

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ และศึกษาคุณลักษณะของ AgCl/BiYO₃ คอมโพสิต
เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการสลายสีย้อม

ผ่านกระบวนการเร่งเชิงแสงภายใต้แสงในย่านที่ตามองเห็น

Synthesis and Characterization of AgCl/BiYO₃ Composites with
Enhanced Visible Light Photocatalytic Dye-Degradation

ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ประจำปีงบประมาณ รหัสโครงการ 2557 SCI570504S

การสังเคราะห์ และศึกษาคุณลักษณะของ AgCl/BiYO₃ คอมโพสิตเพื่อเพิ่มคุณสมบัติ
ในการสลายสีย้อมผ่านกระบวนการเร่งเชิงแสงภายใต้แสงในย่านที่ตามองเห็น
Synthesis and Characterization of AgCl/BiYO₃ Composites with
Enhanced Visible Light Photocatalytic Dye-Degradation

ดร.อุไรวรรณ ศิริมหาชัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนจากทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สัญญาเลขที่ SCI570504S ผู้วิจัยขอขอบคุณนักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. สัมพันธ์ วงศ์นาวา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับสถานที่ทำวิจัยและเครื่องมือวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อุไรวรรณ ศิริมหาชัย

ธันวาคม 2560

บทคัดย่อ

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพภายใต้แสงย่านที่ตามองเห็น ซึ่ง BiYO_3 และ AgCl สามารถดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ดี แต่ BiYO_3 เป็นตัวเร่งเชิงแสงที่ไม่ดี และ AgCl แม้จะเป็นตัวเร่งเชิงแสงที่ดีแต่ก็สลายตัวเป็นโลหะเงินได้ง่าย ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะใช้ AgCl ร่วมกับ BiYO_3 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสง ซึ่งงานวิจัยนี้เติม AgCl ลงบน BiYO_3 ด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้เทคนิคการตกตะกอน เกิดเป็น 10 20 หรือ 30% $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ คอมโพสิต จากการศึกษาปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสงในการสลายสีย้อมอินทรีย์อินทรีย์รีแอกทีฟออเรนจ์ 16 (RO16) ของตัวเร่งเชิงแสงทั้งสาม พบว่าตัวเร่งเชิงแสงทั้งสามตัวนี้สามารถสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ได้ทั้งหมด 100% ภายในเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง ภายใต้แสงยูวีและแสงย่านที่ตามองเห็นตามลำดับ โดยเฉพาะ 20% $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ แสดงคุณสมบัติเป็นตัวเร่งเชิงแสงที่ดีที่สุดในกลุ่มในการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 เนื่องจากค่าอัตราการสลายสีย้อม k_{app} เท่ากับ 0.0214 min^{-1} ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดในกลุ่ม นอกจากนี้ทำการศึกษากลไกการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ในกระบวนการเร่งเชิงแสง พบว่ากลไกการสลายสีย้อมอินทรีย์ของตัวเร่งเชิงแสงชนิดนี้เกิดผ่านโฮลและ $\cdot\text{O}_2^-$ เรดิคัล โดยสรุปจากงานวิจัยชิ้นนี้แสดงให้เห็นว่า $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ คอมโพสิตมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งเชิงแสงในการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งภายใต้แสงยูวีและแสงย่านที่ตามองเห็น

Abstract

In this work, AgCl/BiYO₃ composite was successfully synthesized. Both BiYO₃ and AgCl show good visible-light absorption, but BiYO₃ itself displays low photocatalytic activity. The fabrication of AgCl onto BiYO₃ enhanced the photodegradation efficiency of RO16 to 100 % within 1 h and 2 h under UV and visible light, respectively, especially for 20%AgCl/BiYO₃ with k_{app} value of 0.0214 min⁻¹. The enhancement of photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ can be attributed to the effective electron-holepairs separation at AgCl/BiYO₃ heterojunction interfaces. The evaluation of photocatalytic mechanism illustrated that the hole and $\bullet\text{O}_2^-$ species were the dominant reactive species for photodecomposition of RO16 under visible light irradiation. Results from this work show that the AgCl/BiYO₃ is a capable supported-AgCl composite in photocatalytic degradation of RO16 under both UV and visible light illumination.

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

บทนำ

ในสภาวะปัจจุบันพบว่าสีย้อมอินทรีย์ถูกใช้กันอย่างกว้างขวางในกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรม เช่น สิ่งทอ การยาง กระดาษ พลาสติกและเครื่องสำอาง ซึ่งในกระบวนการผลิตของแต่ละโรงงานนั้นพบว่าสีย้อมจำนวนมากถูกปล่อยลงสู่น้ำและสิ่งแวดล้อมต่างๆ สีย้อมบางชนิดเป็นสารพิษหรือสารก่อมะเร็งส่งผลต่อสภาพแวดล้อมเป็นอย่างมาก อาทิเช่น เป็นการเพิ่มมลพิษมากขึ้น ส่งกลิ่นเหม็นรวมทั้งส่งผลต่อสภาพสีของน้ำในแม่น้ำด้วย และเป็นต้นเหตุของโรคมะเร็ง ซึ่งถ้าหากเราได้รับเข้าไปสะสมในร่างกายเป็นเวลานานก็จะก่อให้เกิดโรคมะเร็ง จึงก่อให้เกิดเป็นปัญหาทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อมและด้านสุขภาพ โดยเฉพาะมลพิษทางน้ำที่เกิดจากการเจริญเติบโตของโรงงานอุตสาหกรรมที่นับวันก็ยิ่งรุนแรงมากขึ้น ดังนั้นจึงต้องการคิดค้นกระบวนการบำบัดน้ำเสียและกรรมวิธีต่างๆ ในการกำจัดสารอินทรีย์ทำให้น้ำมีความบริสุทธิ์มากขึ้นและเพื่อที่จะกำจัดสารพิษต่างๆ รวมทั้งสารตกค้างก่อนที่จะปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อมต่อไป พบว่าวิธีการสลายสีย้อมอินทรีย์หรือกำจัดสารอินทรีย์นั้นมีอยู่หลายวิธี แต่เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ต้นทุนราคาสูง ดังนั้นทางเลือกใหม่ในการกำจัดสารที่เป็นมลภาวะทางน้ำได้โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างเร็วคือ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง หรือที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก” ซึ่งมาใช้ในการกำจัดมลพิษอินทรีย์ ในการสลายสีย้อมอินทรีย์จากน้ำเสียที่ปล่อยจากโรงงาน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ต้นทุนไม่สูงมากสามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ต้องใช้ตัวเร่งเชิงแสงหรือแคตตาไลสต์เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่ต้องให้พลังงานแสงเข้าไปในระบบเพื่อเอาชนะค่าแถบพลังงาน (Energy band gap) ซึ่งเป็นค่าความแตกต่างระหว่าง Conduction band กับ Valence band โดยแสงที่ใช้จะเป็นแสงยูวีหรือแสงย่านที่ตามองเห็น ซึ่งพลังงานแสงที่เหมาะสมที่จะเข้าไปกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งเชิงแสงได้นั้นจะต้องมีค่าพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับค่าแถบพลังงานของตัวเร่งเชิงแสงจึงจะทำให้เกิดกระบวนการเร่งเชิงแสงเกิดขึ้นได้ สารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการนี้คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากมีราคาไม่แพงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีความสามารถในการละลายต่ำ มีความเสถียรสูง ทนทานต่อการกัดกร่อน และยังเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วด้วย เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ดังนั้นพลังงานที่ใช้จะอยู่ในช่วง 400-200 nm ซึ่งเป็นพลังงานในช่วงแสงยูวี แต่ในธรรมชาติแสงอาทิตย์ที่ส่องลง

มายังพื้นโลกมีแสงยูวีน้อยกว่า 1% และส่วนใหญ่พลังงานจากแสงอาทิตย์จะเป็นพลังงานแสงในช่วงย่านที่ตามองเห็น ทำให้มีงานวิจัยต่างๆ ศึกษาถึงการนำพลังงานแสงอาทิตย์มาใช้ในกระบวนการเร่งเชิงแสงมากขึ้น โดยพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่สามารถทำงานได้ดีในการสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงย่านตามองเห็น อีกทั้งยังพบว่าสารประกอบของโลหะบิสมาท เช่น Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , BiVO_4 , BiOBr , Bi_2WO_6 มีความน่าสนใจและยังแสดงประสิทธิภาพที่ดีในปฏิกิริยาการเร่งเชิงแสงอีกด้วย ในงานวิจัยชิ้นนี้จึงเลือก BiYO_3 และ AgCl มาใช้ร่วมกันในการพัฒนาตัวเร่งเชิงแสง

วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงย่านที่ตามองเห็น และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ภายใต้แสงย่านที่ตามองเห็น โดยตัวเร่งเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นการรวม AgCl และ BiYO₃ เกิดเป็นคอมโพสิตของ AgCl/BiYO₃ โดยทำการเตรียม BiYO₃ ก่อนโดยใช้เทคนิคการตกตะกอน และเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และใช้เทคนิค ultrasound-assisted ในขั้นตอนการเติม AgCl ลงบน BiYO₃ และแปรเปลี่ยนปริมาณ AgCl ที่เติมลงไปเป็น 10 20 หรือ 30% เกิดเป็นตัวเร่งเชิงแสง 10%AgCl/BiYO₃ 20%AgCl/BiYO₃ และ 30%AgCl/BiYO₃ ตามลำดับ

จากการศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งเชิงแสงในการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ภายใต้แสงยูวี (black light lamp) และแสงย่านที่ตามองเห็น (fluorescent lamp) โดยความเข้มข้นของสีย้อมอินทรีย์ RO1 เท่ากับ 1×10^{-5} โมลต่อลิตร และความเข้มข้นตัวเร่งเชิงแสงเท่ากับ 1 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร พบว่าตัวเร่งเชิงแสง AgCl/BiYO₃ คอมโพสิตทั้งสามตัวสามารถสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 ได้หมด 100% ภายในเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง ภายใต้แสงยูวีและแสงย่านที่ตามองเห็น ตามลำดับ จากการเปรียบเทียบผลการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 กับตัวเร่งเชิงแสงทางการค้า TiO₂ (Degussa P25) ที่ภายใต้สภาวะเดียวกันแล้ว พบว่าภายใต้แสงยูวี ตัวเร่งเชิงแสง 20%AgCl/BiYO₃ และ 30%AgCl/BiYO₃ แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมอินทรีย์ได้ดีกว่า Degussa P25 ส่วนภายใต้แสงย่านที่ตามองเห็นนั้น ตัวเร่งเชิงแสงทั้งสามตัวสามารถสลายสีย้อมอินทรีย์ได้ดีกว่า Degussa P25 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งเชิงแสงที่สังเคราะห์ได้นี้มีประสิทธิภาพที่ดีในการสลายสีย้อมอินทรีย์ภายใต้แสงย่านที่ตามองเห็น

จากการศึกษากลไกในการสลายสีย้อมอินทรีย์ RO16 นี้ พบว่ากลไกเกิดผ่านโฮลและ $\bullet\text{O}_2^-$ เรดิคัล โดยกระตุ้นการทำงานของตัวเร่งเชิงแสงด้วยแสงย่านที่ตามองเห็น และจากความแตกต่างกันของแถบช่องว่างพลังงานของ AgCl และ BiYO₃ มีผลให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนจาก conduction band ของ BiYO₃ ไปยัง AgCl และ มีการเคลื่อนย้ายโฮลจาก valence band ของ AgCl ไปยัง BiYO₃ มีผลทำให้ยับยั้งการตรึงกันของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งส่วนนี้เป็นตัวช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งเชิงแสงนั่นเอง

ภาคผนวก

Facile Synthesis of AgCl/BiYO₃ Composite for Efficient Photodegradation of RO16 under UV and Visible Light Irradiation

(Sintesis Mudah Komposit AgCl/BiYO₃ untuk Fotodegradasi Cepak RO16 di bawah Sinaran UV dan Cahaya Boleh Lihat)

URAIWAN SIRIMAHACHAI*, HUSNA HAROME & SUMPUN WONGNAWA

ABSTRACT

AgCl/BiYO₃ composite was successfully synthesized via the aqueous precipitation method followed by calcination. The varied amount of AgCl (10, 20 and 30%) was mixed into BiYO₃ via sonochemical-assisted method. The structures and morphologies of the as-prepared AgCl/BiYO₃ composite were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis diffused reflectance spectroscopy (UV-vis DRS). The optical absorption spectrum of AgCl/BiYO₃ composite showed strong absorption in visible region. The photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ composite was evaluated by the photodegradation of reactive orange16 (RO16), which was selected to represent the dye pollutants, under UV and visible light irradiation. The results indicated that 20% AgCl/BiYO₃ photocatalyst was the most capable photocatalyst in this series in the degradation of RO16 under both UV and visible light illumination within 1 h. Moreover, the mechanism of photocatalytic degradation of AgCl/BiYO₃ was elucidated using three types of free radical scavengers. The significant enhancement was attributed to the formation of AgCl/BiYO₃ heterojunction resulting in the low electron-hole pair recombination rate.

Keywords: BiYO₃; photocatalyst; visible light

ABSTRAK

Komposit AgCl/BiYO₃ telah berjaya disintesis melalui kaedah pemendakan akueus diikuti dengan pengkalsinan. Jumlah berbeza AgCl (10, 20 dan 30%) dicampur ke dalam BiYO₃ melalui kaedah sonokimia berbantu. Struktur dan morfologi disediakan sebagai komposit AgCl/BiYO₃ telah dicirikan oleh pembelauan sinar-x (XRD), mikroskopi elektron pengimbasan (SEM) dan spektroskopi UV-vis pantulan resapan (UV-vis DRS). Spektrum penyerapan optik komposit AgCl/BiYO₃ menunjukkan penyerapan yang kuat di kawasan boleh nampak. Aktiviti fotomangkin komposit AgCl/BiYO₃ dinilai melalui fotodegradasi reaktif jingga16 (RO16) yang telah dipilih bagi mewakili bahan cemar pewarna, di bawah UV dan penyinaran cahaya boleh nampak. Keputusan menunjukkan bahawa 20% fotomangkin AgCl/BiYO₃ adalah fotomangkin paling efektif dalam siri ini dalam degradasi RO16 di bawah kedua-dua UV dan penyinaran cahaya boleh nampak dalam tempoh 1 jam. Selain itu, mekanisme degradasi fotomangkin AgCl/BiYO₃ telah diterangkan menggunakan tiga jenis pemangsa radikal bebas. Peningkatan ketara ini disebabkan oleh pembentukan hetero-simpang AgCl/BiYO₃ yang mengakibatkan kadar penggabungan semula pasangan lohong elektron adalah rendah.

Kata kunci: BiYO₃; cahaya boleh nampak; fotomangkin

INTRODUCTION

Heterogeneous photocatalytic oxidation has received overwhelming interest as a potential method in the degradation of environmental pollutant. It is a process in which a photoexcitable solid catalyst is illuminated by light with the energy greater than the band gap of the semiconductor and electron-hole pairs are generated within the semiconductor. If electron and hole do not recombine, each can migrate to the surface of the solid catalyst and participate in the degradation (oxidation and reduction) of pollutants (Chong et al. 2010; Tariq et al. 2007). Semiconductor photocatalyst can be modified to expand their photoresponse to the visible region for pollutant decomposition such as by doping with metal/nonmetal (Chen et al. 2010; Hu et al. 2010; Zhou et al. 2011) or

coupling with other small band gap semiconductor to form composite photocatalyst (Cao et al. 2011).

In order to develop novel photocatalysts for solar photocatalytic degradation of pollutants such as organic dyes, the Bi-based photocatalyst is one of the very interesting materials (Cai et al. 2015; Cheng et al. 2015; Xu et al. 2014; Xu et al. 2014). The efficient sunlight active photocatalyst, α -Bi₂O₃ nanorod, was synthesized and characterized which showed an excellent performance in the photocatalytic degradation of rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol (Kansal et al. 2015). However, another Bi-containing photocatalyst, BiYO₃, which having the perovskite structure has not much been studied in the photocatalytic process because of its poor photocatalytic performance (Qin et al. 2009). Wu et al.

(2015) synthesized a nanorod structure of BiYO_3 under hydrothermal condition which could photocatalytic degrade 68.5% of tetracycline within 3 h under visible light irradiation. In another work, the effect of templates on the formation of BiYO_3 nanostructure was studied and followed by their photocatalytic reduction of CO_2 under visible-light irradiation (Qin et al. 2016). Until recently, the enhancement of photocatalytic activity of semiconductor has become a key strategy in the design of composites, therefore, it is interesting to develop the photocatalytic activity of BiYO_3 by using the heterojunction system.

In this paper, $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ composite, with different mole percents of AgCl fabricated onto BiYO_3 , were prepared with the aim for low cost of production and ease of synthesis. The morphology and optical property were characterized. In addition, the photocatalytic activity and mechanism of $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ composite toward RO16 dye under UV and visible light irradiation were also investigated.

MATERIALS AND METHODS

Bismuth (III) nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Sigma-Aldrich), yttrium (III) nitrate ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, Sigma-Aldrich), ammonia solution (NH_3 , Labscan), silver (I) nitrate (AgNO_3 , VWR, Belgium) and potassium chloride (KCl, Merck) were used with no further purification. First, the $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ solution was added dropwise to $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ solution with stirring. The mixture was adjusted to $\text{pH} = 8$ by using 0.5 M NH_3 solution to yield a white precipitate. The precipitate was dried at 90°C . The obtained powder was ground and calcined at 750°C for 3 h under normal atmosphere (Qin et al. 2009). The final product was yellow powders.

The ultrasound-assisted preparation of $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ composite with various amounts of AgCl loading was as follows: the desired amount of the as-prepared BiYO_3 and KCl were added to 50 mL of deionized water. The powders were mixed in a 100 mL glass beaker for 30 min and then sonicated for 30 min. Subsequently, the desired amount of AgNO_3 solution was rapidly injected to the mixture above. Finally, the mixture was further sonicated for 1 h. The product was collected by washing with deionized water and dried at 80°C for 12 h (Xue et al. 2015). The products were assigned as 10, 20 and 30% $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$.

The power x-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were measured by X'Pert MPD diffractometer (Philips, Netherlands) using $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) at a scanning rate (2θ) of $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$ and a 2θ range of 5 - 90° at 40 kV and 30 mA. The morphology of the prepared samples was analyzed using electron microscope (SEM, Quanta-400, FEI). UV-vis diffused reflectance spectra of the synthesized samples were determined by UV-2450 UV-Visible spectrophotometer.

The photocatalytic activity of $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ was evaluated by the degradation of reactive orange16 (RO16), a cationic dye, under UV and visible light. The UV and visible light sources were 3 bulbs of 18 Watt black light lamp (Sylvania, USA) and 3 bulbs of 18 Watt

fluorescent lamp (Sylvania, USA), respectively. In a typical experiment, 150 mL of the reaction suspension containing 150 mg catalyst and RO16 (1×10^{-5} M) was placed in a tightly closed reaction chamber. Prior to illumination, the suspension was magnetically stirred in the dark for 30 min to establish an adsorption-desorption equilibrium between the photocatalyst and dye. Then it was illuminated for a certain period of time with constant stirring. About 5 mL of the suspension was collected at each specific irradiation time interval, centrifuged and the supernatant was collected to analyze the absorption spectrum using UV-2600 spectrophotometer (Shimadzu, Japan). The dye concentration was determined from the wavelength at maximum absorption, 494 nm, with deionized water as a reference.

The set up of experiment with scavengers was similar to the photocatalytic degradation experiment above. A specified amount of scavengers was introduced into the RO16 solution prior to addition of the catalyst. The scavengers used in this experiment were: tert-butanol (TBA), ammonium oxalate (AO), and 1,4-benzoquinone (BQ).

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the as-synthesized $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$ with different AgCl content and BiYO_3 are shown in Figure 1. All of diffraction peaks can be indexed to the cubic phase of BiYO_3 , which is in good agreement with the standard card (JCPDF No.00-055-0702) while AgCl (JCPDF No.01-071-5209) is cubic structure. A noticeable increase in intensity of AgCl diffraction peaks ($2\theta = 27.8$) was observed with increasing AgCl content in $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$, whereas that of BiYO_3 ($2\theta = 28.4$) decreased simultaneously due to changing of relative abundances of AgCl and BiYO_3 as AgCl was increased.

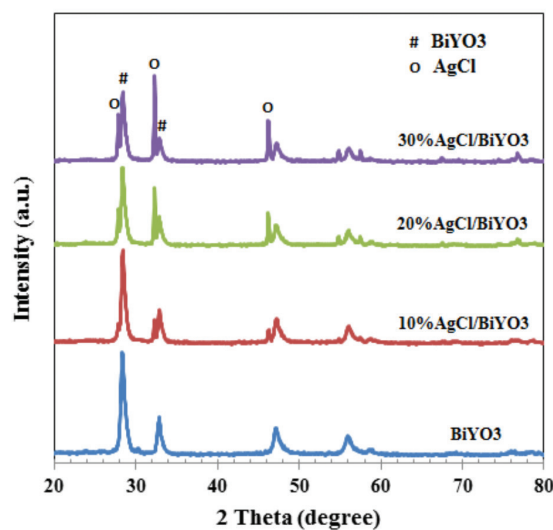


FIGURE 1. XRD patterns of BiYO_3 , 10%, 20%, and 30% $\text{AgCl}/\text{BiYO}_3$

The UV-Vis diffused reflectance spectra (DRS) of the photocatalysts are displayed in Figure 2(a). It can be seen that BiYO₃ and AgCl/BiYO₃ are responsive to visible light as both samples exhibit absorption in the visible light range ($\lambda > 400$ nm). The absorption edge of BiYO₃ appear at longer wavelength than that of AgCl/BiYO₃. This may come from the nature of AgCl which has its own absorption edge at 423 nm (Cao et al. 2011). Hence, the onset absorption of AgCl/BiYO₃ composite was blue shifted with the increasing of AgCl contents. The optical bandgap energy (E_g) can be determined by using the Kubelka-Munk relation as shown in (1) (Pan et al. 2013; Yan et al. 2013);

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

where α is the absorption coefficient; ν is the radiation frequency; h is the Planck's constant; A is a constant; and E_g is the band gap. The E_g value can be obtained from Figure 2(b) by using the intersection point where the tangent of the curve intersects with the energy (x) axis. All the E_g values obtained by this method are listed in Table 1.

The conduction band (CB) and valence band (VB) potentials can be calculated by the following empirical equations (Wang et al. 2008):

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

where E_{VB} is the valence band edge potential; E_{CB} is the conduction band edge potential; X is the electronegativity of the semiconductor (which is the geometric mean of the electronegativity of the constituent atoms); and E^e is the energy of free electrons on the hydrogen scale (~ 4.5 eV). By using (2) and (3), the E_{CB} and E_{VB} of BiYO₃ were calculated to be -0.04 and 2.58 eV, respectively. These values together with the E_{CB} and E_{VB} of AgCl (0.11 and 3.04 eV) (Cao et al. 2011) will be used to determine the photocatalytic mechanism diagram in this work.

TABLE 1. Bandgap energy of the as-prepared AgCl/BiYO₃

Compound	Eg (eV)
BiYO ₃	2.62
10%AgCl/BiYO ₃	2.92
20%AgCl/BiYO ₃	3.04
30%AgCl/BiYO ₃	3.04
AgCl*	2.93

*Cao et al. 2011.

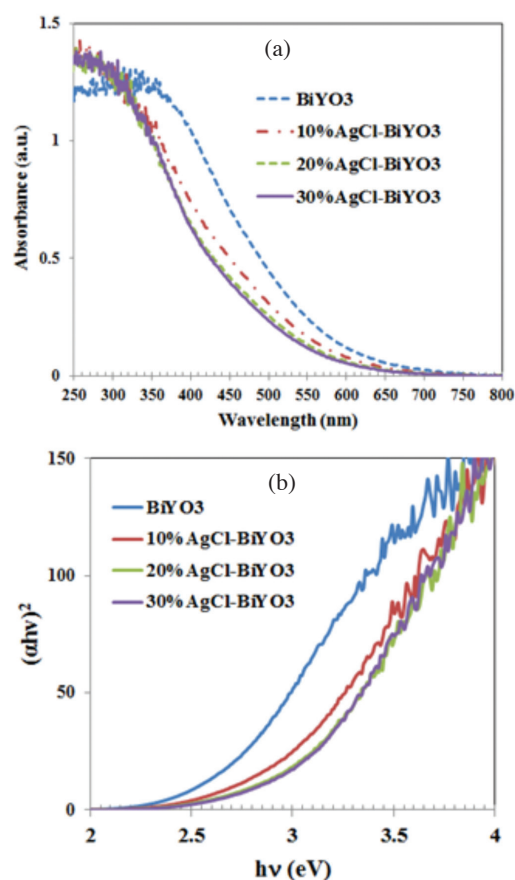


FIGURE 2. UV-Visible diffused reflectance spectra of the as-prepared photocatalysts (a) and optical absorption of samples using the Kubelka-Munk equation (b)

The morphology of the as-synthesized BiYO₃ and AgCl/BiYO₃ were characterized with a SEM at 50,000 \times magnification (Figure 3). BiYO₃ particles exhibited anomalous shape with diameters in the range of 50-60 nm and densely aggregated together (Figure 3(a)) while the size of AgCl/BiYO₃ was larger with the increasing amount of AgCl contents as illustrated in Figure 3(b)-3(e). Since AgCl could be decomposed by the high energy electron beam, the morphology at the higher resolution was not investigated. We also used a TEM to clarify the morphology of AgCl on BiYO₃ but failed to obtain any good results because the AgCl particles were not stable under electron beam. The rapid decomposition of AgCl under electron beam was observed as the AgCl particles shrunk and combined with BiYO₃ particles. The EDX spectrum of 20%AgCl/BiYO₃ composite with elemental mapping (Figure 3(e)) was acquired and used to confirm the existence of AgCl dispersed evenly on BiYO₃.

The photocatalytic decompositions of RO16 by BiYO₃, AgCl/BiYO₃ and P25 under UV and visible light illumination are shown in Figure 4. Under UV light, the photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ was almost equal to that in P25. In contrast, the photocatalytic performance of AgCl/BiYO₃ composite was greater than that of P25 when the catalyst was irradiated with visible light. This means that the AgCl/BiYO₃ is a better candidate visible light active material than P25. With this result, the mechanism of photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ under visible light irradiation was investigated and the data are displayed in Table 2. The rate constants of all samples in this work corresponded with the Langmuir-Hinshelwood (L-H)

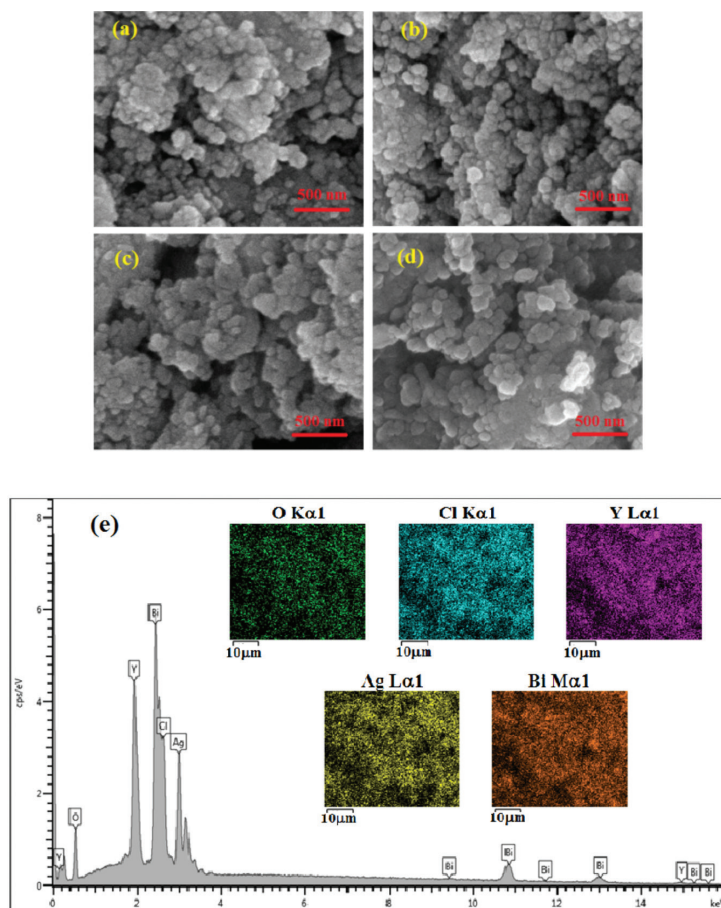


FIGURE 3. SEM images (50,000x) of BiYO₃ (a), 10%AgCl/BiYO₃ (b), 20%AgCl/BiYO₃ (c), 30%AgCl/BiYO₃ (d), and EDX spectrum with elemental mapping of 20%AgCl/BiYO₃ (e)

kinetic model as given by the following equation (Dong et al. 2007; Gaya 2014; Wu et al. 2006).

$$k_{app} t \quad (4)$$

where k_{app} is the apparent pseudo-first-order rate constant (min^{-1}); C_0 is initial concentration of RO16; and C_t is RO16 concentration at time t . The results showed that only 10% and 7% degradations of RO16 over BiYO₃ were obtained under UV and visible light irradiation for 6 h, respectively. In contrast, the photocatalytic activities of AgCl/BiYO₃ with different AgCl contents were greatly enhanced under the same conditions. As the mole percentage of AgCl increased to 20%, the highest photocatalytic degradation was achieved at 100% photodecomposition within 2 h ($k_{app} = 0.0214 \text{ min}^{-1}$). Furthermore, the photocatalytic decomposition of RO16 was slightly decreased when the molar percentage of AgCl reached 30% ($k_{app} = 0.0211 \text{ min}^{-1}$) indicating the optimal AgCl content in AgCl/BiYO₃ composite was < 30%. Hence, 20% of AgCl fabricated on BiYO₃ was taken as the optimal value.

Moreover, it was clearly shown that the photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ photocatalyst was much higher than that of BiYO₃ itself. This photocatalytic enhancement of AgCl/BiYO₃ may result from the reduced recombination

rate of the electron-hole pairs which, in turn, is attributable to the formation of AgCl and BiYO₃ heterojunction in AgCl/BiYO₃ composite.

In the photocatalytic oxidation process, electron-hole pairs were directly produced in the photocatalyst bulk after illumination. A series of photo-induced reactive species including hole (h^+), hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and superoxide anion radical ($\cdot\text{O}_2^-$) were suspected to be involved in the photocatalytic reaction. To examine the role of reactive species in photocatalytic degradation process, a series of scavengers were used to detect the relevant reactive species produced from photocatalytic process (Xu et al. 2013). Ammonium oxalate (AO), 1,4-benzoquinone (BQ) and tert-butanol (TBA) were quenchers to be used for hole (h^+), superoxide anion radical ($\cdot\text{O}_2^-$), and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), respectively.

Figure 5 shows the photocatalytic decompositions of RO16 with scavengers of which the experiment with low k_{app} indicated the more important the role of the reactive species played in the reaction. For instance, the k_{app} values for photodegradation of RO16 before and after adding TBA did not significantly change indicating the $\cdot\text{OH}$ radical was not the reactive species involved in this photocatalytic process. On the other hand, the addition of AO and BQ greatly reduced the k_{app} indicating the hole

and $\cdot\text{O}_2^-$ radicals played an important role to quench the photocatalytic decomposition of RO16 under UV and visible light irradiation. when AgCl and BiYO₃ were irradiated under UV (or visible light), the electron was excited into the conduction band and the hole was left in the valence band, as in (5). The photogenerated electron in the valence band then reacted directly with adsorbed O₂ on the surface producing the $\cdot\text{O}_2^-$ radical as in the following equation (6) (Gaya 2014; Lin et al. 2012):

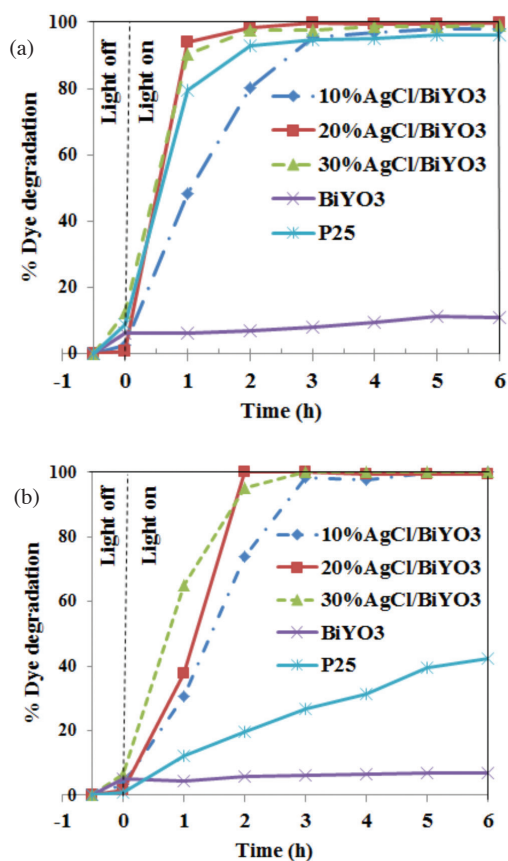


FIGURE 4. Photocatalytic degradation of RO16 over the catalysts under: (a) UV light and (b) visible light irradiation

TABLE 2. The photodegradation efficiencies and k_{app} values of RO16 from various photocatalysts under visible light irradiation for 6 h

Photocatalyst	% dye degradation	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
BiYO ₃	19	0.0006	0.8247
10%AgCl/BiYO ₃	100	0.0190	0.9524
20%AgCl/BiYO ₃	100	0.0214	0.9410
30%AgCl/BiYO ₃	100	0.0211	0.9564

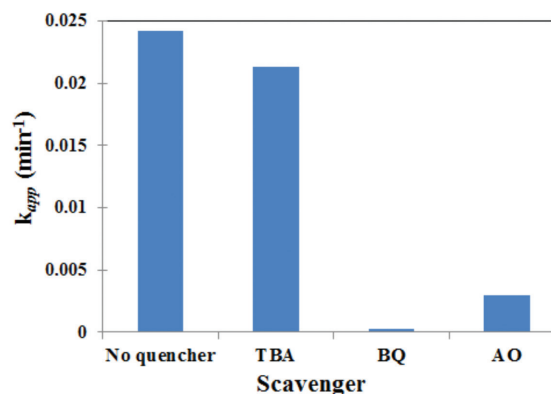


FIGURE 5. k_{app} values of 20%AgCl/BiYO₃ with various quenchers under visible light irradiation

Therefore, both hole and $\cdot\text{O}_2^-$ species were the dominating reactive species that finally degraded RO16 in this work. The possible mechanism for the RO16 decomposition over AgCl/BiYO₃ composite could be proposed in Figure 6. The conduction band (0.11 eV) and valence band (3.04 eV) of AgCl lie below those of BiYO₃ ($E_{VB} = 2.58$ eV, $E_{CB} = -0.04$ eV), respectively. After irradiation, the photogenerated electrons migrated from the conduction band of BiYO₃ to that of AgCl. Meanwhile, the photogenerated holes moved conversely from valence band of AgCl to the lower valence band of BiYO₃. Through this process, it effectively reduced the recombination of the electron-hole pairs, which is believed to be the key factor to improve the photocatalytic performance of AgCl/BiYO₃ (Lin et al. 2012). Furthermore, the accumulated electrons on the AgCl immediately reacted with the adsorbed O₂ on the surface of composite to produce reactive $\cdot\text{O}_2^-$. It was also noted that the holes, which accumulated on the BiYO₃, could react directly with RO16. These two above mechanisms finally led to the degradation of RO16. However, in the case of BiYO₃, it could be stimulated to produce electron-hole pairs by both UV and visible light and decomposed RO16 to ca. 20% within 6 h of irradiation, as shown in Figure 4, but the bandgap energy of BiYO₃ (2.62 eV) was very narrow that the recombination of the electron-hole pairs became significant. Therefore, based on the above discussion, it can be proved that the decomposition of RO16 could be attributed to the reaction with hole and $\cdot\text{O}_2^-$ species during the photocatalytic reaction.

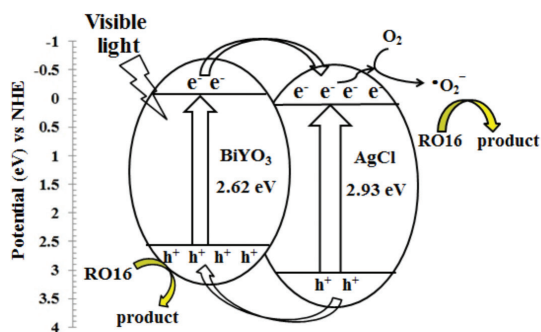


FIGURE 6. Schematic diagram of electron-hole separation process of AgCl/BiYO₃ photocatalyst under visible light

CONCLUSION

In this work, AgCl/BiYO₃ composite was successfully synthesized. Both BiYO₃ and AgCl show good visible-light absorption, but BiYO₃ itself displays low photocatalytic activity. The fabrication of AgCl onto BiYO₃ enhanced the photodegradation efficiency of RO16 to 100 % within 1 and 2 h under UV and visible light, respectively, especially for 20%AgCl/BiYO₃ with k_{app} value of 0.0214 min⁻¹. The enhancement of photocatalytic activity of AgCl/BiYO₃ can be attributed to the effective electron-hole pairs separation at AgCl/BiYO₃ heterojunction interfaces. The evaluation of photocatalytic mechanism illustrated that the hole and •O₂⁻ species were the dominant reactive species for photodecomposition of RO16 under visible light irradiation. Results from this work show that the AgCl/BiYO₃ is a capable supported-AgCl composite in photocatalytic degradation of RO16 under both UV and visible light illumination.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the government budget of Prince of Songkla University (No. SCI570504S) and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University.

REFERENCES

- Cao, J., Xu, B., Luo, B., Lin, H. & Chen, S. 2011. Preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of AgI/AgCl/TiO₂. *Applied Surface Science* 257: 7083-7089.
- Cai, P., Zhou, S.M., Ma, D.K., Liu, S.N., Chen, W. & Huang, S.M. 2015. Fe₂O₃-modified porous BiVO₄ nanoplates with enhanced photocatalytic activity. *Nano-Micro Letter* 7: 183-193.
- Chen, C., Ma, W. & Zhao, J. 2010. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews* 39: 4206-4219.
- Cheng, F.H., Huang, B.B., Dai, Y., Qi, Y.X. & Zhang, Y.X. 2010. One-step synthesis of the nanostructured AgCl/BiOI composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performance. *Langmuir* 26: 6618-6624.
- Cheng, Y., Wang, H., Zhu, Y., Liao, F., Li, Z. & Li, J. 2015. One-step hydrothermal synthesis of BiVO₄-Bi₂O₃ p-n heterojunction composites and their enhanced photocatalysis properties. *Journal of Material Science: Material Electron* 26: 1268-1274.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. & Saint, C. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44: 2997-3027.
- Dong, X., Ding, W., Zhang, X. & Liang, X. 2007. Mechanism and kinetics model for degradation of synthetic dyes by UV-Vis/H₂O₂/ferrioxallate complexes. *Dye and Pigments* 74: 470-476.
- Gaya, I.U. 2014. *Heterogeneous Photocatalysis using Inorganic Semiconductor Solids*. Dordrecht: Springer Netherlands. pp. 23-26 and 43-71.
- Hu, X., Li, G. & Yu, J.C. 2010. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* 26: 3031-3039.
- Lin, H.L., Cao, J., Luo, B.D., Xu, B.Y. & Chen, S.F. 2012. Visible-light photocatalytic activity and mechanism of novel AgBr/BiOBr prepared by deposition-precipitation. *Chinese Science Bulletin* 57: 2901-2907.
- Pan, L., Hu, B., Zhu, X., Chen, X., Shang, J., Tan, H., Xue, W., Zhu, Y., Liu, G. & Li, W.R. 2013. Role of oxadiazole moiety in different D-A polyazathiones and related resistive switching properties. *Journal of Material Chemistry C* 1: 4556-4564.
- Qin, Z., Liu, Z., Liu, Y. & Yang, K. 2009. Synthesis of BiYO₃ for degradation of organic compounds under visible-light irradiation. *Catalysis Communication* 10: 1604-1608.
- Qin, Z., Tian, H., Su, T., Ji, H. & Guo, Z. 2016. Soft template induced hydrothermal BiYO₃ catalysts for enhanced formic acid formation from the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *RSC Advances* 6: 52665-62673.
- Sood, S., Umar, A., Mehta, S.K. & Kansal, S.K. 2015. α-Bi₂O₃ nanorod: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol. *Ceramics International* 41: 3355-3364.
- Tariq, M.A., Faisal, M., Muneer, M. & Bahnmann, D. 2007. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265: 231-236.
- Wang, D.W., Huang, Q.F., Lin, P.X. & Yang, H.J. 2008. Visible-light-responsive photocatalyst BiOBr-(1-x)BiOI. *Catalysis Communication* 9: 8-12.
- Wu, C., Chang, H. & Chen, J. 2006. Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials B* 137: 336-343.
- Wu, M., Xu, D., Lou, B., Shen, H., Wang, C. & Shi, W. 2015. Synthesis of BiYO₃ nanorods with visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline. *Materials Letters* 161: 45-48.
- Xu, C.Y., Hu, S.P., Zhang, B.Y., Pei, Y. & Zhen, L. 2014. Solvothermal synthesis of Bi₂O₂CO₃ nanoplates for efficient photodegradation of RhB and phenol under simulated solar light irradiation. *Bulletin of Korean Chemical Society* 35: 2935-2940.
- Xu, H., Yan, J., Xu, Y., Song, Y., Li, H., Xia, J., Huang, C. & Wan, H. 2013. Novel visible-light-driven AgX/graphite-like C₃N₄ (X= Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 129: 182-193.
- Xu, L., Lu, H., Wei, B., Zhang, M., Gao, H. & Sun, W. 2014. Enhanced photosensitization process induced by the p-n junction of Bi₂O₂CO₃/BiOCl heterojunctions on the

- degradation of rhodamine B. *Applied Surface Science* 303: 360-366.
- Xue, B., Sun, T., Wu, J., Mao, F. & Yang, W. 2015. AgCl/TiO₂ nanocomposites: Ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity. *Ultrasonics Sonochemistry* 22: 1-6.
- Yan, J., Wang, C., Xu, H., Xu, Y., She, X., Chen, J. & Song, Y. 2013. AgI/Ag₃PO₄ heterojunction composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science* 287: 178-186.
- Zhou, B., Zhao, X., Liu, H., Qu, J. & Huang, C.P. 2011. Synthesis of visible-light sensitive M-BiVO₄ (M = Ag, Co, and Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* 77: 275-282.
- Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry
Faculty of Science
Prince of Songkla University
Kanjanawanich Rd., Kohong
Hatyai, Songkhla, 90110
Thailand
- *Corresponding author; email: uraiwan.s@psu.ac.th
- Received: 31 August 2016
Accepted: 17 January 2017