

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของเกลือฟอสเฟต ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ที่มีต่อสัณฐานและ  
ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งเชิงแสงของซิลเวอร์ฟอสเฟตที่เตรียมด้วย  
วิธีตกตะกอน

Effect of phosphate salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) on  
morphology and photocatalytic efficiency of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared by  
precipitation method

พงศธร อมรพิทักษ์สุข

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก เงินรายได้มหาวิทยาลัยมหาวิทาลัยสงขลานครินทร์  
ประจำปีงบประมาณ 2556 รหัสโครงการ SCI560329S

1. **ชื่อโครงการวิจัย :** ผลของเกลือฟอสเฟต ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ที่มีต่อสัณฐานและประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งเชิงแสงของซิลเวอร์ฟอสเฟตที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน  
: Effect of phosphate salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) on morphology and photocatalytic efficiency of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared by precipitation method

2. **ผู้วิจัย :** นายพงศธร อมรพิทักษ์สุข  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

### 3. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้การสนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยผ่านทางงบประมาณเงินรายได้ ปีงบประมาณ 2556 นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ และขอขอบคุณนักศึกษาระดับปริญญาโท คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

หากรายงานฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขอภัยเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ และหวังว่ารายงานฉบับนี้อาจเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจงานด้านนี้ต่อไปตามสมควร

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข

#### 4. บทคัดย่อภาษาไทยและภาษาอังกฤษ

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  was synthesized by the precipitation method using three different types of phosphate salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) as a precipitating agent. Hydrolysis of each phosphate salt gave a specific pH that affected the purity and morphology of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Using  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}^+$  ions can react with  $\text{OH}^-$  to form  $\text{Ag}_2\text{O}$  which is co-precipitated with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . When the precipitating agents are  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , the products showed only the pure phase of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  because the pHs of their solutions were less than 10.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  showed the best photocatalytic efficiency compared to those prepared from  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . During the photocatalytic process,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  can decompose and produce metallic Ag so the photocatalytic efficiency was also decreased with the number of recycles used. This photocatalyst can degrade methylene blue and rhodamine B but did not effectively degrade reactive orange as an anionic dye because of the repulsive force between the negative charges on the surface of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and reactive orange.

งานวิจัยนี้เตรียมซิลเวอร์ฟอสเฟตด้วยวิธีการตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอน 3 ชนิด คือ โซเดียมฟอสเฟต โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เกือบแต่ละชนิดเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้สารละลายมีพีเอชที่แตกต่างกันและส่งผลกระทบต่อความบริสุทธิ์และสัญญาณของซิลเวอร์ฟอสเฟต เมื่อใช้โซเดียมฟอสเฟตเป็นตัวตกตะกอนพบว่าซิลเวอร์ไอออนทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็นซิลเวอร์ (I) ออกไซด์ ตกตะกอนร่วมกับซิลเวอร์ฟอสเฟต เมื่อใช้โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต และโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นตัวตกตะกอนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์เนื่องจากสารละลายมีพีเอชน้อยกว่า 10 ซิลเวอร์ฟอสเฟตที่ใช้โซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นตัวตกตะกอนแสดงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับซิลเวอร์ฟอสเฟตที่เตรียมโดยใช้โซเดียมฟอสเฟต และโซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตเป็นตัวตกตะกอน ในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซิลเวอร์ฟอสเฟตสลายตัวให้โลหะซิลเวอร์ ดังนั้นประสิทธิภาพการเร่งเชิงแสงมีค่าลดลงตามจำนวนการใช้ซ้ำ ตัวเร่งเชิงแสงที่เตรียมได้สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลู และโรดามีนบี แต่ไม่สามารถสลายสีย้อมรีเอ็กทีฟออร์เรนซึ่งเป็นสีย้อมประจุลบ เนื่องจากการการผลักกันของไอออนลบของสีย้อมรีเอ็กทีฟออร์เรนกับประจุลบบนพื้นผิวของซิลเวอร์ฟอสเฟต

## 5. บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

### บทนำ

ปัจจุบันกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสหรือการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalysis) ถูกนำมาใช้ในกระบวนการต่าง ๆ เช่น การสลายสีย้อมและสารอินทรีย์ต่าง ๆ ในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนไอระเหยของสารอินทรีย์ที่เป็นอันตรายในอากาศ เช่น ฟีนอล เป็นต้น [Montazar M., et al., (2011)] ข้อดีของการใช้ตัวเร่งเชิงแสงคือประหยัดพลังงานโดยรวมในระบบ เนื่องจากตัวเร่งเชิงแสงสามารถใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้น นำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากเกิดอนุมูลอิสระที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ทำให้สามารถสลายโมเลกุลอินทรีย์ต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี [Hoffmann M., et al., (1995) และ Wang T., et al., (1998)]

ตัวเร่งเชิงแสงที่นิยมใช้ในปัจจุบันได้แก่  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  เป็นต้น [Hoffmann M., et al., (1995) และ Janotti A., et al., (2009)] ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดสามารถทำงานได้ดีเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต ถึงแม้ว่ารังสีอัลตราไวโอเล็ตพบได้ในแสงอาทิตย์แต่มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับแสงในช่วงตามองเห็น (visible region) ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงสนใจพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่สามารถใช้งานได้ในช่วงแสงตามองเห็น [Hou W., et al., (2012)]

ซิลเวอร์ฟอสเฟต ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) เป็นสารประกอบที่มีช่องว่างแถบพลังงาน 2.43 eV ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า 530 nm จากงานวิจัย [Zhiguo Y.j et al., (2010)] พบว่าเมื่อ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ดูดกลืนแสง อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ โหลในแถบเวเลนซ์สามารถทำปฏิกิริยากับสีย้อมได้โดยตรง เช่นเดียวกับ  $\text{BiVO}_4$  ในขณะที่เดียวกันอิเล็กตรอนในแถบการนำจะทำให้  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  เกิดการสลายตัวเป็น  $\text{Ag}^0$  และ  $\text{PO}_4^{3-}$  ได้ ดังนั้น  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแบบต้องมีกระบวนการคืนประสิทธิภาพของตัวเร่ง การสังเคราะห์ผงซิลเวอร์ฟอสเฟตส่วนใหญ่ใช้ตัวตกตะกอนคือ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ยังมีสารประกอบฟอสเฟตอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวตกตะกอนได้ เช่น  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบอิทธิพลของตัวตกตะกอนเกลือฟอสเฟต 3 ชนิด คือ  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

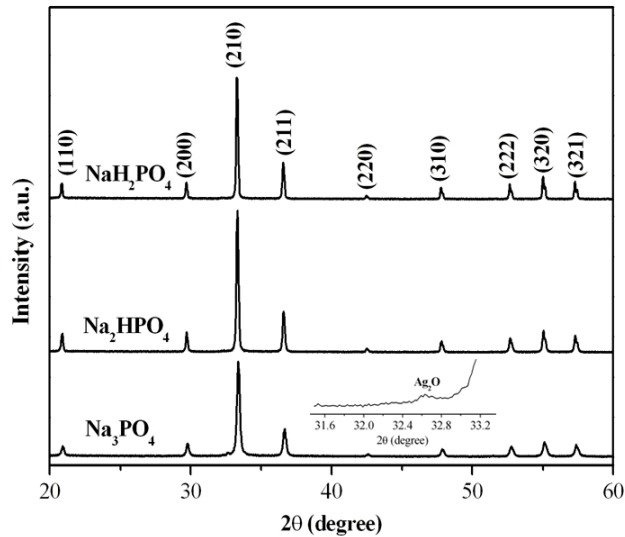
### วัตถุประสงค์

1. เตรียมผงซิลเวอร์ฟอสเฟตที่มีเฟสเดียวด้วยวิธีการตกตะกอน
2. ศึกษาสมบัติและประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งเชิงแสงของผงซิลเวอร์ฟอสเฟต

## บทสรุป

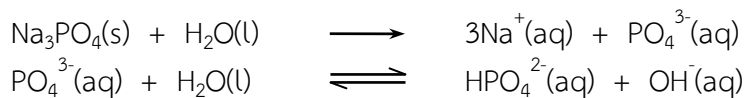
### 1. อิทธิพลของ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ และ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

เมื่อทำการผสมสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  กับสารละลายเกลือฟอสเฟตแต่ละชนิด พบว่าผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากตัวตกตะกอน  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  เมื่อใช้  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  เป็นตัวตกตะกอนพบว่าเกิดเฟสที่สองคือ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ดังแสดงในภาพขยาย

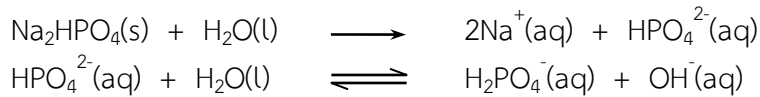
ผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ตาม JCPDS หมายเลข 06-0505 ดังนั้นผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดคือ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ยกเว้นผลิตภัณฑ์ที่ใช้ตัวตกตะกอนเป็น  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพิ่มเติมของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ตาม JCPDS หมายเลข 41-1104) อันเนื่องจาก  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  เป็นเกลือที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วทำให้สารละลายมีสมบัติเป็นเบส ดังสมการ



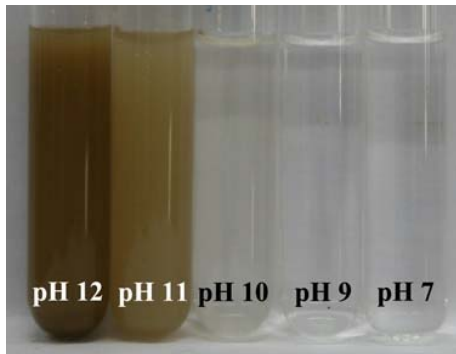
ดังนั้น  $\text{Ag}^+$  สามารถเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{OH}^-$  กลายเป็น  $\text{Ag}_2\text{O}$  ดังสมการ



ถึงแม้ว่า  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  เป็นเกลือที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วทำให้สารละลายมีสมบัติเป็นเบส เหมือนกับ  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ดังสมการ

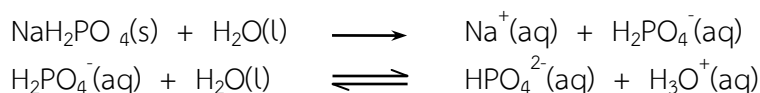


แต่ผลของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ทำให้สารละลายมีความเป็นเบสน้อยกว่า  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  โดย pH ของสารละลาย  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  และ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  มีค่าเท่ากับ 12.10 และ 9.50 ตามลำดับ ถ้าแม้ว่าสารละลาย  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  มี  $\text{OH}^-$  เหมือนกับสารละลาย  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  เป็นตัวตกตะกอนไม่เกิด  $\text{Ag}_2\text{O}$  อันเนื่องจาก  $\text{AgOH}$  จะตกตะกอนเมื่อ pH ของสารละลายมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 10 ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ภาพถ่ายการเกิดตะกอน เมื่อนำสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  มาผสมกับสารละลาย  $\text{NaOH}$  ที่มี pH แตกต่างกัน

จากผลการทดลองพบว่าสารละลาย  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  มีค่า pH เท่ากับ 9.50 ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไม่มีเฟสของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ปน ในขณะที่  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  เป็นเกลือที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วทำให้สารละลายมีสมบัติเป็นกรด (pH = 4.59) ดังสมการ



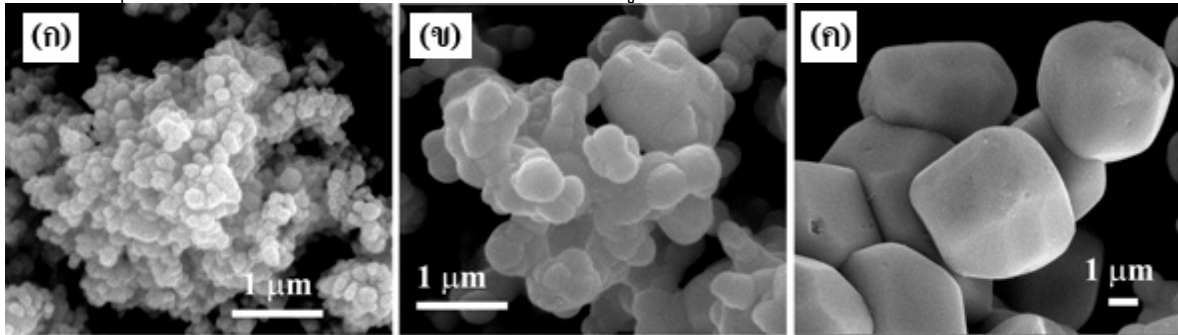
ดังนั้นเงื่อนไขดังกล่าวไม่ทำให้เกิด  $\text{AgOH}$  ในสารละลายและไม่ปรากฏเฟส  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 1 ผลของตัวตกตะกอนที่มีต่อแอสทิตซ์พารามิเตอร์ ขนาดผลึก ช่องว่างแถบพลังงานและพื้นที่ผิววิเคราะห์ด้วยโมเดล BET ของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

ตัวตกตะกอน	แอสทิตซ์พารามิเตอร์ $a$ (Å)	ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	6.0009 (2)	49.15	ไม่วิเคราะห์	8.08
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6.0132 (1)	54.14	2.42	4.02
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	6.0151 (4)	60.15	2.41	~ 0

การลดลงของขนาดผลึกสอดคล้องกับการลดลงของขนาดเซลล์หน่วยของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  โดยสังเกตได้จากการลดลงของแอสทิตซ์พารามิเตอร์  $a$  เมื่อเปลี่ยนตัวตกตะกอนจาก  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  เป็น  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ดังแสดงใน

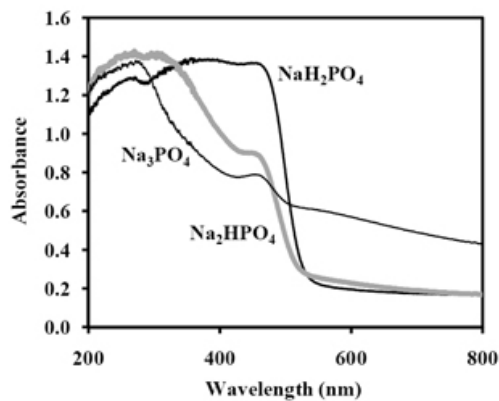
ตารางที่ 1 การลดลงของแอมิตทิกพารามิเตอร์  $\alpha$  และขนาดผลึกสอดคล้องกับขนาดของอนุภาค  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 3



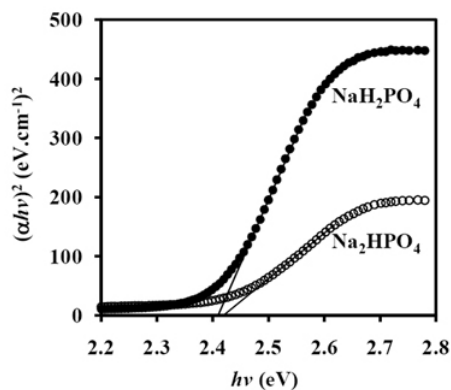
รูปที่ 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวตกตะกอน (ก)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (ข)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ (ค)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

## 2. สมบัติเชิงแสงของ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนทั้ง 3 ชนิด แสดงดังรูปที่ 4 จากรูปพบว่าพีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 467 nm เกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  สำหรับ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมจาก  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  มีแถบการดูดกลืนแสงเพิ่มเติมที่กว้างที่ความยาวคลื่นมากกว่า 500 nm เกิดจากการดูดกลืนแสงของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  (สีน้ำตาลดำ)



รูปที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมจาก  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

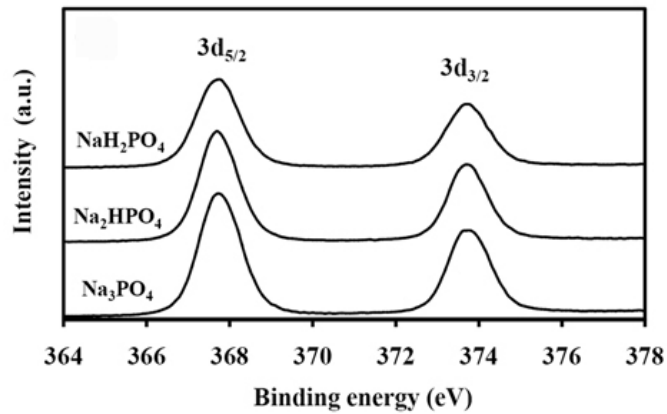


รูปที่ 5 กราฟแสดงการพลอตระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับ  $h\nu$  ของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอน  $NaH_2PO_4$  และ  $Na_2HPO_4$

ช่องว่างแถบพลังงานของ  $Ag_3PO_4$  สามารถคำนวณได้จาก Truc method แสดงดังรูปที่ 5 จากรูปพบว่าช่องว่างแถบพลังงานของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอน  $NaH_2PO_4$  และ  $Na_2HPO_4$  มีค่าเท่ากับ 2.41 และ 2.42 eV ตามลำดับ ค่าช่องว่างพลังงานที่คำนวณได้สอดคล้องกับขนาดอนุภาค เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของช่องว่างแถบพลังงาน ดังแสดงในตารางที่ 1

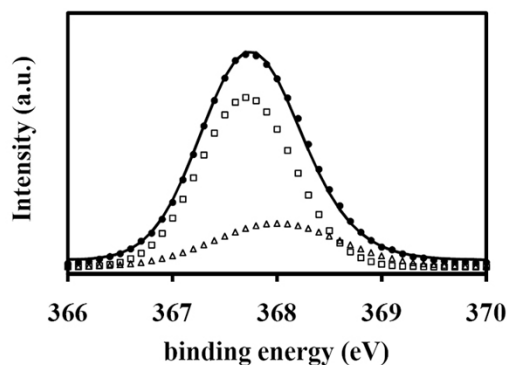
### 3. การศึกษาเลขออกซิเดชัน

การศึกษาเลขออกซิเดชันของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ศึกษาผ่านเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (x-ray photoelectron spectroscopy หรือ XPS) รูปที่ 6 แสดงสเปกตรัมการเกิดไอออไนซ์ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 3d ของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน โดย  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมได้ทั้งหมดแสดงพีกเฉพาะ 2 พีกที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 373.7 และ 368.7 eV ซึ่งตรงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนใน  $3d_{5/2}$  และ  $3d_{3/2}$  ของ Ag



รูปที่ 6 สเปกตรัมการเกิดไอออไนซ์ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล 3d ของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาจากความกว้างของพีก XPS พบว่าพีกของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_3PO_4$  มีค่ามากกว่าพีก XPS ของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_2HPO_4$  และ  $NaH_2PO_4$  เมื่อทำการดีคอนโวลูชันพีก XPS ดังกล่าวกับฟังก์ชันเกาส์เซียน พบว่าพีกดังกล่าวมีการซ้อนทับกันของพีก 2 พีก ดังแสดงในรูปที่ 7





รูปที่ 7 การดีคอนโวลูชัน (deconvolution) ของพีค  $3d_{5/2}$  ของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_3PO_4$

จากรูปที่ 7 พบว่าพีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 367.9 eV มีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ  $Ag\ 3d_{5/2}$  ของ  $Ag_2O$  ดังนั้นผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS สอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิค XRD ที่มี  $Ag_2O$  อยู่ใน  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_3PO_4$

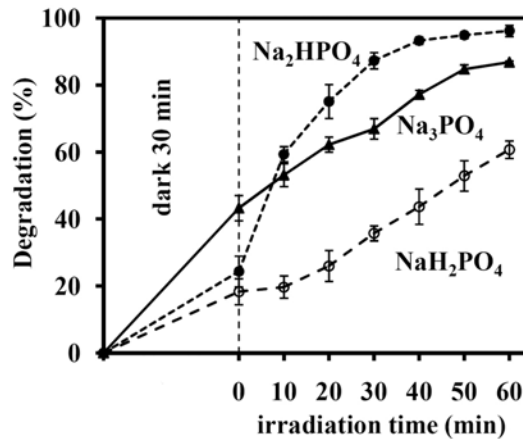
#### 4. การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม

##### 4.1. การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมของ $Ag_3PO_4$ ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

การทดสอบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ  $Ag_3PO_4$  ในงานวิจัยนี้ศึกษาผ่านปฏิกิริยาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู โดยมีเงื่อนไขของการทดลองคือปริมาณ  $Ag_3PO_4$  น้ำหนัก 0.15 g ในสารละลายเมทิลีนบลู เข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  M ภายใต้แสงจากหลอดฟลูออโรเรสเซนซ์ ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมอธิบาย ดังสมการ

$$\text{การสลายตัว (degradation, \%)} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

เมื่อ  $A_0$  และ  $A_t$  คือค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้นและเมื่อฉายแสงเป็นระยะเวลาใด ๆ โดยประสิทธิภาพการสลายสีย้อมด้วยแสงของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 8

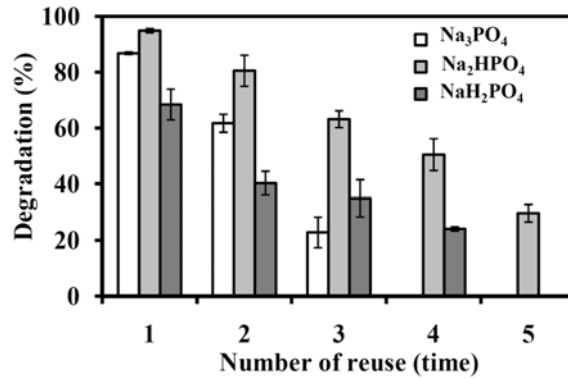


รูปที่ 8 ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

$Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_2HPO_4$  (H-1) มีประสิทธิภาพดีกว่า  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $NaH_2PO_4$  (H-2) เนื่องจาก  $Ag_3PO_4$  (H-1) มีพื้นที่ผิวที่มากกว่า  $Ag_3PO_4$  (H-2) ดังแสดงในตารางที่ 1 สำหรับ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมจาก  $Na_3PO_4$  (H-0) มีพื้นที่ผิวมากแต่เนื่องจากมีเฟสเจือปนเป็น  $Ag_2O$  อาจทำให้ประสิทธิภาพต่ำกว่า  $Ag_3PO_4$  (H-2)

##### 4.2. การศึกษาประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของ $Ag_3PO_4$ ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

อิทธิพลของจำนวนครั้งที่ใช้ซ้ำต่อประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ  $Ag_3PO_4$  ที่เตรียมด้วยตัวตกตะกอนชนิดต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 9

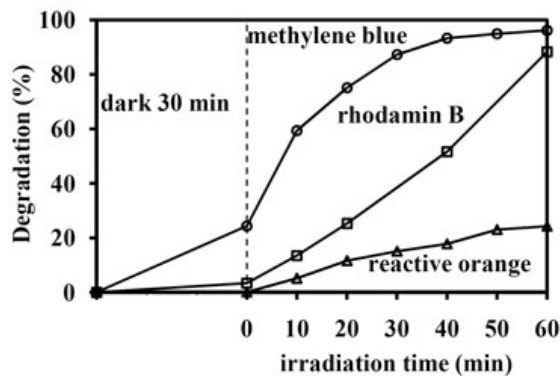


รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมด้วยตัวตกตะกอนชนิดต่าง ๆ

จากรูปที่ 9 พบว่า  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนชนิดต่าง ๆ มีประสิทธิภาพลดลงเมื่อจำนวนครั้งในการใช้ซ้ำมีค่าเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจะทำให้  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  บางส่วนสลายตัวเป็น  $\text{Ag}^0$  ทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีค่าลดลง แต่อย่างไรก็ตาม  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) มีประสิทธิภาพในการใช้ซ้ำดีที่สุดเมื่อเทียบกับ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) และ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2)

#### 4.3. การศึกษาประสิทธิภาพการฟอกจางสีย้อมชนิดต่าง ๆ

เนื่องจาก  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) มีประสิทธิภาพดีที่สุด ดังนั้นจึงนำตัวเร่งเชิงแสงดังกล่าวมาทดสอบกับสีย้อมโรดามีนบีและรีเอ็กทีฟออร์เรน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู โรดามีนบี และรีเอ็กทีฟออร์เรน ของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ที่เตรียมด้วยตัวตกตะกอน  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) มีความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูดีกว่าการสลายสีย้อมโรดามีนบี ดังแสดงในรูปที่ 10 เนื่องจากสีย้อมโรดามีนบี เป็นสารอินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่และความซับซ้อนของโครงสร้างมากกว่าสีย้อมเมทิลีนบลู ทำให้การสลายสีย้อมโรดามีนบี ต้องใช้เวลามากกว่าการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ดังนั้นประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูมีค่าสูงกว่าสีย้อมโรดามีนบี อย่างไรก็ตาม  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) ไม่สามารถสลายสีย้อมรีเอ็กทีฟออร์เรน ซึ่งเป็นสีย้อมประจุลบ เนื่องจาก  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) มีค่าประมาณ 6.65 ดังนั้นในสารละลายมีค่า pH ประมาณ 7 พื้นผิวของอนุภาค  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) แสดงประจุลบ ผลดังกล่าวก่อให้เกิดแรงผลักระหว่างสีย้อมรีเอ็กทีฟออร์เรนกับประจุลบบนพื้นผิวของ  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1)

## เอกสารอ้างอิง

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95: 69-96.

Hou W., Cronin S.B. 2012. A review of surface Plasmon resonance-enhanced photocatalysis, *Advanced Functional Materials*, 23: 1612-1619.

Janotti A., Van de Walle C.G., 2009. Fundamentals of Zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, 72: 126501 (29 pp)

Montazer M., Pakdel E. 2011. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12: 293-303.

Wang T., Wang H., Xu P., Zhao X., Liu Y., Chao S. 1998. The effect of properties of semiconductor oxide thin film on photocatalytic decomposition of dyeing waste water, *Thin Solid Films*, 334: 103-108.

Zhiguo Y., Jinhua Y., Naoki K., Tetsuya K., Shuxin O., Hilary S.W., Hui Y., Junyu C., Wenjun L., Zhaosheng L., Yun L., Ray L.W. 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation, *Nature Materials*, 9: 559-564.

## 7. ภาคผนวก

### 7.1 แนบสาเนาบทความที่ได้รับการตีพิมพ์แล้ว (Reprint)

ภาคผนวก 1

### 7.2 ผลการวิจัยส่วนที่ยังไม่ได้ตีพิมพ์หรือตีพิมพ์ไม่ได้ แต่อยู่ในวัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย ไม่มี

### 7.3 ข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยต่อไป

7.3.1 ควรศึกษาอิทธิพลของสารเจือชนิดต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งเชิงแสงของ  $Ag_3PO_4$  โดยเฉพาะการสลายสีย้อมประจุลบ

7.3.2 ควรมีการเติมสารบางประเภทที่สามารถให้โฮลแก่  $Ag_3PO_4$  ได้ เพื่อลดการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโฮลกับสีย้อม และป้องกันการสลายตัวของ  $Ag_3PO_4$

7.3.3 พิจารณานำ  $Ag_3PO_4$  ไปใช้คู่กับสารกึ่งตัวนำที่ดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต เพื่อให้สารกึ่งตัวนำดังกล่าวสามารถทำงานได้ดีภายใต้แสงในช่วงตามองเห็น

### 7.4 บทความวิจัยที่นำเสนอที่ประชุมวิชาการ (Proceeding) (ถ้ามี)

ไม่มี

# ภาคผนวก

# Effect of Phosphate Salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) on $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Morphology for Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light and Toxicity of the Degraded Dye Products

Pongsaton Amornpitoksuk,<sup>\*,†,§</sup> Khanitta Intarasuwan,<sup>†</sup> Sumetha Suwanboon,<sup>‡,§</sup> and Jonas Baltrusaitis<sup>⊥</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>‡</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>§</sup>Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>⊥</sup>PhotoCatalytic Synthesis Group, Faculty of Science and Technology, MESA+ Institute, University of Twente, Meander 229, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands

## **S** Supporting Information

**ABSTRACT:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  was synthesized by the precipitation method using three different types of phosphate salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) as a precipitating agent. Hydrolysis of each phosphate salt gave a specific pH that affected the purity and morphology of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . The  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  showed the best photocatalytic activity induced by visible light to degrade methylene blue dye. During the photocatalytic process,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  decomposed and produced metallic Ag, and this evidence was confirmed by the X-ray diffraction technique and X-ray photoelectron spectroscopy. The photocatalytic efficiency decreased with the number of recycles used. This  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalyst also degraded another cationic dye, rhodamine B, but did not degrade reactive orange, an anionic dye. The degraded products produced by the photocatalysis had lower toxicities than the untreated dyes using *Chlorella vulgaris* as a bioindicator.

## 1. INTRODUCTION

The wastewater containing dye wastes from the textile industry has many effects on humans, animals, and the ecosystem because many dyes are very toxic to aquatic life and the human body.<sup>1</sup> It can also inhibit the photosynthesis of submerged plants, as dyes are highly colored waste that can reduce the penetration of the light.<sup>2</sup> The treatment of this waste by an advanced oxidation process using photocatalysts is one of the most effective methods used because of its high efficiency, the possibilities for recycling, and the energy reduction (can use sunlight) and because it is environmentally friendly.<sup>3</sup> Although metal-oxide-based photocatalysts such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  have been widely used for the photocatalytic degradation of dyes, these photocatalysts have a wide energy band gap, so they effectively use only light in the UV region.<sup>4,5</sup> In sunlight, the UV rays are only a small portion compared to the visible light, so the development of visible-light-based photocatalysts has recently become a hot issue.<sup>6</sup>

In recent years, silver phosphate ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) is a new type of photocatalyst that is highly effective in visible light.<sup>7–11</sup> Yi et al.<sup>7</sup> reported that  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  has a direct band gap of about 2.43 eV that can absorb energy with a wavelength shorter than about 530 nm. The dominant active species in the photocatalytic degradation process using  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  as photocatalyst has been reported to produce photoinduced holes.<sup>8</sup>  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  can be synthesized by several methods but the precipitation or ion-exchange methods usually have been of interest because it is a simple method and a low-cost technique.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  is the most popular precipitating agent to form  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders;<sup>9,10</sup>

however, some different phosphate sources such as  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  have been reported for use.<sup>7,9</sup> However, the effect of different types of precipitating agents on the morphology of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  has not been reported. It appears that the type of precipitating agent can control the morphology of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and this, therefore, has an effect on its properties, including its photocatalytic activity.

In this work, we report the effect of phosphate salts ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) on the structure, morphology, and photocatalytic activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared through a precipitation method. As there have been no reports on the potential toxicity of dyes after photocatalytic degradation using  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  as photocatalyst, this treated solution was also used in a preliminary test to inhibit the growth of the *Chlorella vulgaris* used as a bioindicator.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

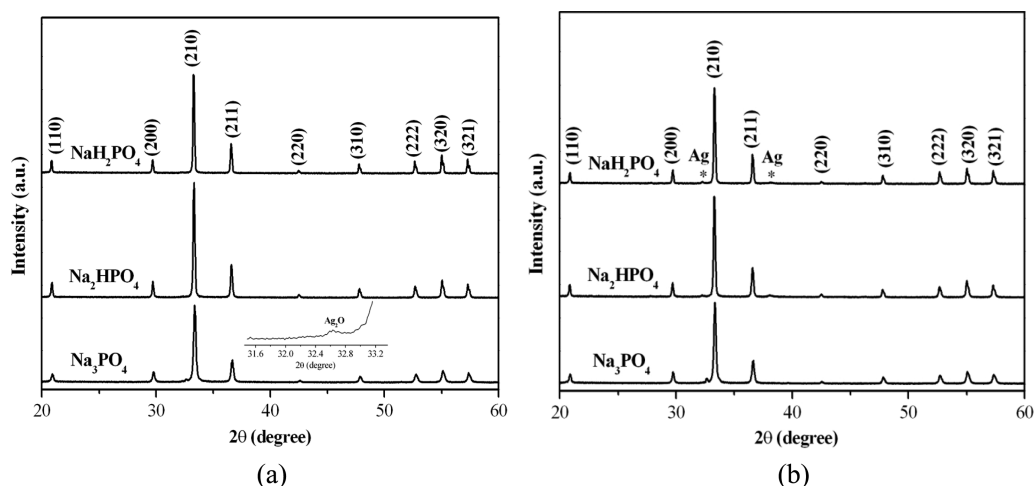
**2.1. Synthesis.** Silver phosphate ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) was prepared by the precipitation method. In a typical procedure, 0.005 mol of the phosphate salt ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) was dissolved in 100 mL of distilled water. This solution was added dropwise to a 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  solution prepared by dissolving 0.01 mol  $\text{AgNO}_3$  in 100 mL of distilled water. The yellow suspension was heated at 80 °C for 1 h under continuous

**Received:** June 10, 2013

**Revised:** October 10, 2013

**Accepted:** November 18, 2013

**Published:** November 18, 2013



**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from three different types of phosphate salts as a precipitating agent (a) before and (b) after photocatalysis.

stirred conditions and then filtered, rinsed with distilled water 3 times, dried overnight, and heated at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  have been labeled “ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0)”, “ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1)” and “ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2)”, respectively.

**2.2. Characterization.** The structural identification and morphology of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders were carried out using an X-ray diffractometer (XRD, X’Pert MPD, Philips) with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation at a wavelength of 0.15406 nm and a scanning electron microscope (SEM, QUANTA 400, FEI), respectively. The oxidation states of Ag in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (Quantera SXM, Physical Electronics) using Al  $\text{K}\alpha$  monochromatic radiation at 1486.6 eV. All binding energies were also calibrated to the C 1s peak at 284.8 eV.

**2.3. Photocatalytic Study.** The photocatalytic activity of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders was investigated by decolorization of methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), and reactive orange (RO) used as the dry stuff pollutant under a TL-D/35 fluorescent tube (18W, Philips) that were claimed to have no UV emission from the data sheet. In this work, 0.15 g of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powder was added to a  $1 \times 10^{-5}$  M dye aqueous solution and first stirred in dark conditions to study the sorption–desorption equilibrium phenomena. After that, this suspension was irradiated under 3 parallel fluorescent tubes and 3 mL of dye solution was sampled after each 10 min of irradiation. The remaining dye concentration after the required irradiation was determined by the absorption techniques using a UV–vis spectrophotometer (Lambda 25, Perkin-Elmer).

**2.4. Toxicity Test.** The ecotoxicity tests were carried out using the freshwater unicellular green algae *Chlorella vulgaris*. The stock of *Chlorella vulgaris* was cultured in a nutrient medium described by Athibai.<sup>12</sup> All nutrient media and equipment were sterilized to ensure that there were no contaminating microorganisms. The 100 mL of stock algal cells were propagated in a 500 mL glass bottle containing 300 mL of liquid nutrient medium and kept at  $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  under cool white fluorescent lighting (18 W) with a 12 h light and 12 h dark light photoperiod. Agitation was performed by bubbling with filtered air.

The inoculum of *Chlorella vulgaris* provided a concentration of around  $2 \times 10^6$  cell/mL in each flask that contained 4 mL of MB or RhB solution before and after the photocatalytic

process. Inoculated nutrient medium (0.5 mL) was added into each flask and then incubated at  $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  while being continuously shaken (100 rpm). Illumination was provided by white fluorescent light (18 W) following a day/night period of 12 h/12 h for 72 h. To evaluate the cell density, 100  $\mu\text{L}$  of the testing solution containing the *Chlorella vulgaris* was pipetted into formaldehyde to stop cell division and 10  $\mu\text{L}$  of the resulting solution was pipetted onto a hemacytometer slide, and the number of cells was evaluated using an optical microscope. The data represent the mean  $\pm$  standard deviation of triplicate measurements from each treatment.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Structure and Morphology.** The X-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared with three different types of phosphate salts, as precipitating agents, are shown in Figure 1a, and their lattice parameters,  $a$ , resolved by Rietveld method are also presented in Table 1. The  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

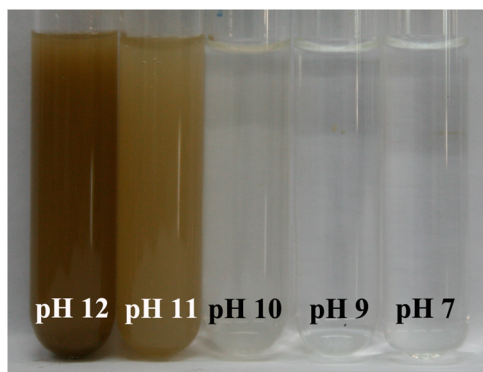
**Table 1.** pH Values of the Precipitating Agent and the Lattice Parameters, Crystallite Sizes, Band Gaps, and BET Surface Areas of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Powders Prepared from Three Different Types of Phosphate Salts

precipitating agent	initial pH	lattice parameter, $a$ (Å)	crystallite size (nm)	band gap (eV)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	12.10	6.0009(2)	49.15		8.08
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	9.50	6.0132(1)	54.14	2.42	4.02
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	4.94	6.0151(4)	60.15	2.41	0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Approaches zero.

(H-2) are clearly crystallized in the cubic structure as all diffraction peaks of these samples are well matched with JCPDS card number 06-0505. In contrast, the XRD pattern of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) showed a mixed phase between  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$  (JCPDS card number 41-1104) as shown in Figure 1a. This evidence does not agree with the results reported by Wang et al.<sup>9</sup> This could be due to a higher amount of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  being used in this work compared with that used by Wang et al.,<sup>9</sup> and this would affect the pH of the solution. From the basic chemistry,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  is a basic salt that can dissolve in water and produces  $\text{OH}^-$  species. In this work, the pH of this solution is

equal to 12.10, at which point  $\text{Ag}^+$  can react with  $\text{OH}^-$  to form  $\text{AgOH}$  and then decompose spontaneously to  $\text{Ag}_2\text{O}$  before heating. This resulted in a change of the suspension's color from yellow to brown. Both the  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  are basic salts that produce the  $\text{OH}^-$  after hydrolysis, but there is no sign of the  $\text{Ag}_2\text{O}$  phase in the XRD pattern of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . This result comes from the effect of the pH on the formation of  $\text{Ag}_2\text{O}$ , and this hypothesis was subjected to a preliminary test by the addition of  $\text{Ag}^+$  to alkaline solutions at various pH values. The brown precipitants (Figure 2) were clearly observed at a  $\text{pH} > 10$ ; however, a very slight



**Figure 2.** Photograph of the results from the mixing between  $\text{Ag}^+$  in  $\text{OH}^-$  solution at different pHs and D.I. water.

brown solid was observed at pH 10 (difficult to see). The starting solutions of 0.01 mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (basic salt) and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (acidic salt) in 100 mL of distilled water have pH values equal to 9.50 and 4.94, respectively. For the  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , the pH of its solution was less than 10, and this is one reason why the  $\text{Ag}_2\text{O}$  phase did not appear in the XRD pattern. On the other hand,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  is an acidic salt that does not produce any  $\text{OH}^-$  species, so the  $\text{Ag}_2\text{O}$  cannot be detected in the XRD pattern. Although  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  are the basic salts that generate  $\text{OH}^-$  species, the major product from reactions between  $\text{Ag}^+$  and their basic salts is  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (not  $\text{AgOH}$ ) because the  $K_{\text{sp}}$  of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $1.8 \times 10^{-18}$ ) is less than the  $K_{\text{sp}}$  of  $\text{AgOH}$  ( $2 \times 10^{-8}$ ).

Figure 1b shows the XRD patterns of all  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from the three different types of precipitating agents after photocatalysis. All the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  compounds clearly show an additional peak at  $2\theta = 37.6^\circ$ , which usually has been reported to be a diffraction peak of metallic silver (JCPDS card number 04-0738),<sup>8,9</sup> and the color of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  after photocatalysis changed to yellow-black. This comes from the reaction between the holes at the valence band of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and

the dyes; thus,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  can decompose to  $\text{Ag}(0)$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ , as previously established.<sup>8,9</sup>

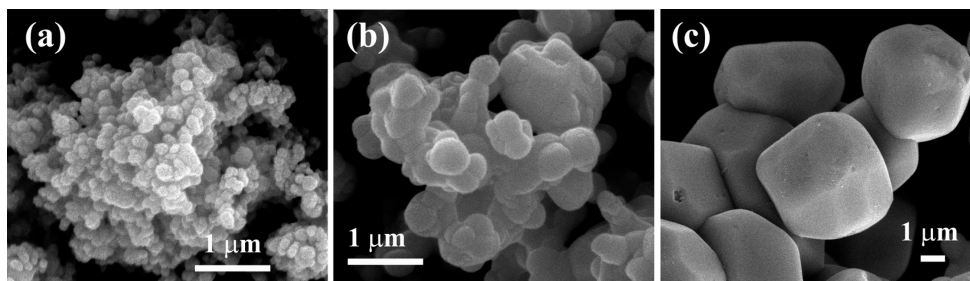
The morphologies of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared with the different types of precipitating agents are shown in Figure 3. The particle size relates to their crystallite size calculated by the Scherrer equation (Table 1). The surface areas of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared using  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  as precipitating agents are 8.08, 4.02, and 0  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively.

From an ionic reaction, the  $\text{Ag}^+$  ion reacts with  $\text{PO}_4^{3-}$  ion to form  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ . When anisotropic growth is considered, the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  shows a rhombic dodecahedral morphology as the growth rate of the different crystallographic planes are in the order of  $V_{\{110\}} > V_{\{100\}} > V_{\{111\}}$ .<sup>13</sup> In  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , the  $\text{Ag}_2\text{O}$ , as an impurity, acts like an obstacle that inhibits the grain growth, and this phenomenon is known as Zener pinning.<sup>14</sup> The limiting grain diameter ( $D$ ) is generally a function of the mean radius ( $r$ ) and the volume fraction ( $F_v$ ) of the pinning particles as follows:<sup>14</sup>

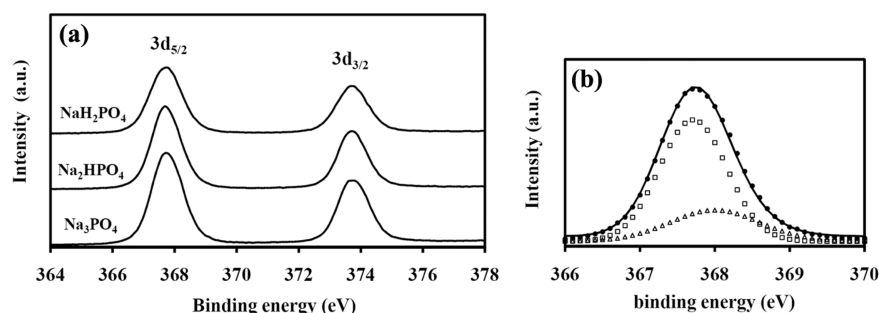
$$D = (4\alpha r)/(3F_v) \quad (1)$$

where  $\alpha$  is a geometrical constant. The presence of  $\text{Ag}_2\text{O}$  provides a secondary phase that could retard the particle growth; therefore, the particle size of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  is the smallest. The pinning particles should surround the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nuclei during the growth process, and this produces a small spherical-like shape. For  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , although  $\text{Ag}_2\text{O}$  is not detectable in this system, the  $\text{OH}^-$  generated from the hydrolysis of  $\text{HPO}_4^-$  could interact with  $\text{Ag}^+$  to form  $\text{AgOH}$ , and it is possible that very small amounts of  $\text{AgOH}$  would decompose to  $\text{Ag}_2\text{O}$ . This will produce a small Zener drag, so the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  is then an irregular shape. According to eq 1, the particle sizes of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  are bigger than those prepared from  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Another possible way should come from the competition between the  $\text{OH}^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  that reacts with  $\text{Ag}$  on the surface of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nuclei during the growth process. In the  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution, there is neither  $\text{OH}^-$  nor  $\text{Ag}_2\text{O}$  species in the system, so the growth of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  is anisotropic growth and produces the biggest particles in a rhombic dodecahedral-like shape.

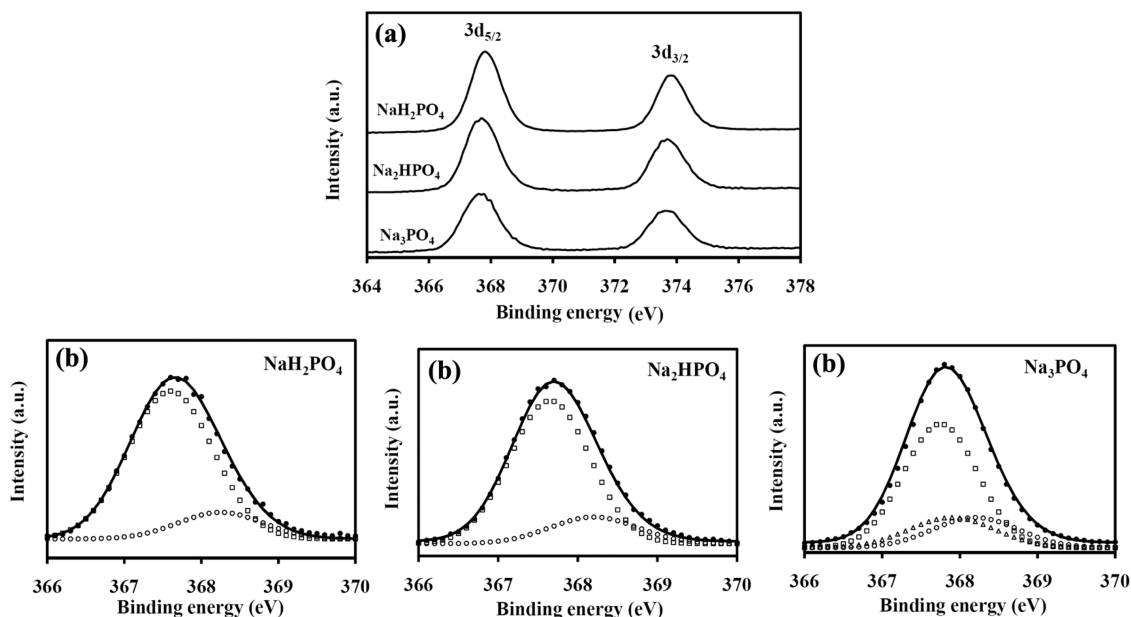
**3.2. Oxidation State.** The oxidation states of all prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  before and after photocatalysis were investigated by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. As presented in Figure 4a, the Ag 3d spectra of as-prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders are composed of two characteristic peaks around 373.7 and 367.7 eV. These can be attributed to the Ag 3d<sub>3/2</sub> and Ag 3d<sub>5/2</sub> binding energies, respectively.<sup>15,16</sup> As the peak width at half-maximum intensity of Ag 3d<sub>5/2</sub> of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) is more than those values of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2) and its XRD pattern shows the secondary phase as shown in Figure 1a, this peak is therefore fitted by the nonlinear



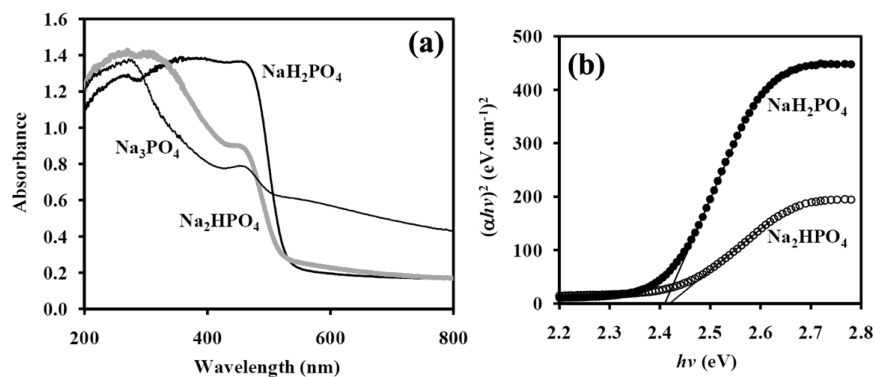
**Figure 3.** Scanning electron microscope images of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from (a)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , (b)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , and (c)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .



**Figure 4.** X-ray spectroscopy spectra of (a) Ag 3d for as-prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders using three different types of precipitating agents and (b) the deconvolution for Ag  $3d_{5/2}$  peak for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 5.** X-ray spectroscopy spectra of (a) Ag 3d for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders using three different types of precipitating agents after photocatalysis and (b) the deconvolution for their Ag  $3d_{5/2}$  peaks.



**Figure 6.** Absorption spectra (a) and a plot of  $(ah\nu)^2$  vs.  $h\nu$  (b) of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from three different types of precipitating agents.

least-squares fit program using a Gaussian function. From deconvolution, as shown in Figure 4b, an additional peak at 367.9 eV was assigned to the binding energy of Ag  $3d_{5/2}$  of  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,<sup>17</sup> and this was in agreement with the XRD result. After photocatalysis, all  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powders show the spectra of Ag 3d, as presented in Figure 5. Compared to the as-prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (before photocatalysis) (Figure 4), the additional binding energy at 368.2 eV is attributed to metallic Ag (Figure 5b). This

comes from the decomposition of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  during photocatalysis, as mentioned in section 3.1.

**3.3. Optical Properties.** The UV–vis spectra of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared with three different types of precipitating agents are presented in Figure 6a. The shoulder around 467 nm for all samples indicated the electron transition from a valence band to a conduction band, whereas the broad band higher than 500 nm comes from the absorption of  $\text{Ag}_2\text{O}$  (brown-black color).

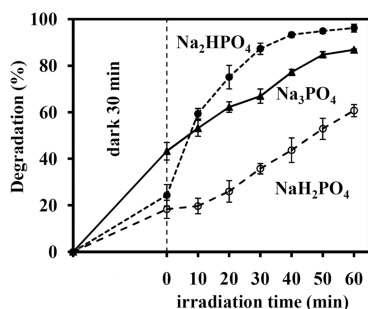


The band gap energy of a semiconductor including  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  is usually calculated by the following equation:<sup>18</sup>

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

where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $h$  is the Planck constant,  $\nu$  is the light frequency,  $E_g$  is the band gap energy, and  $A$  is a constant. When it was made into an extrapolation form of the linear part of a plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ , the  $h\nu$  axis intercept was the direct band gap value. Their values for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2) and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) were equal to 2.41 and 2.42, respectively, (Figure 6b). From the relationship between the band gap energy and particle size (Table 1), it is generally observed that the reduction in particle size leads to an increase of the band gap energy. However, the direct band gap for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) was not estimated because of the overlap of the absorption spectra between  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

**3.4. Photocatalytic Study.** Figure 7 shows the variations of the photocatalytic degradation of MB as a function of

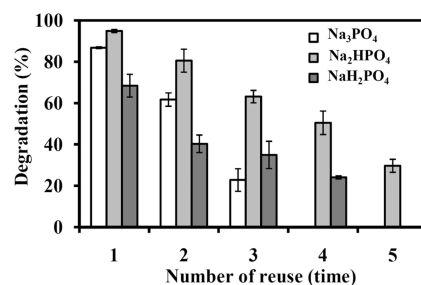


**Figure 7.** Photocatalytic degradation of MB by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from three different types of precipitating agents under visible light irradiation and in the dark condition.

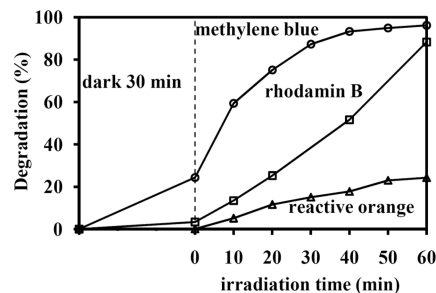
irradiation times. The adsorption in the dark condition can clearly decrease the MB concentration, but this is negligible compared to its reduction by a photocatalytic process. The adsorption ability corresponded to both their particle size and their surface area (see section 3.1.) After irradiation, the photocatalytic decolorization efficiencies increased in the order:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) >  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) >  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2) (Figure 7). The  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2) crystallized in large particle sizes, which has a low surface area, so its photocatalytic activity is very low. Although  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) has the most surface area compared to those of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , the coexistence of the secondary phase as  $\text{Ag}_2\text{O}$  could also reduce its active surface area, and this then leads to a decrease of its photocatalytic activity.

The recycling experiments of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared with the three different types of precipitating agents after photocatalysis for 1 h are presented in Figure 8. The efficiencies of all  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  decreased with the number of uses because of an increment to the Ag phase during photocatalysis.<sup>9</sup> For comparison with all samples,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) showed a good recycling ability, as seen in Figure 8. For the first use, the photocatalytic decolorization of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0) was better than the activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2). Although their efficiencies decreased continuously with the recycling number, in the third recycle, the photocatalytic activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-2) was better than that of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-0).

Not only methylene blue (MB) but also other dyes such as rhodamin B (RhB, as a cationic dye) and reactive orange (RO, as an anionic dye) were also selected to study the photocatalytic activity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1). Figure 9 shows the



**Figure 8.** Dependence of the photocatalytic degradation of MB by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from three different types of precipitating agents after 1 h of irradiation with the number of reuses.



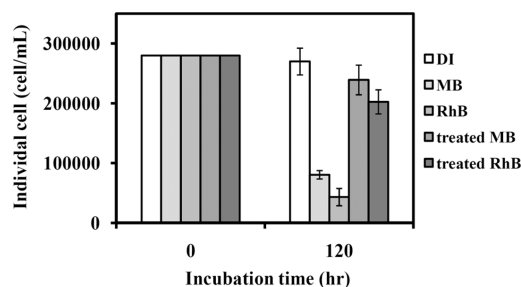
**Figure 9.** Photocatalytic efficiencies of different dyes by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  using irradiation with visible light and in the dark condition.

photocatalytic efficiency of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) for degrading the three dyes. For the cationic dye,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) can degrade MB better than RhB because it probably comes from the large and more complicated structures of the RhB dye. For the RO used as an anionic dye, it showed only a small reduction of the RO concentration over 1 h of irradiation, and this evidence could also apply to other anionic dyes such as methyl orange.<sup>8</sup> This evidence can be explained by the interaction between the charge on the surface of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and the charge of dye molecules. The pH on the point of zero change (pHpzc) of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) was investigated by a pH drift method and its determination followed the same procedure as that reported by Wibowo et al.<sup>19</sup> The results as presented in Supporting Information Figure S1, show a pHpzc  $\sim 6.65$ . Therefore, the surface of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  has a negative charge in neutral solution, and this repulses the anionic dyes. This could be confirmed by the adsorption of dyes in the dark. Returning to Figure 9, the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) can clearly adsorb cationic dyes better than reactive orange (including methyl orange but the data is not shown). In RO, the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) after irradiation still has a yellow color, whereas the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) changes to a yellow-black color after photocatalysis in the MB and RhB solutions.

For the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , several research groups<sup>7-11</sup> have reported that both  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{O}_2^-$  species are not the main reactive species in this photocatalytic process, but the reactivity comes from the interaction between the photoinduced holes with the pollutant molecules. The direct hole oxidation can degrade not only dye molecules but also phenolic compounds such as bisphenol A, as presented in Supporting Information Figure S2, and that is in agreement with the results reported by Katsumata et al.<sup>20</sup>

**3.5. Toxicity of the Treated Dye Solution.** A preliminary toxicity test of the treated dye solution was studied using the inhibition of growth of *Chlorella vulgaris* as an ecological indicator. Although there are many ecological indicators, such

as fish, crustacean, bacteria, algae, and so on, a green algae such as *Chlorella sp.*, are often more sensitive to contaminants or chemicals than the others in the same aquatic environments.<sup>21</sup> Because  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  does not degrade RO well, the toxicity to *C. vulgaris* cells was investigated only in the solution of the MB and RhB after 100 min of irradiation. Figure 10 shows the



**Figure 10.** Individual cells of *Chlorella vulgaris* in a  $1 \times 10^{-5}$  M MB and RhB solutions before and after photocatalysis.

density of individual cells (cell/mL) for *C. vulgaris* in  $1 \times 10^{-5}$  M MB and RhB solutions before and after photocatalysis. For MB and RhB, the number of individual cells in the dyes solutions treated with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (H-1) were higher than those in the initial dye solutions. We can assume 2 possible scenarios: (1) the degraded products from photocatalysis have low toxicity to *Chlorella vulgaris* cells or (2) if the degraded products were toxic, the concentration of these species was too low to effectively inhibit the growth of *C. vulgaris*.

#### 4. CONCLUSIONS

The type of phosphate salt used as a precipitating agent can affect the purity, morphology, particle size, and photocatalytic activity of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powder. Using  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}^+$  can react with  $\text{OH}^-$  to form  $\text{Ag}_2\text{O}$  that is coprecipitated with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . When the precipitating agents are  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , the products showed only the pure phase of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  because the pH of the solution was less than 10.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  showed better photocatalytic efficiency compared to those prepared from  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . This photocatalyst can degrade methylene blue and rhodamine B but did not effectively degrade reactive orange as a model for an anionic dye because of the repulsive force between the negative charges on the surface of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and dye. The treated methylene blue and rhodamine B solutions have low toxicity against *Chlorella vulgaris* cells compared with that of the untreated dyes.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### 📄 Supporting Information

Determination of the point of zero change using a pH drift method; the changes of the absorption spectra of bisphenol A over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  at different irradiation times. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*P. Amornpitoksuk. E-mail: ampongsa@yahoo.com. Phone: 00 66 74288438. Fax: 00 66 74558841.

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by Prince of Songkla University under contact number SCIS60329S. The author acknowledges the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Office of the Higher Education Commission, Ministry of Education. We would also like to thank Dr. Brian Hodgson for assistance with the English.

#### ■ REFERENCES

- (1) Chen, K. C.; Wua, J. Y.; Huang, C. C.; Liang, Y. M.; Hwang, S. C. J. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *J. Biotechnol.* **2003**, *101*, 241–252.
- (2) Solís, M.; Solís, A.; Perez, H. I.; Manjarrez, N.; Flores, M. Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.* **2012**, *47*, 1723–1748.
- (3) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. Heterogeneous photocatalysis: Fromwater photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2664–2672.
- (4) Paz, Y. Application of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 448–460.
- (5) Liqiang, J.; Xiaojun, S.; Jing, S.; Weimin, C.; Zili, X.; Yaoguo, D.; Honggang, F. Review of surface photovoltage spectra of nanosized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 133–151.
- (6) Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* **2009**, *147*, 1–59.
- (7) Yi, Z.; Ye, J.; Kikugawa, N.; Kako, T.; Ouyang, S.; Stuart-Willams, H.; Yang, H.; Cao, J.; Luo, W.; Li, Z.; Liu, Y.; Withers, R. L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible light irradiation. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 559–564.
- (8) Gem, M.; Zhum, N.; Zho, Y.; Li, J.; Liu, L. Sunlight-assisted degradation of dye pollutant in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  suspension. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 5167–5173.
- (9) Wang, H.; Bai, Y.; Yang, J.; Lang, X.; Li, J.; Guo, L. A Facile way to rejuvenate  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  as a recyclable highly efficient photocatalyst. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 5524–5529.
- (10) Khan, A.; Qamart, M.; Muneer, M. Synthesis of highly active visible-light-driven colloidal silver orthophosphate. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *519–520*, 54–58.
- (11) Vu, T. A.; Dao, C. D.; Hoang, T. T. T.; Nguyen, K. T.; Le, G. H.; Dang, P. T.; Tran, H. T. K.; Nguyen, T. V. Highly photocatalytic activity of novel nano-sized  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  for Rhodamine B degradation under visible light irradiation. *Mater. Lett.* **2013**, *92*, 57–60.
- (12) Athibai, S. Species diversity and distribution of the family Brachionidae (Rotifers) in Thailand. *Ph.D. Thesis*, Khon Kaen University, 2008.
- (13) Bate, P. The effect of deformation on grain growth in zener pinning systems. *Acta Mater.* **2001**, *49*, 1453–1461.
- (14) Bi, Y.; Ouyang, S.; Cao, J.; Ye, J. Facial synthesis of rhombic dodecahedral  $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10071–10075.
- (15) Teng, W.; Li, X.; Zhao, Q.; Zhao, J.; Zhang, D. In situ capture of active species and oxidation mechanism of RhB and MB dyes over sunlight-driven  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  plasmonic nanocatalyst. *Appl. Catal., B* **2012**, *125*, 538–545.
- (16) Liu, Y.; Fang, L.; Lu, H.; Li, Y.; Hu, C.; Yu, H. One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . *Appl. Catal., B* **2012**, *115–116*, 245–252.
- (17) Waterhouse, G. I. N.; Bowmaker, G. A.; Metson, J. B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *183*, 191–204.
- (18) Yu, J.; Li, C.; Liu, S. Effect of PSS on morphology and optical properties of  $\text{ZnO}$ . *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 433–438.
- (19) Wibowo, N.; Setiyadhi, L.; Wibowo, D.; Setiawan, J.; Ismadji, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto

activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 237–42.

(20) Katsumata, H.; Taniguchi, M.; Kaneco, S.; Suzuki, T. Photocatalytic degradation of bisphenol A by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  under visible light. *Catal. Comm.* **2013**, *34*, 30–34.

(21) Wong, S. L. Algal assay approaches to pollution studied in aquatic system. In *Pollution and Biomonitoring*; Rana, B. C., Ed.; Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd.: New Delhi, 1995; pp 26–51.

#### ■ NOTE ADDED AFTER ASAP PUBLICATION

This paper was published ASAP on November 22, 2013, with an error in Figure 1b. The figure was corrected and the paper was reposted on November 26, 2013.