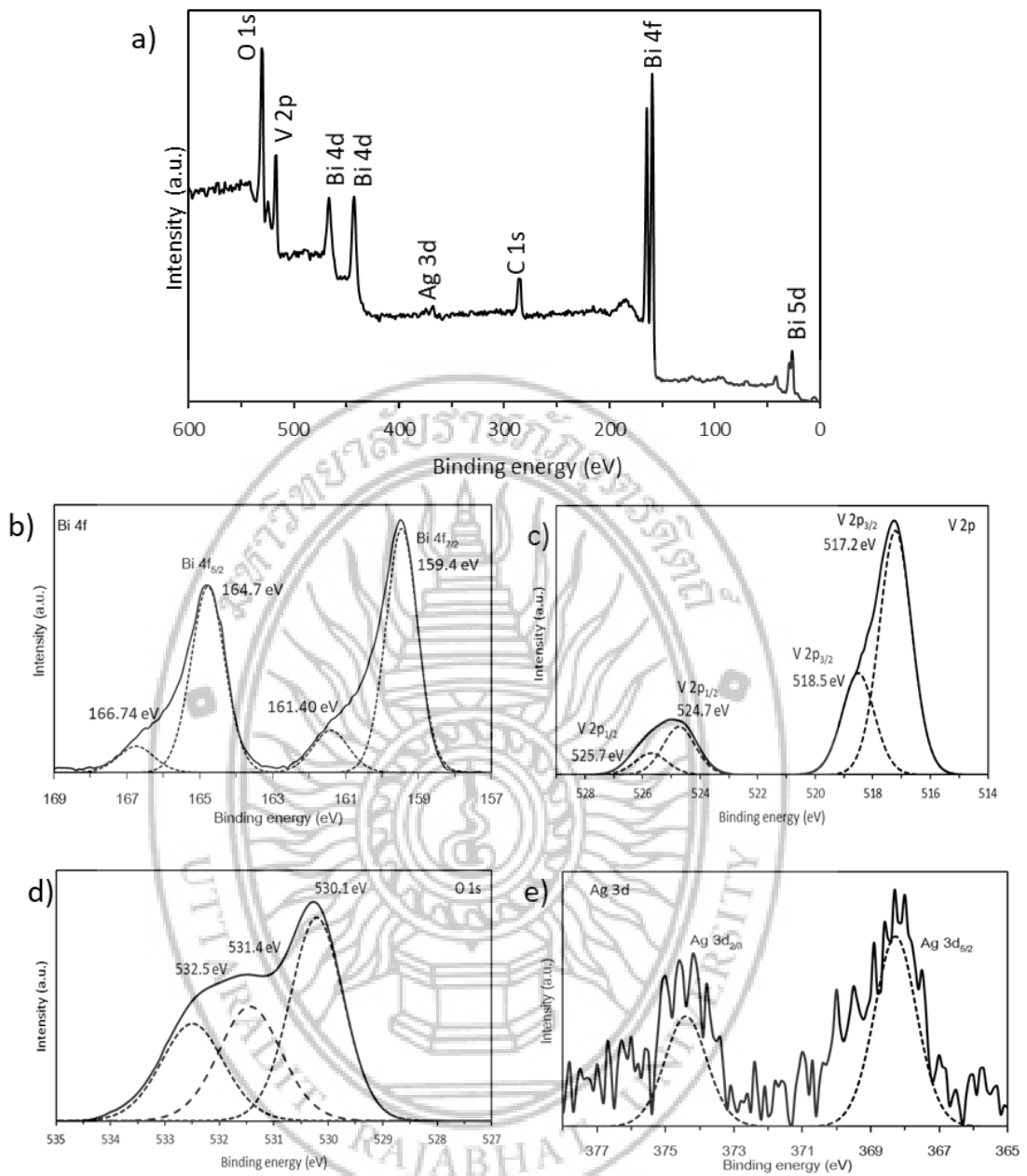


ภาพที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ภาพ TEM SAED และ EDS ของ (a) อนุภาค  $\text{BiVO}_4$  และ (b) 1.00 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$

จากผลการวิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยเทคนิค TEM พบว่าโครงสร้างบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ (ภาพที่ 4.2 a) มีลักษณะเป็นแท่งยาวขนาดประมาณ 200 นาโนเมตร มีวงแหวนเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบวงกลม (Ring pattern) แสดงให้เห็นว่าบริเวณที่ศึกษาเป็นแบบพหุผลึกซึ่งประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ เป็นจำนวนมาก และยืนยันปริมาณของธาตุต่างๆ ในโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค EDS ในการวิเคราะห์ พบว่าในตารางแสดงถึงปริมาณน้ำหนักของธาตุและปริมาณอะตอมของธาตุเป็นเปอร์เซ็นต์ของธาตุที่อยู่ในบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์นั้นมีระดับพลังงานในวงโคจรอิเล็กตรอนในระดับชั้นต่างๆ เช่น ชั้น K L และ M ซึ่งหมายถึงลำอิเล็กตรอนพลังงานสูง เคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน (อูมาพร, 2557) ทำให้สามารถวิเคราะห์ปริมาณของธาตุในโครงสร้างผลึกได้ ซึ่งพบว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ประกอบด้วยธาตุบิสมัท วานาเดียม และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ จากภาพที่ 4.2 b แสดงลักษณะอนุภาคเงินเติมในบิสมัทวานาเดตมีขนาดอนุภาคประมาณ 200 นาโนเมตร มีวงแหวนเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบวงกลม และประกอบด้วยจุดเล็กๆ กระจายตัวแบบไม่เป็นระเบียบ แสดงให้เห็นว่าบริเวณที่ศึกษามีความเป็นผลึกสูงและมีอนุภาคเงินเจือปน (อูมาพร, 2557) และจากการวิเคราะห์ EDS ยืนยันธาตุ บิสมัท วานาเดียม ออกซิเจน และเงิน ปนอยู่ในโครงสร้างผลึก

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของธาตุเพื่อยืนยันสารกึ่งตัวนำ 1.00 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub> ด้วยเทคนิค XPS ได้แสดงผลดังภาพที่ 4.3 จากภาพที่ 4.3 (a) แสดงช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy: BE) ของอิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างจาก 0 ถึง 600 eV อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากอะตอมและพื้นผิวของวัสดุจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (kinetic energy : KE) โดยค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ใช้ในการระบุองค์ประกอบของ Ag-BiVO<sub>4</sub> จากการวิเคราะห์พบว่าประกอบด้วยธาตุ Bi, V, O และ Ag ซึ่งสามารถยืนยันองค์ประกอบทางเคมีที่ตำแหน่งของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวแตกต่างกันของ Bi<sup>3+</sup> V<sup>5+</sup> O<sup>2-</sup> และ Ag<sup>0</sup> โดยจากภาพที่ 4.3 (b) Bi<sup>3+</sup> ยืนยันที่พีค Bi 4f<sub>5/2</sub> และ Bi 4f<sub>7/2</sub> ที่ระดับพลังงาน 164.7 และ 159.4 eV ตามลำดับ ภาพที่ 4.3 (c) แสดง V<sup>5+</sup> ยืนยันที่พีค V 2p<sub>3/2</sub> และ V 2p<sub>1/2</sub> ที่ระดับพลังงาน 517.2 และ 524.7 eV ตามลำดับ ภาพที่ 4.3 (d) โดย O<sup>2-</sup> ยืนยันที่พีค O 1s ที่ระดับพลังงาน 530.1 eV และภาพที่ 4.3 (e) แสดง Ag<sup>0</sup> ยืนยันที่พีค Ag 3d<sub>2/3</sub> และ Ag 3d<sub>5/2</sub> ที่ระดับพลังงาน 374.4 eV และ 368.2 eV ตามลำดับ (Booshehri A.Y. และคณะ 2014, Deng Y. และคณะ 2017)



ภาพที่ 4.3 สเปกตรัมพีค XPS ของ (a) 1.00 mol % Ag-BiVO<sub>4</sub> ประกอบด้วย (b) Bi 4f (c) V 2p (d) O 1s และ (e) Ag 3d

#### 4.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS

จากการศึกษาช่วงของพลังงานการดูดกลืนแสงของ  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ทั้งหมด ในการหาความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างฟังก์ชันของ Kubelka-Munk (Regmi, C. และคณะ, 2019) จากสมการ

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

โดยที่  $R_\infty = \frac{I}{I_0}$

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

$I$  คือ ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ

$I_0$  คือ ความเข้มของแสงที่กระเจิง

ซึ่งสามารถหาแถบช่องว่างพลังงานได้จากความสัมพันธ์

$$[F(R_\infty)hv]^2 \text{ กับ } E_g = hv = \frac{hc}{\lambda_{onset}} = \frac{1240}{\lambda_{onset}}$$

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

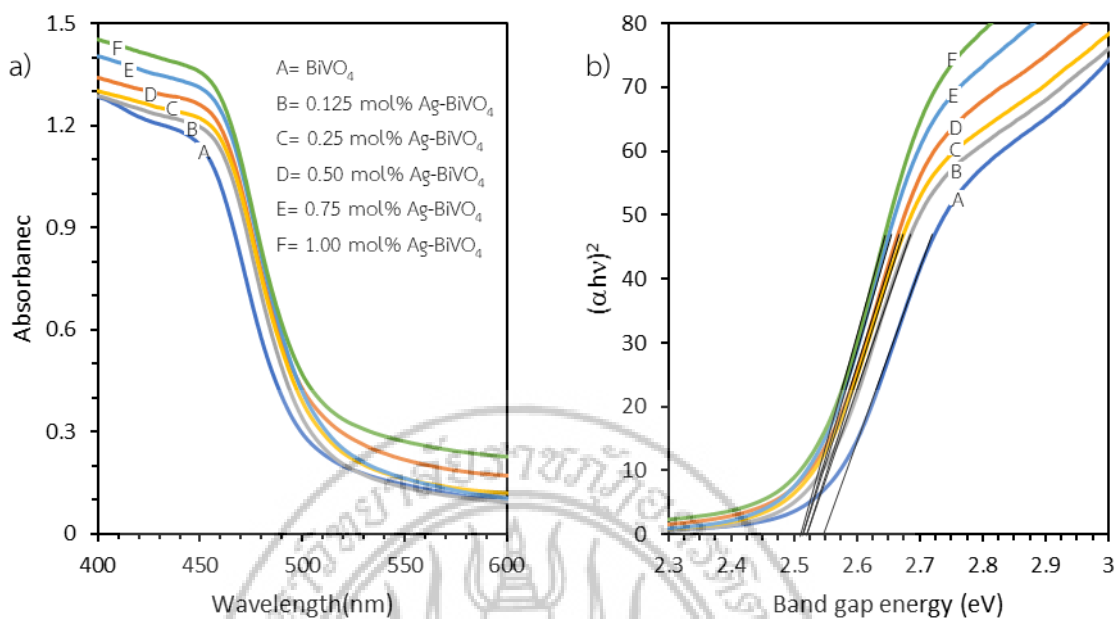
$hv$  คือ พลังงานโฟตรอน (eV,  $1.602 \times 10^{-19}$  J)

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

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

$\lambda_{onset}$  คือ ความยาวคลื่นในช่วงการทดลอง (nm)

จากความสัมพันธ์ค่าการดูดแสงของ  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%–1.00 mol% สามารถคำนวณหาค่าแถบพลังงานดังภาพที่ 4.4 (a และ b)



ภาพที่ 4.4 (a) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%–1.00 mol% และ (b) สเปกตรัมการหาแถบช่องว่างพลังงานของ  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%–1.00 mol%

จากความสัมพันธ์ของภาพ 4.4 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงและภาพ 4.4 (b) แสดงค่าสัมพันธ์ระหว่าง Bandgap energy ( $E_g$ , eV) กับ  $[F(R_\infty)hv]^2$  ซึ่งสามารถหาแถบช่องว่างพลังงานได้แสดงดังตาราง 4.1

ตาราง 4.1 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานของ  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%–1.00 mol%

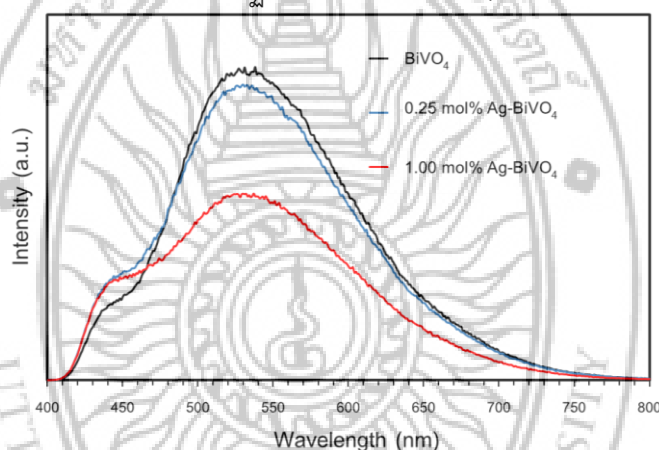
ตัวอย่าง	แถบช่องว่างพลังงาน (eV)
$\text{BiVO}_4$	2.545
0.125 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	2.520
0.25 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	2.520
0.50 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	2.510
0.75 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	2.510
1.00 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	2.509

จากตาราง 4.1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติม Ag บน  $\text{BiVO}_4$  ทำให้แถบช่องว่างพลังงานเปลี่ยนไปเล็กน้อยของการเกิด red shift ของการดูดกลืนแสง ซึ่งจะเห็นว่าการเติม Ag บน  $\text{BiVO}_4$  ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญของการลดลงของแถบช่องว่างพลังงาน เนื่องจากการเติมอนุภาค Ag บนพื้นผิว

$\text{BiVO}_4$  อนุภาค Ag ไม่ได้แทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของ  $\text{BiVO}_4$  ทำให้ไม่มีผลต่อการลดลงของแถบพลังงานอย่างเป็นทางการเป็นนัยสำคัญ (Chhabilal R. และคณะ, 2017)

#### 4.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence spectroscopy, PL)

จากการวัดสเปกตรัมการเรืองแสงด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของ  $\text{BiVO}_4$ , 0.25 mol% Ag- $\text{BiVO}_4$  และ 1.00 mol% Ag- $\text{BiVO}_4$  เพื่อศึกษาผลการรวมตัวกัน (recombination) ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล แสดงดังภาพที่ 4.4 ในการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีส่วนในการอธิบายปรากฏการณ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยถ้ามีการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮลเกิดขึ้นเร็ว รวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล สามารถปล่อยพลังงานในรูปแบบของ photoluminescence emission ซึ่งเป็นที่ทราบกันว่าความเข้มของการปล่อยพลังงานที่สูงการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลรวมเป็นไปได้ง่ายและส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง (Cao S.W. และคณะ, 2012)



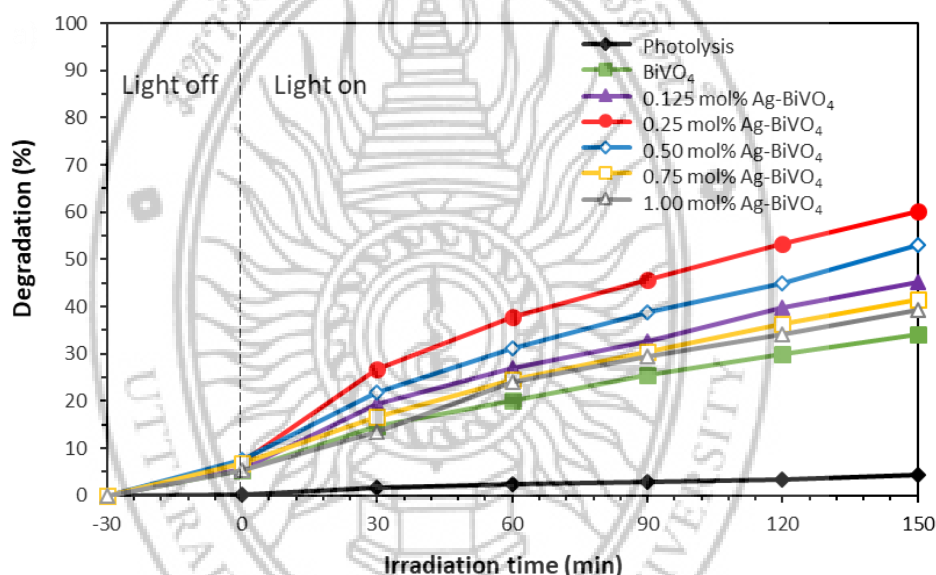
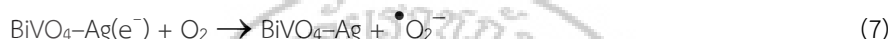
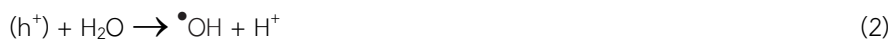
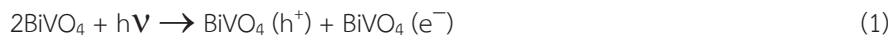
ภาพที่ 4.5 แสดงช่วงการคายพลังงานแสงของ  $\text{BiVO}_4$  และ Ag- $\text{BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol% และ 1.00 mol%

จากผลการศึกษาพบว่า การเรืองแสงของ  $\text{BiVO}_4$  เกิดลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาค  $\text{Ag}^0$  ลงบนพื้นผิวของ  $\text{BiVO}_4$  ซึ่งพบว่าจะมีการเรืองแสงลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาค  $\text{Ag}^0$  บน  $\text{BiVO}_4$  มากขึ้น (ภาพที่ 4.5) โดยพบว่าเมื่อกระตุ้นการเรืองแสงของ  $\text{BiVO}_4$  และ Ag- $\text{BiVO}_4$  จะเกิดการปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบ photoluminescence emission ในช่วงประมาณ 420–800 nm

#### 4.6 ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

ในการทดสอบการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร (ppm) ด้วย  $\text{BiVO}_4$  และ Ag- $\text{BiVO}_4$  ของปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 mol%–1.00 mol% ภายใต้แสงวิสิเบิล โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของเมทิลีนบลูในช่วงความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร และได้แสดงผลในภาพที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม Ag ลงบนพื้นผิว  $\text{BiVO}_4$  พบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น โดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ 60% ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 mol% Ag- $\text{BiVO}_4$  เมื่อเทียบกับ  $\text{BiVO}_4$  บริสุทธิ์สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ 34% และจะมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อเติม  $\text{Ag}^0$  มากกว่า 0.25

mol% บน  $\text{BiVO}_4$  และมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อเติม Ag เพิ่มขึ้น ในระยะเวลาการย่อยสลาย 150 นาที โดยสามารถอธิบายได้จากกลไกการย่อยสลายเมทิลีนบลูด้วยการเติม Ag บน  $\text{BiVO}_4$  (Martínez-de A. และคณะ, 2010, Li J. และคณะ, 2016) ตามสมการเคมีที่ 1–8 ดังต่อไปนี้



ภาพที่ 4.6 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูกับเวลาการฉายแสงวิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ในปริมาณ Ag ที่เติม 0.125 - 1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร

ซึ่งกลไกหนึ่งในการเพิ่มประสิทธิภาพ  $\text{BiVO}_4$  เป็นการเติม Ag บนพื้นผิว ซึ่งอนุภาค Ag เป็นอนุภาคโลหะที่สามารถดักจับอิเล็กตรอนในการช่วยลดการกระโดดกลับของอิเล็กตรอนบนชั้นคอนดักชันของ  $\text{BiVO}_4$  บนพื้นผิว (Regmi C. และคณะ 2018, Xie T. และคณะ 2018, Hirakawa H. และคณะ 2016) ดังแสดงกลไกตามสมการเคมีที่ 1–8 ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลู ที่สอดคล้องกับผล PL ที่พบว่าการเติมอนุภาค Ag ลงบน  $\text{BiVO}_4$  ทำให้การคายพลังงานลดลง ซึ่งการลดลงของ PL เป็นเพราะการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Ag กับ  $\text{BiVO}_4$  โดยมีการลดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Patil S.S. และคณะ 2017) แต่อย่างไรก็ตาม Ag ที่เติมลงบนพื้นผิว  $\text{BiVO}_4$  มากเกินไปก็เป็นสาเหตุทำให้อัตราการย่อยสลายเมทิลีนบลูลดลง พบว่าเมื่อเติม 0.50 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$  ผลการย่อยสลายจะลดลงตามลำดับ ตามภาพที่ 4.6 เนื่องจากถ้าเติม Ag มากเกินไปจะทำให้เกิดการบดบังแสงของ

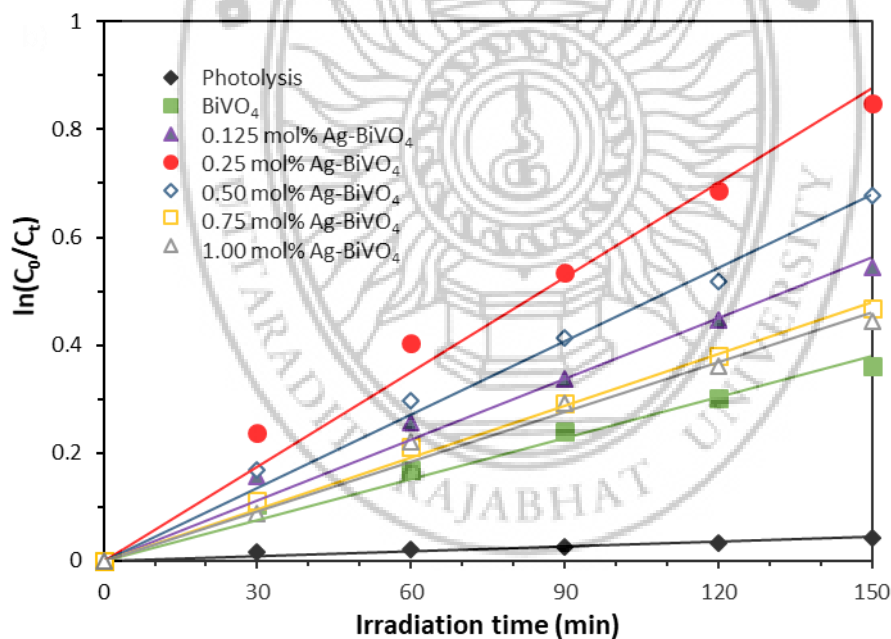
อนุภาค Ag ส่องไปยังพื้นผิว  $\text{BiVO}_4$  (Chomkitichai W. และคณะ 2014) จะทำให้เกิดการกระตุ้นด้วยแสงลดลง

สำหรับการศึกษาอัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ในปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_0/C_t)$  กับ ระยะเวลาการฉายแสงวิสิเบิล สามารถแสดงตามสมการที่ 9 (Pingmuang K. และคณะ 2013, Chaison J. และคณะ 2017)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kK_t = K_{app}t \quad (9)$$

- เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเริ่มต้น  
 $C_t$  คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลง ณ เวลาต่างๆ  
 $k$  คือ ค่าคงของอัตรา  
 $K_t$  คือ ค่าคงสมดุลการดูดซับของแลงเมียร์  
 $t$  คือ เวลา

ซึ่งแสดงได้ตามภาพที่ 4.6 และตารางที่ 4.2 ดังภาพ



ภาพที่ 4.7 แสดงอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูกับเวลาการฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BiVO}_4$  และ Ag- $\text{BiVO}_4$  ในปริมาณ Ag ที่เติม 0.125–1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร

**ตารางที่ 4.2** แสดงข้อมูลอัตราการย่อยสลายสลายเมทิลีนบลูของความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_0/C_t)$  กับ เวลาการฉายแสงวิธีเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  ในปริมาณ  $\text{Ag}$  ที่เติม 0.125 – 1.00 mol% ปริมาณ 1 กรัมต่อลิตร

ตัวอย่าง	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Direct photolysis	$3.0 \times 10^{-4}$	0.9307
$\text{BiVO}_4$	$2.5 \times 10^{-3}$	0.9830
0.125 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	$3.8 \times 10^{-3}$	0.9947
0.25 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	$5.8 \times 10^{-3}$	0.9839
0.50 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	$4.5 \times 10^{-3}$	0.9921
0.75 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	$3.2 \times 10^{-3}$	0.9947
1.00 mol% $\text{Ag-BiVO}_4$	$3.1 \times 10^{-3}$	0.9870

จากภาพ 4.6 แสดงอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิธีเบิลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ag-BiVO}_4$  ที่ ปริมาณ 0.125 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$ , 0.25 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$ , 0.50 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$ , 0.75 mol%,  $\text{Ag-BiVO}_4$  และ 1.00 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$  พบว่าเมื่อเติม  $\text{Ag}$  เพิ่มขึ้นอัตราเร็วของการย่อยสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 mol%  $\text{Ag-BiVO}_4$  มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดและเมื่อเติม  $\text{Ag}$  เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราเร็วลดลง โดยมีค่าอัตราการย่อยสลายเป็น  $2.5 \times 10^{-3}$   $3.8 \times 10^{-3}$   $5.8 \times 10^{-3}$   $4.5 \times 10^{-3}$   $3.2 \times 10^{-3}$  และ  $3.1 \times 10^{-3}$  ต่อวินาที ตามลำดับ ซึ่งมีค่าความเป็นเส้นตรงประมาณ 0.9 ตามตารางที่ 4.2

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดตบิรุตติโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และศึกษาการเติมอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างกัน พบว่า ผงบิสมัทวานาเดตบิรุตติ มีลักษณะของเนื้อผงละเอียดเป็นสีเหลือง ส่วนการเติมอนุภาคเงินนาโนที่เติมลงในบิสมัทวานาเดตบิรุตติที่อัตราส่วนโดยโมลต่างกัน มีลักษณะของเนื้อผงละเอียดเป็นสีเหลืองแกมเขียว โดยสารจะมีสีเขียวเข้มขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

จากผลการวิเคราะห์บิสมัทบิรุตติและการเติมอนุภาคเงินนาโนลงในบิสมัทด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่าพีคของบิสมัทบิรุตติจะมีพีคขึ้นตรงกับ JCPDS File หมายเลข 14-0688 แสดงโครงสร้างโมโนคลินิกแต่พีคของอนุภาคเงินนาโนจะไม่สามารถเห็นได้ เมื่อเทียบกับ JCPDS File หมายเลข 87-0717 เนื่องจากมีการเติมปริมาณของเงินที่เติมลงในบิสมัทบิรุตติค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถเห็นพีคของเงินได้

ผลการวิเคราะห์เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) วงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) และเทคนิคการวิเคราะห์โดยการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDS) จากผลการศึกษาภาพ TEM แสดงรูปร่างอนุภาค  $\text{BiVO}_4$  และ  $\text{Ag-BiVO}_4$  โดยพบว่าขนาดอนุภาคแท่งยาวขนาดประมาณ 200 นาโนเมตร มีวงการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบวงกลม (ring pattern) แสดงให้เห็นว่าบริเวณที่ศึกษาเป็นแบบพหุผลึกซึ่งประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ เป็นจำนวนมาก และ EDS แสดงปริมาณอะตอมของธาตุเป็นเปอร์เซ็นต์ในการยืนยัน Ag ที่มีอยู่จริง

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติม Ag บน  $\text{BiVO}_4$  ทำให้แถบช่องว่างพลังงานเปลี่ยนไปเล็กน้อย และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence spectroscopy, PL) จากผลการศึกษาพบว่า การเรืองแสงของ  $\text{BiVO}_4$  เกิดลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาค Ag ซึ่งจะเกิดการปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบ photoluminescence emission ในช่วงประมาณ 420-800 nm ลดลง

การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 mol%  $\text{BiVO}_4$  ในปริมาณ 1.0 กรัม/ลิตร สามารถย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด 65.22 % และมีอัตราการย่อยสลายอยู่ที่  $5.8 \times 10^{-3}$  ต่อวินาที

## บรรณานุกรม

- กันต์กวี สุขถาวร (2559). การเพิ่มสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและสมบัติการต้านจุลชีพของซิงค์ออกไซด์ด้วยนาโนซิลเวอร์และใช้เป็นสารเติมแต่งในฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดผสมพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต. ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุศาสตร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏจันทรเกษมบุรี.
- ประกายเพชร ปานแก้ว, ภาสวิชญ์ ทรงจิตสมบุรณ์ และ วรณีย์ จิรอังกูรสกล. (2019). การเปรียบเทียบประสิทธิภาพและความเป็ นพิษของถ่านกัมมันต์ และเปลือกไข่ในการกำจัดสี้อมเมทิลีนบลู. วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์. 18, 39–50.
- ภูสิต ปุกมณี และ จิราภรณ์ กิติกุล. (2553). การสลายตัวของสารประกอบคลอโรฟีนอลในแหล่งน้ำธรรมชาติจากกิจกรรมทางภาคเกษตรกรรม โดยปฏิบัติการโฟโตแคตตาไลติกส์ของผงบิสมัทนาเดตที่เตรียมผ่านทางวิธีการเคมี. มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- สนอง เอกสิทธิ์. (2558). การสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์นาโนแบบควบคุมสัณฐานวิทยา การจัดการแปรรูปเพื่อพัฒนาผลงานการวิจัยพื้นฐานให้เป็นนวัตกรรมทำกำไร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุพิณ แสงสุข. (2550). นาโนเทคโนโลยีกับความปลอดภัย. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศรัณญา ชัยวิเชียร. (2555). การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนคอมโพสิต  $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  ชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย. คณะวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- อุมาพร ลำดับ. (2557). การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุคอมโพสิต  $\text{InVO}_4/\text{BiVO}_4$  ชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาบัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- Bhattacharya A., Mallick K., Hartridge A., (1997). Phase transition in  $\text{BiVO}_4$ , Mater. Lett., 30, 7.
- Booshehri A.Y., Goh S.C.-K., Hong J., Jianga R., Xu R., (2014). Effect of depositing silver semiconductor on  $\text{BiVO}_4$  in enhancing visible light photocatalytic inactivation of bacteria in water, J. Mater. Chem. A, 2, 6209–6217.
- Cao S.-W., Yin Z., Barber J., Boey F.Y.C., Loo S.C.J., Xue C., (2012). Preparation of Au- $\text{BiVO}_4$  Heterogeneous Nanostructures as Highly Efficient Visible-Light Photocatalysts, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 418–423.
- Chaison J., Wetchakun K., Wetchakun N., (2017). Investigation of the physical, optical, and photocatalytic properties of  $\text{CeO}_2/\text{Fe}$ -doped  $\text{InVO}_4$  composite, J. Phys. Chem. Solids, 111, 95–103.

- Chhabilal R., Dipesh D., Soo W.L., (2018). **Visible-light-induced Ag/BiVO<sub>4</sub> semiconductor with enhanced photocatalytic and antibacterial performance**, Nanotechnology, 29 064001. doi.org/10.1088/1361-6528/aaa052
- Chomkitichai W., Ninsonti H., Baba A., Phanichphant S., Shinbo K., Kato K., Kaneko F., (2014). **Multiple plasmonic effect on photocurrent generation of metal-loaded titanium dioxide composite/dye films on gold grating surface**, Surf. Interface Anal., 46, 607–612.
- Deng Y., Tang L. , Zeng G., Feng C., Dong H., Wang J., Feng H., Liu Y., Zhou Y., Pang Y., (2017). **Plasmonic resonance excited dual Z-scheme BiVO<sub>4</sub>/Ag/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite: synthesis and mechanism for enhanced photocatalytic performance in recalcitrant antibiotic degradation**, Environmental science. Nano., 4, 1494–1511.
- Fan H., Wang D., Li H., Wang P., Jiang T., Xie T., (2011). **Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO<sub>4</sub> with different morphologies: An efficient visible-light photocatalyst**, Appl. Surf. Sci., 257, 7758-7763.
- Gurunathan S., Park J.H., Han J.W., Kim J.H., (2015). **Comparative assessment of the apoptotic potential of silver nanoparticles synthesized by *Bacillus tequilensis* and *Calocybe indica* in MDA-MB-231 human breast cancer cells: Targeting p53 for anticancer therapy**, Int. J. Nanomed., 10, 4203–4222.
- Hirakawa H., Shiota S., Shiraishi Y., Sakamoto H., Ichikawa S., Hirai T., (2016). **Au Semiconductor Supported on BiVO<sub>4</sub>: Effective Inorganic Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production from Water and O<sub>2</sub> under Visible Light**, ACS Catal., 6, 4976–4982.
- Kudo A., Omori K., Kato H., (1999). **A novel aqueous process for preparation of crystal formcontrolled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and photophysical properties**, J. Am. Chem. Soc., 121, 11459–11467.
- Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B., (2010). **Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli***, Appl. Microbiol. Biotechnol., 8, 1115–1122. doi: 10.1007/s00253-009-2159
- Li J., Zhou J., Hao H., Zhu Z., (2016). **Silver-modified specific (040) facet of BiVO<sub>4</sub> with enhanced photoelectrochemical performance**, Mater. Lett., 170 163–166.
- Lin A., Choh S., Jang M., (1996). **Domain structure of ferroelastic BiVO<sub>4</sub> studied by NMR**, Solid State Communications., 97, 699-702.

- Liu J., Wang B.H., Yan H., (2003). **Hydrothermal preparation of BiVO<sub>4</sub> powders**, Mat. Sci. Eng. B-Solid., 104, 36-39.
- Martínez-de la Cruz, A., García Pérez U.M., (2010). **Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation**, Mater. Res. Bull., 45, 135–141.
- Min Y., Zhang Y., Chen Y., Zhang Y., (2011). **Synthesis of novel visible light responding vanadate/TiO<sub>2</sub> heterostructure photocatalysts for application organic pollutants**, Chem. Eng. J., 175, 76-83.
- Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Renu P., Ajaykumar P.V., Alam M., Kumar R., et al., (2001). **Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: A novel biological approach to nanoparticle synthesis**, Nano Lett., 1, 515–519.
- Navio J.A., Colon G., Macías M., Real C., Litter M.I., (1999). **Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization**, Appl. Catal. B: Environ., 177 111–120.
- Ninsonti H., Sriwichai S., Wetchakun N., Kangwansupamonkon W., Phanichphant S., (2016). **Au-loaded TiO<sub>2</sub> and Ag-loaded TiO<sub>2</sub> synthesised by modified sol-gel/impregnation method as photo catalsts**, Japanese Journal of Applied Physics, 55, 02BC05-1 02BC05-4.
- Oladipo E., (2015). **Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Fenton Reagent**, Inter. J. Sci. Eng. Res., 6, 984–995.
- Patil S.S., Mali M.G., Hassan M.A., Patil D.R., Kolekar S.S., Ryu S.W., (2017). **One-Pot in Situ Hydrothermal Growth of BiVO<sub>4</sub>/Ag/rGO Hybrid Architectures for Solar Water Splitting and Environmental Remediation**, Scientific Reports, 7, 8404. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08912-z>.
- Pingmuang K., Wetchakun N., Kangwansupamonkon W., Ounnunkad K., Inceesungvom B., Phanichphant S., (2013). **Photocatalytic Mineralization of Organic Acids over Visible-Light-Driven Au/BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst**, Int. J. Photoenergy, <https://doi.org/10.1155/2013/943256>.
- Pookmanee P., Pingmuang K., Panichphant S., Kangwansupamonkon W., (2009). **Characterization of bismuth vanadate power synthesized by hydrothermal method**, J. Micro. Soc. Thai., 23, 95-98.

- Pookmanee P., Paosom S., Phanichphant S., (2010). **Chemical synthesis and characterization of bismuth vanadate**, *Adv. Mater. Res.*, 93–94, 153-156.
- Regmi C., Dhakal D., Lee S.W., (2018). **Visible-light-induced Ag/BiVO<sub>4</sub> semiconductor with enhanced photocatalytic and antibacterial performance**, *Nanotechnology*, 29, 064001.
- Regmi C., Kshetri Y.K., Pandey R.P., Kim T.-H., Gyawali G., Lee S.W., (2019). **Understanding the multifunctionality in Cu-doped BiVO<sub>4</sub> semiconductor photocatalyst**, *J. Environ. Sci.*, 75, 84–97.
- Shan L., Mi J., Dong L., Han Z., Liu B., (2014). **Enhanced Photocatalytic Properties of Silver Oxide Loaded Bismuth Vanadate**, *Chinese J. Chem. Eng.*, 22, 909–913.
- Wang J., Wang P., Cao Y., Chen J., Li W., Shao Y., Zheng Y., Li D., (2013). **A high efficient photocatalyst Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite with wide spectral response**, *Applied. Catalysis. B: Environmental*, 136–137, 94–102.
- Xie B., Zhang H., Cai P., Qiu R., Xiong Y., (2006). **Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO<sub>4</sub> under visiblelight irradiation**, *Chemosphere*, 63, 956–963.
- Xie T., Li H., Liu C., Xu L., (2018). **Facile Synthesis of Magnetic Photocatalyst Ag/BiVO<sub>4</sub>/Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Its Highly Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity**, *Materials*, 11, 810. <https://doi:10.3390/ma11050810>.
- Zhang A., Zhang J., (2010). **Synthesis and characterization of Ag/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst**, *J. Alloys Compd.*, 491, 631-635.
- Zhang Z., Wang W., Shang M., Yin W., (2010). **Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO<sub>4</sub> photocatalyst**. *Catal. Commun.*, 11, 982–986.
- Zhang X., Ai Z., Jia F., Zhang L., Fan X., Zou Z., (2007). **Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases**, *Mater. Chem. Phys.*, 103, 162-167.
- Zhou Y., Vuille K., Heel A., Probst B., Kontic R., Patzke G.R., **An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate**, *Appl. Catal.Gen.*, 375, 140-148.
- Zhang X., Zhang Y., Quan X., Chen S., (2009). **Preparation of Ag doped BiVO<sub>4</sub> film and its enhanced photoelectrocatalytic (PEC) ability of phenol degradation under visible light**, *J. Hazard. Mater.*, 167, 911-914.



ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## ตารางผลการทดลอง

ตาราง ก.1 แสดงไฟล์ JCPDS No. 87-0717 of Ag

Silver (Ag)		
Radiation=CuK $\alpha$	Lambda=1.5406	Filter=
Calibration=	2 $\theta$ =38.199-81.552	I/Ic(RIR)=17.20
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		
Cubic-Powder Diffraction, Fm3m Z=4		
CELL: 4.0857(2)		
2-Theta	Int	(h k l)
38.119	999*	1 1 1
44.305	447	2 0 0
64.452	223	2 2 0
77.409	220	3 1 1
81.552	60	2 2 2

ตาราง ก.2 แสดงไฟล์ JCPDS No. 14-0688 of BiVO<sub>4</sub>

14-0688		Wavelength=1.5405								
BiVO <sub>4</sub>	2-theta	Int	h	k	l	2-theta	Int	H	k	l
Bismuth Vanadium Oxide	15.140	2	0	2	0	53.308	18	1	6	1
	18.668	25	1	1	0	53.442	4	3	1	0
Clinobisvanite, syn	18.987	25	0	1	1	54.578	4	0	1	3
	28.585	30	1	3	0	55.729	2	2	5	1
Red.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	28.821	100	1	2	1	55.877	4	2	5	1
Cut eff: int.: Diffract I/Icon.:	28.945	95	1	2	1	56.062	2	1	5	2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.25,	30.547	25	0	4	0	56.287	2	1	5	2
3, 14 (1964)	34.492	12	2	0	0	57.911	4	1	7	0
	35.220	14	0	0	2	58.071	6	0	7	1
	37.865	2	2	2	0	58.272	10	3	2	1
Syn.: Monoclinic S.G: 12/a (15)	39.453	6	1	4	1	58.527	10	3	2	1
a: 5.195 b: 11.071 c: 5.092 A: 0.440 C:	39.544	6	1	4	1	59.258	8	1	2	3
0.4352	39.780	12	2	1	1					
$\alpha$ : $\beta$ : 90.38 $\gamma$ :	40.038	10	1	1	2					
Z:4 mp:	40.423	8	1	1	2					
Ref: Ibid	42.337	8	1	5	0					
	42.462	12	0	5	1					
	45.423	6	2	3	1					
Dx: 6.951 Dm: SS/FOM F <sub>30</sub> = 50	45.592	4	2	3	1					
(0.178,34)	45.884	6	1	3	2					
	46.032	8	1	3	2					
	46.557	4	0	6	0					
	46.710	16	2	4	0					
	47.303	16	0	4	2					
	49.958	6	2	0	2					
	50.312	8	2	0	2					
	53.008	2	2	2	2					
	53.241	18	1	6	1					

## ภาคผนวก ข การคำนวณ

คำนวณเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู แสดงดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู} = (C_t/C_0)$$

คำนวณอัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู แสดงดังสมการ

$$\text{อัตราการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู} = \ln(C_t/C_0)$$

โดย  $C_t$  คือ ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ ของสารเมทิลีนบลู

$C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารเมทิลีนบลู



## ภาคผนวก ค

## สารที่สังเคราะห์

ภาพที่ ค.1 Pure BiVO<sub>4</sub>ภาพที่ ค.2 0.125 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub>ภาพที่ ค.3 0.25 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub>ภาพที่ ค.4 0.50 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub>

## ภาคผนวก จ (ต่อ)

ภาพที่ ค.5 0.75 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub>ภาพที่ ค.6 1 mol% Ag-BiVO<sub>4</sub>