การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมสารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

Synthesis and Characterization of Silver Compound-Bismuth Molybdate Composites Photocatalyst and Their Photocatalytic Properties

สิทธิกร จรจะนะ

Sittikorn Jonjana

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science Materials Science
Prince of Songkla University
2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสม สารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

Synthesis and Characterization of Silver Compound-Bismuth Molybdate Composites Photocatalyst and Their Photocatalytic Properties

สิทธิกร จรจะนะ

Sittikorn Jonjana

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science Materials Science
Prince of Songkla University
2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมสารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ผู้เขียน นายสิทธิกร จรจะนะ

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภู่เรืองรัตน์)

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ

(ดร.หนึ่งฤทัย เอกธรรมทัศน์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภู่เรืองรัตน์)

.....กรรมการ

(ดร.โกวิท เลิศวิทยานนท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภู่เรืองรัตน์)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....
(นายสิทธิกร จรจะนะ)
นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายสิทธิกร จรจะนะ)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมสารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

ผู้เขียน นายสิทธิกร จรจะนะ

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

วัสดุผสมต่างชนิดระหว่าง AgX (X= Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) กับ บิสมัทโมลิบเดตสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนอนุภาคของสารประกอบ AgX (X= Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) ปกคลุมบนผิวของบิสมัทโมลิบเดต สารตัวอย่างถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องกราด เทคนิคสเปกโตรสโคปีกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน และเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีพบว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกและเห็นได้ว่าอนุภาคสารประกอบซิลเวอร์ปกคลุมบนผิวของบิสมัทโมลิบเดต กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทดสอบการสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) ภายใต้แสงที่มองเห็นได้พบว่าสารตัวอย่างมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมดีกว่าบิสมัทโมลิบเดตและมีความเสถียรสูง

Thesis Title	Synthesis and Characterization of Silver Compound-Bismuth Molybdate Composites Photocatalyst and Their Photocatalytic Properties
Author	Mr. Sittikorn Jonjana
Major Program	Material Science
Academic Year	2015

Abstract

The heterogeneous composite AgX (X= Br^-, Cl^-, I^-) and Ag_3Y (Y = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}) with Bi_2MoO_6 were synthesized *via* a direct deposited silver compound nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanoplates. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscope (TEM) and *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS). It found that silver compound nanoparticles were attached on Bi_2MoO_6 nanoplates. The photocatalytic activity was evaluated by the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) solution. The heterogeneous composite showed a higher and stability photocatalytic removal efficiency of RhB.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ก็ด้วยความอนุเคราะห์และน้ำใจจากบุคลากรหลายท่าน ผู้จัดทำงานวิจัยขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของทุกท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอบพระคุณ ผศ.ดร. อนุกร ภู่เรืองรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยซึ่งให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ อย่างด้วยความเอาใจใส่ และเมตตาผู้จัดทำงานวิจัย จนกระทั่งงานวิจัยนี้บรรลุผลสำเร็จเป็นอย่างดี และได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบงานวิจัยนี้

ขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรทุกท่านในหลักสูตรวัสดุศาสตร์และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือ ทำให้การทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ท้ายสุดของกราบขอบพระคุณบุพการีผู้ให้ทุกสิ่งทุกอย่างกับผู้ทำงานวิจัย และคณาจารย์ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชา ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จได้ ขอคุณความดีและกุศลที่พึงบังเกิดมีจากงานวิจัยเล่มนี้บังเกิดแก่ท่านทั้งหลายนี้

สิทธิกร จรจะนะ

คำนำ

งานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสมสารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุผสมต่างชนิดกันและศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง รวมทั้งศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางแสง นอกจากนี้ยังมีเนื้อหาของทฤษฎีในส่วนที่เกี่ยวข้องที่จะทำให้เกิดความเข้าใจในการทดลองมากยิ่งขึ้น

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อให้ผู้วิจัยและผู้สนใจใจงานวิจัยเล่มนี้ สามารถใช้ความรู้และการทดลองที่เรียนมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัย ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยเล่มนี้จะเป็นประโยชน์กับผู้สนใจศึกษาเรื่องนี้เป็นอย่างดี

สิทธิกร จรจะนะ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(5)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
คำนำ	(8)
สารบัญ	(9)
สารบัญภาพ	(10)
สารบัญตาราง	(13)
บทนำ	1
ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
ทฤษฎีและหลักการ	4
กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	4
ตัวเร่งปฏิกิริยา	4
กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส	5
วัสดุผสมต่างชนิด	7
การเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1	8
ถังปฏิกิริยา	9
ทบทวนวรรณกรรม	10
วัตถุประสงค์	12
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	
ผลการทดลองที่ 1	13
ผลการทดลองที่ 2	25
ผลการทดลองที่ 3	35
ผลการทดลองที่ 4	45
ผลการทดลองที่ 5	55
สรุปผลการทดลอง	65
บรรณานุกรม	66
ภาคผนวก	71
ประวัติผู้เขียน	89

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 1 ตำแหน่งของศักย์รีดักชันของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของ TiO_2 1
รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ 5
รูปที่ 3 กลไกเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุผสมต่างชนิด 7
รูปที่ 4 ลักษณะพื้นฐานของถังปฏิกิริยาทางทฤษฎีแต่ละรูปแบบ 9
รูปที่ 5 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ 14
รูปที่ 6 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (c) 2.5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (d) 5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และ (e) 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า 15
รูปที่ 7 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (b) Ag (c) Cl (d) Bi (e) Mo และ (f) O 15
รูปที่ 8 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และ (d-f) 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ 16
รูปที่ 9 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (a) Ag 3d (b) Cl 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s 17
รูปที่ 10 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ 18
รูปที่ 11 โครงสร้างของ (a) Rhodamine B (RhB) (b) *N*,*N*,*N*′-triethyl rhodamine (c) *N*,*N*′-diethyl rhodamine (d) Rhodamine 19
รูปที่ 12 ปฏิกิริยาการสลายของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง 19
รูปที่ 13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 22
รูปที่ 14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ $AgCl/Bi_2MoO_6$ 23
รูปที่ 15 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ 26

สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 16 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (c) 2.5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (d) 5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ และ (e) 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า 27

รูปที่ 17 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ และภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (b) Ag (c) Br (d) Bi (e) Mo และ (f) O 27

รูปที่ 18 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ และ (d-f) 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ 28

รูปที่ 19 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (a) Ag 3d (b) Br 3d (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s 29

รูปที่ 20 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ 30

รูปที่ 21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ $AgBr/Bi_2MoO_6$ 33

รูปที่ 22 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 36

รูปที่ 23 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% AgI/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% AgI/Bi_2MoO_6 (d) 5% AgI/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% AgI/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า 37

รูปที่ 24 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% AgI/Bi_2MoO_6 และภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) I (d) Bi (e) Mo และ (f) O 37

รูปที่ 25 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% AgI/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% AgI/Bi_2MoO_6 38

รูปที่ 26 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) I 3d (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s 39

สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 27 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 39

รูปที่ 28 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ AgI/Bi_2MoO_6 43

รูปที่ 29 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 46

รูปที่ 30 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (d) 5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า 47

รูปที่ 31 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และ ภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) P (d) Bi (e) Mo และ (f) O 47

รูปที่ 32 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 48

รูปที่ 33 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) P 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s 49

รูปที่ 34 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 50

รูปที่ 35 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 53

รูปที่ 36 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 56

สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 37 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (d) 5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า 57

รูปที่ 38 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และ ภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) V (d) Bi (e) Mo และ (f) O 57

รูปที่ 39 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 58

รูปที่ 40 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) V 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s 59

รูปที่ 41 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 60

รูปที่ 42 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 63

สารบัญตาราง

หน้า

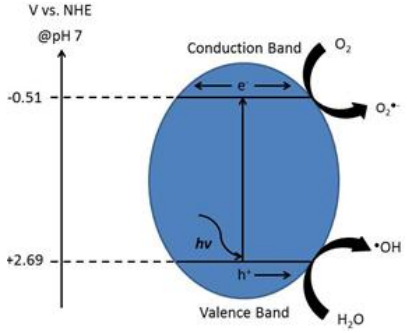
ตารางที่ 1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง Bi_2MoO_6 2
ตารางที่ 2 ค่าศักย์ไฟฟ้าของเรดิคอลต่าง ๆ 7
ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1
R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ 21
ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1
R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ 32
ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1
R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 42
ตารางที่ 6 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1
R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 52
ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1
R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 62
ตารางที่ 8 แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB และอัตราการเกิดปฏิกิริยา 65

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอด้วยกระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางชีวภาพ กระบวนการทางฟิสิกส์และกระบวนการทางเคมีมีประสิทธิภาพไม่สูงมาก เนื่องจากไม่สามารถทำลายโมเลกุลของสีย้อมได้ อีกทั้งต้องทำการบำบัดสารเคมีที่เติมก่อนปล่อยน้ำทิ้งดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาและศึกษาการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมสิ่งทอโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมทำให้สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์จนกลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide, CO_2)

ในช่วงเวลาที่ผ่านมางานวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการพัฒนาหรือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2)[1], แคดเมียมซัลไฟด์ (cadmium sulfide, CdS)[2] และซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO)[3] เป็นต้น เพื่อนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับกำจัดสารมลพิษต่าง ๆ หรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม จากรูปที่ 1 TiO_2 มีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV[4] ซึ่งเป็นที่นิยมพัฒนาในการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลตเพราะเมื่อได้รับพลังงานแสง อิเล็กตรอน (electron) จากวาเลนซ์แบนด์ (valence band) ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ (conduction band) โดยจะเหลือช่องว่างที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกไปแล้ว เรียกว่า โฮล (hole) ในวาเลนซ์แบนด์ โดยอิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำเกิดเป็นอนุมูลอิสระขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม TiO_2 ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานคือ ไม่สามารถใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากเท่าที่ควรเนื่องจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (e^--h^+ recombination) อย่างรวดเร็วซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพลดลงและมีค่าช่องว่างพลังงานกว้างสามารถใช้งานได้ในช่วงแสงอัลตราไวโอเลตซึ่งมีอยู่ 4% จากแสงอาทิตย์ แต่แสงที่มองเห็นได้มีถึง 46% จากแสงอาทิตย์จึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงแสงที่มองเห็นได้แทน



รูปที่ 1 ตำแหน่งของศักย์รีดักชันของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของ TiO_2 (ทำซ้ำ[4])

มีงานวิจัยอีกมากมายที่ใช้โลหะออกไซด์อื่น ๆ เพื่อนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ เช่น บิสมัททังสเตท (bismuth tungstate, Bi_2WO_6) และบิสมัทโมลิบเดต (bismuth molybdate, Bi_2MoO_6) เป็นต้น ปัจจุบัน Bi_2MoO_6 ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายท่านดังแสดงในตารางที่ 1 ในการนำมาพัฒนาและปรับปรุงคุณภาพให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง Bi_2MoO_6 ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.6 eV สามารถดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้และมีความเสถียรทางกายภาพและทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม Bi_2MoO_6 ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลอย่างรวดเร็ว ดังนั้น ในงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นจึงสนใจในการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการลดค่าช่องว่างพลังงานและการชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล

ตารางที่ 1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง Bi_2MoO_6

คณะวิจัย	**สารอินทรีย์ที่ถูกย่อยสลาย**	**ผลการทดลอง**
A. M. Cruz และคณะ[5]	Indigo carmine (IC) > Rhodamine B (RhB) > Methyl orange (MO)	มีประสิทธิภาพสูงภายใต้แสงที่มองเห็นได้
L. Zhang และคณะ [6]	methylene blue (MB)	มากกว่า 90% ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้
L. Xie และคณะ[7]	RhB	มีประสิทธิภาพสูงภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลต
J. Bi และคณะ[8]	RhB	มีประสิทธิภาพสูงภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

นักวิจัยส่วนหนึ่งจึงพัฒนาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง Bi_2MoO_6 ที่กล่าวมาข้างต้นให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดมลพิษต่าง ๆ เพิ่มขึ้นโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal)[9] การตกตะกอน (precipitation)[5] และโซล-เจล (sol-gel)[10]เป็นต้น หรือการเจือโลหะ (metal doping) เพื่อการลดค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาและชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเป็นวัสดุผสมต่างชนิด (heterogeneous composite) ของ Bi_2MoO_6 โดยอาศัย Bi_2MoO_6 เป็นตัวรองรับอนุภาคนาโนของสารประกอบเงินทำให้เกิดชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลของ Bi_2MoO_6

และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลระหว่าง Bi_2MoO_6 และสารประกอบเงินเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

สารในกลุ่ม AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานที่สามารถดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ อีกทั้งยังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดีได้ เนื่องจากสามารถดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้ได้ดี เกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้จำนวนมากเมื่อฉายแสงที่มองเห็นได้และสามารถเป็นตัวรับอิเล็กตรอนและให้โฮลจากตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงตัวอื่นได้ ดังนั้นจึงมีการสังเคราะห์วัสดุผสมต่างชนิดระหว่าง AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) กับโลหะออกไซด์ [11-13] เช่น J. Yi และคณะ[13] ได้สังเคราะห์ AgI/TiO_2 พบว่ามีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม acid orange II (AO II) สูงถึง 86% ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เวลา 100 นาทีและ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) กับโลหะออกไซด์ [14-15] เช่น F. Kiantazh และคณะ[15] ได้สังเคราะห์ Ag_3VO_4/ZnO พบว่ามีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงมากกว่า 97% ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 450 นาที ซึ่งเป็นการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารมลพิษเพิ่มขึ้น เนื่องจากสามารถชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลของโลหะออกไซด์โดยอิเล็กตรอนและโฮลไหลจากสารในกลุ่ม AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) ไปยังโลหะออกไซด์ได้

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมวัสดุผสมต่างชนิดระหว่าง AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) กับ Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีการตกตะกอนอนุภาคของ AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) ปกคลุมบนผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งการศึกษาสิ่งต่าง ๆ นี้ล้วนเป็นการศึกษาเพื่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ของด้านวัสดุผสมและเพื่อสามารถนำไปต่อยอดพัฒนาให้เกิดความรู้ใหม่ต่อไป รวมถึงสามารถนำไปใช้ในการกำจัดสีย้อมในโรงงานอุตสาหกรรมให้มีประสิทธิภาพต่อได้ในอนาคต

ทฤษฎีและหลักการ

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (photocatalysis process)[4]

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจัดว่าเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ในด้านการบำบัดทั้งน้ำและอากาศให้บริสุทธิ์ หลักการเบื้องต้นของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเป็นกระบวนการที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว โดยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสามารถจำแนกได้ 2 ประเภท โดยอาศัยสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นเกณฑ์ ดังนี้

1. ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสถานะเดียว (homogeneous photocatalysis) ปฏิกิริยาโฟโตะคตะไลซิสแบบสถานะเดียวเป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยารวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน

2. ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสถานะต่าง (heterogeneous photocatalysis) ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่างเป็นปฏิกิริยาที่สารที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยานั้นอยู่ต่างสถานะกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ของเหลวกับของแข็ง ซึ่งโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง

ตัวเร่งปฏิกิริยา

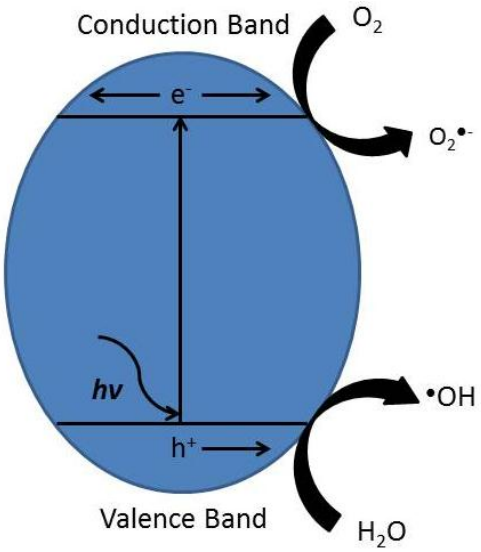
สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ โลหะทรานสิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น TiO_2[1], CdS[2] และ ZnO[3] เป็นต้น โลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ โดยโลหะตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์อยู่ชิดกัน แต่สารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ถูกกั้นด้วยช่องว่างพลังงาน (bang gap) เมื่ออิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานจากแสง จากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะเดียวกันที่วาเลนซ์แบนด์เกิดช่องว่างขึ้น ซึ่งช่องว่างจะเป็นประจุบวกและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์ ส่วนในคอนดักชันแบนด์อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเช่นกัน ปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pairs) ที่สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้อย่างรวดเร็ว ทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลรวมตัวกันใหม่ได้ง่ายในโลหะตัวนำ แต่ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ การรวมตัวกันใหม่คู่อิเล็กตรอน-โฮลเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานกั้นอยู่

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสงดังกล่าวมีพลังงานโฟตอน (photon energy) ที่มากกว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์และทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลซึ่งอยู่บนผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่คอนดักชันแบนด์และในสารละลายจะเกิดดังนี้ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก

คอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนที่วาเลนซ์แบนด์ซึ่งมีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจนละลายอยู่ ซึ่งออกซิเจนนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็น ซุปเปอร์ออกซิเจนแอนไอออนเรดิคอล (superoxide radical, $O_2^{\bullet-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงมาก จึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ ในขณะที่โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ก็เป็นตัวออกซิแดนท์ที่แรงเช่นกัน

กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (photocatalytic mechanism)

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการบำบัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ มีกลไกดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ

เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากการฉายแสงอิเล็กตรอนจากชั้นวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปยังชั้นคอนดักชันแบนด์ โดยจะเหลือช่องว่างที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกไปแล้ว เรียก โฮล ในชั้นวาเลนซ์แบนด์ โดยอิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอิเล็กตรอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็น $O_2^{\bullet-}$

$$\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา} + \text{แสง} \longrightarrow e^- + h^+ \qquad (1)$$

บริเวณผิวสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion, OH^-) และน้ำ เกิดไฮดรอกซิลเรดิคอล (hydroxyl radical, $OH^\bullet$) และอื่นๆ ส่วนบริเวณผิวสารกึ่งตัวนำซึ่งมีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนอยู่บนผิวสารกึ่งตัวนำเกิดเป็นเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคอล (perhydroxyl radical, $^\bullet OH_2$) และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H_2O_2)

การเกิดเรดิคอลต่าง ๆ ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

$$h^+ + OH^- \longrightarrow OH^\bullet \quad (2)$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (3)$$

$$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-} \quad (4)$$

$$2H^+ + {}^\bullet O \longrightarrow {}^\bullet OH_2 \quad (5)$$

$$2H_2O + O_2^{\bullet-} \longrightarrow 2H_2O_2 \quad (6)$$

$$H_2O_2 \longrightarrow {}^\bullet OH_2 + H^+ + e^- \quad (7)$$

$$H^+ + e^- \longrightarrow H^\bullet \quad (8)$$

โดย h^+ คือ โฮล

e^- คือ อิเล็กตรอน

$OH^\bullet$ คือ ไฮดรอกซิลเรดิคอล

$^\bullet O_2^-$ คือ ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอล

$^\bullet OH_2$ คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคอล

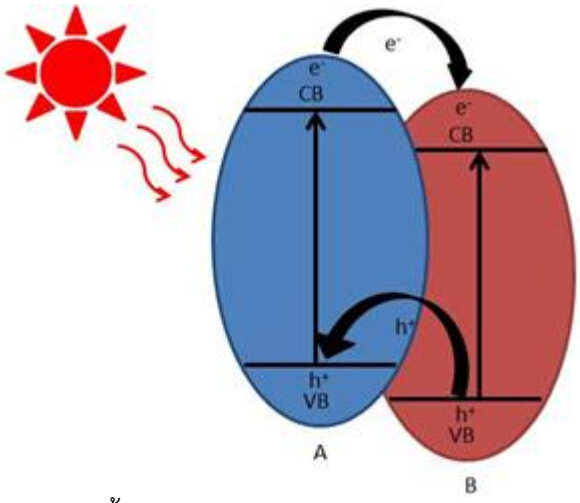
$H^\bullet$ คือ ไฮโดรเจนเรดิคอล (hydrogen radical)

ในขณะที่สภาวะการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำจะเข้ามามีบทบาทโดยการเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคอลเป็นสารออกซิแดนท์ (oxidant) หลักในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพราะไฮดรอกซิลเรดิคอลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคอลและโฮลที่ผิวของตัวเร่งมีประจุเป็นบวก การออกซิไดซ์ (oxidize) ของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ขณะเดียวกันโฮลเกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดขึ้นได้ 2 ทาง คือ

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำเป็น $OH^\bullet$ และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนเป็น $^\bullet OH_2$ หรือ $H^\bullet$

2. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่อยู่บนผิวตัวเร่งกับโฮล ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวตัวเร่ง



รูปที่ 3 กลไกเบื้องต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาของวัสดุผสมต่างชนิด

วัสดุผสมต่างชนิด[16]

จากรูปที่ 3 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ A เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ B เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ A น้อยกว่า B และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ B เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์แบนด์ของ A เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ A น้อยกว่า B จากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารประกอบอีกตัวได้ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลในสารละลายสีย้อมกับอิเล็กตรอนและโฮลก็เช่นกันต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่เหมาะกับการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาการเกิดเรดิคอลต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าศักย์ไฟฟ้าของเรดิคอลต่าง ๆ

เรดิคอล	ค่าศักย์ไฟฟ้า (eV)
$O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$	$E^0 = -0.33$[17]
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	$E^0 = +0.682$[18]
${}^-OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$	$E^0 = +0.199$[17]

การเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 (pseudo first order reaction)[19]

การเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 (pseudo first order) จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 9

$$-\frac{dC_t}{dt} = K\frac{k_{TC}C_t}{1+k_{TC}C_o} \tag{9}$$

โดย K = ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (L mg^{-1})

k_{TC} = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg L^{-1} min^{-1})

C_0 = ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ผ่านการดูดซับ (mol L^{-1})

C_t = ค่าความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของสารละลายภายใต้การฉายแสง (mol L^{-1})

ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ใช้มีค่าน้อยมาก ($<10^{-3}$ mol L^{-1}) จากสมการที่ 9 จะสามารถลดรูปเหลืออยู่ในเทอมดังสมการที่ 10

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app}t \tag{10}$$

โดย k_{app} = ค่าคงที่ปรากฏของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (apparent rate constant) (min^{-1})

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม ที่คำนวณได้จากสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อมได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 11

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{11}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.639}{k} \tag{12}$$

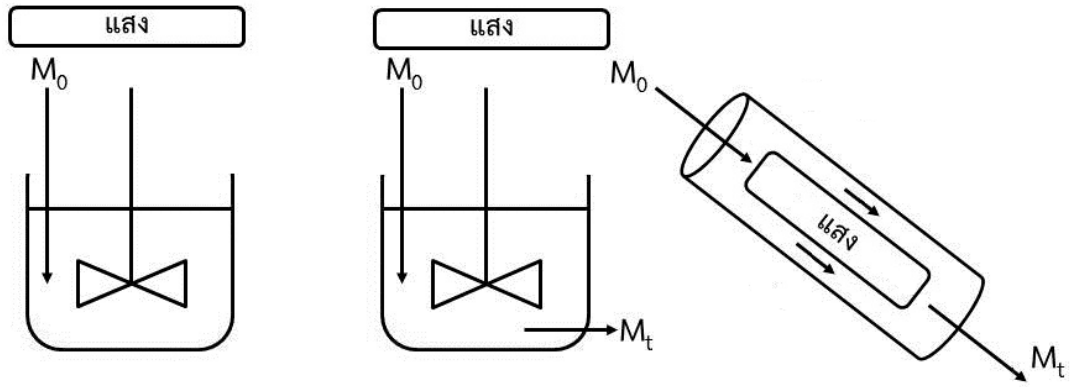
ถังปฏิกิริยา (reactor)[4]

โดยทั่วไปลักษณะของถังปฏิกิริยาทางทฤษฎีแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบแสดงดังรูปที่ 4 โดยรูปแบบพื้นฐานของถังปฏิกิริยาทางทฤษฎีแต่ละลักษณะและถังปฏิกิริยาแต่ละรูปแบบมีรายละเอียด ดังนี้

1. ถังปฏิกิริยาแบบกะ (batch reactor) เป็นถังปฏิกิริยาที่มีการนำสารตั้งต้น (reactants หรือ feed) และเติมเข้าไปในถังปฏิกิริยาเคมีในปริมาณที่คำนวณไว้แล้วให้มีการกวนผสมให้เข้ากันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี

2. ถังปฏิกิริยาแบบกวนผสมอย่างต่อเนื่อง (mixed flow reactor หรือ continuously stirred tank reactors หรือ CSTRs) เป็นถังปฏิกิริยาที่กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในถังมีค่าสม่ำเสมอและเท่ากับค่าความเข้มข้นในของเหลวที่ไหลออกจากแต่ละถัง

3. ถังปฏิกิริยาที่มีการไหลเหมือนไหลในท่อ (tuburlar reactor หรือ plug flow reactor) เป็นถังปฏิกรณ์ที่มีการไหลของของเหลวที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นไหลไปตามลำดับในลักษณะเข้าก่อนออกก่อนและเข้าทีหลังออกทีหลังทำให้ค่าความเข้มข้นของสารเคมีจะไม่เท่ากันตลอดทั้งถังปฏิกรณ์ ลักษณะการไหลอาจมีการกวนในแนวขวางเพื่อให้เกิดการผสมกันของสารเคมี แต่ไม่มีการผสมกันในแนวยาวของท่อ



ถังปฏิกิริยาแบบกะ (batch reactor) ถังปฏิกิริยาแบบกวนผสมอย่างต่อเนื่อง (continuously stirred tank reactors) ถังปฏิกิริยาแบบท่อ (tuburlar reactor)

รูปที่ 4 ลักษณะพื้นฐานของถังปฏิกิริยาทางทฤษฎีแต่ละรูปแบบ[4]

ลักษณะของถังปฏิกิริยาข้างต้นเป็นลักษณะพื้นฐานที่ได้นำมาใช้ในการออกแบบถังปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสำหรับใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในรูปแบบผง และแบบฟิล์มบาง นอกจาก

ลักษณะพื้นฐานของถังปฏิกิริยาแล้ว วัสดุที่ใช้ในการสร้างถังปฏิกิริยาเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนี้ต้องมีการให้พลังงานแสงจากแหล่งกำเนิดแสง ถังปฏิกิริยาที่ดีจึงต้องส่งผ่านแสงได้ดี โดยวัสดุที่แตกต่างกันจะมีการส่งผ่านแสงและเกิดการสะท้อนกลับของแสงที่แตกต่างกัน วัสดุที่ใช้ในการทำถังปฏิกิริยา ได้แก่ สแตนเลสสตีล ไททาเนียม แก้ว และพลาสติก

ทบทวนวรรณกรรม

A. M. Cruz และคณะ[20] เตรียม Bi_2MoO_6 โดยใช้ amorphous complex precursor คือ H_5DTPA, Bi_2O_3 และ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ และนำสารตัวอย่างไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างมีอนุภาคขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวสูง และสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงที่สุด

A. M. Cruz และคณะ[5] เตรียม γ-Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ เป็นสารตั้งต้นและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาสเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกและอนุภาคมีรูปร่างที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันมีขนาด 200 นาโนเมตร ซึ่งแสดงประสิทธิภาพที่ดีในการสลายสีย้อม IC > RhB > MO ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้

A. Phuruangrat และคณะ[21] เตรียม Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_4 เป็นสารตั้งต้น โดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้แสดงเฟส orthorhombic และมีความเป็นผลึกสูง โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างที่ pH=6 ในการสลายสีย้อม RhB มีประสิทธิภาพสูงถึง 98.66% ภายใต้การฉายแสงจากหลอด Xe

A. Phuruangrat และคณะ[22] เตรียม Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_4 เป็นสารตั้งต้น โดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 120-180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5-20 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมงแสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดถึง 96% ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที

T. Zhang และคณะ[23] เตรียม Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal) โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_6 เป็นสารตั้งต้นและเติม hexamethylene tetramine (HMT) เป็น template โดยควบคุมของระบบที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 40 นาที พบว่าสารตัวอย่างมีรูปร่างคล้ายดอกไม้และมีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีถึงช่วงแสงที่มองเห็นได้ ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างเลื่อนไปความยาวคลื่นสูงเมื่อเทียบกับ Bi_2MoO_6

ที่มีโครงสร้างคล้ายแผ่น

L. Xie และคณะ[7] เตรียม γ-Bi_2MoO_6 ด้วยวิธี simple low-temperature molten salt method โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_4 เป็นสารตั้งต้นโดยใช้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 4 และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่างมีขอบการดูดกลืนแสงประมาณ 477 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 2.6 eV และแสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงที่อุณหภูมิห้อง

J. Bi และคณะ[8] เตรียม Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) และวิธีไมโครเวฟโซลโวเทอร์มอล โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ เป็นสารตั้งต้นโดยปรับค่า pH=9 และใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างกันในการสังเคราะห์ พบว่าสารตัวอย่างมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 10-32 m^2g^{-1} มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 16-35 nm มีขอบการดูดกลืนแสงประมาณ 491 nm ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 2.53 eV สำหรับประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB มีค่าแตกต่างกันโดยขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก พื้นที่ผิวและรูปร่างของสารตัวอย่าง

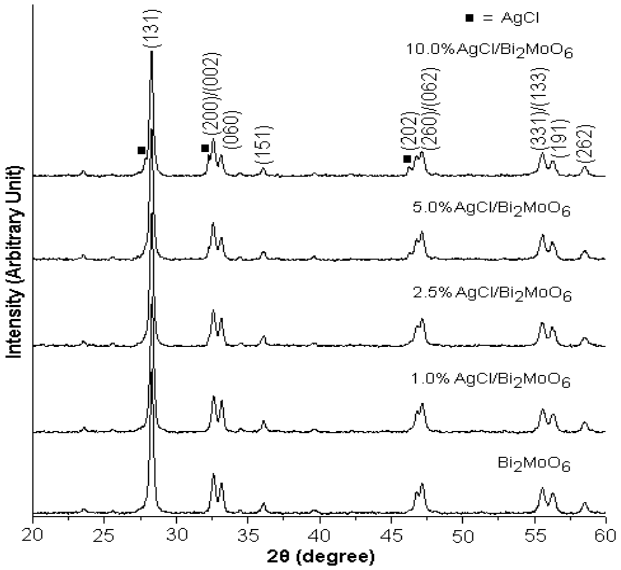
X. Zhao และคณะ[24] เตรียม γ-Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_4 อัตราส่วน 2:1 โมลเป็นสารตั้งต้นโดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 180 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างที่มีรูปร่างเป็นแผ่นแสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB และ MB สูงและมีความเสถียรสูงเนื่องจากสามารถชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลและมีพื้นที่ผิวสูงมาก ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้พบว่ามีการฟอร์มตัวของ ·OH และ $O^{2-\cdot}$ ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการสลายสีย้อม

L. Zhang และคณะ[6] เตรียม Bi_2MoO_6 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $Bi(NO_3)_3$ และ Na_2MoO_4 เป็นสารตั้งต้นและปรับค่า pH ที่แตกต่างกัน โดยใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างนาโนชีทและเป็นแท่ง และสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ในสภาวะเป็นกรดแสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม MB สูงกว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ในสภาวะเป็นเบส เนื่องจากค่า pH ส่งผลต่อรูปร่าง ขนาด และโครงสร้างของสารตัวอย่าง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง AgX/Bi_2MoO_6 (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y/Bi_2MoO_6 (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-})
2. เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานของ AgX/Bi_2MoO_6 (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y/Bi_2MoO_6 (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-})
3. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (Rhodamine B) ของ AgX/Bi_2MoO_6 (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y/Bi_2MoO_6 (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-})

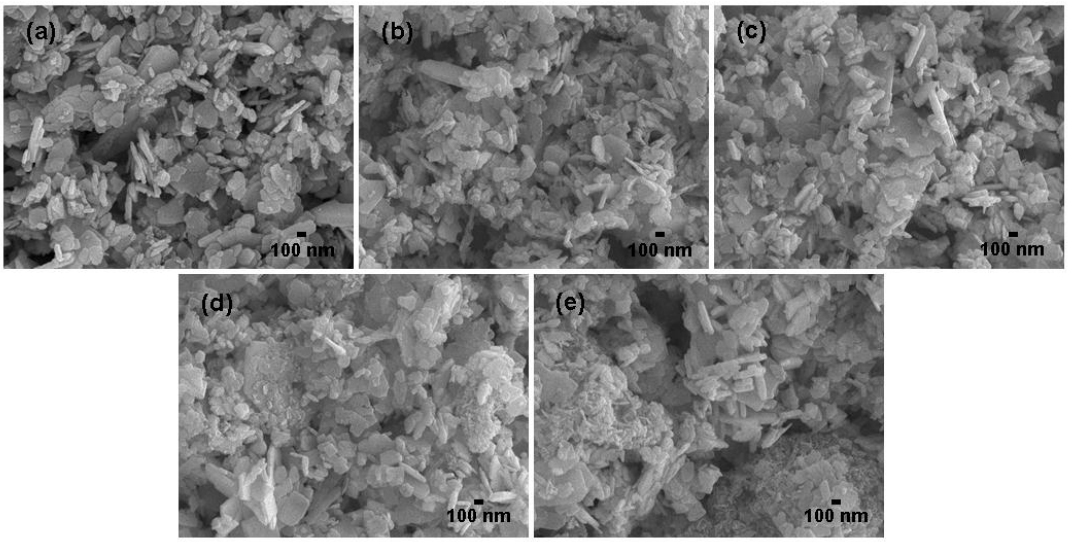
ผลการทดลองที่ 1



รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern, XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$

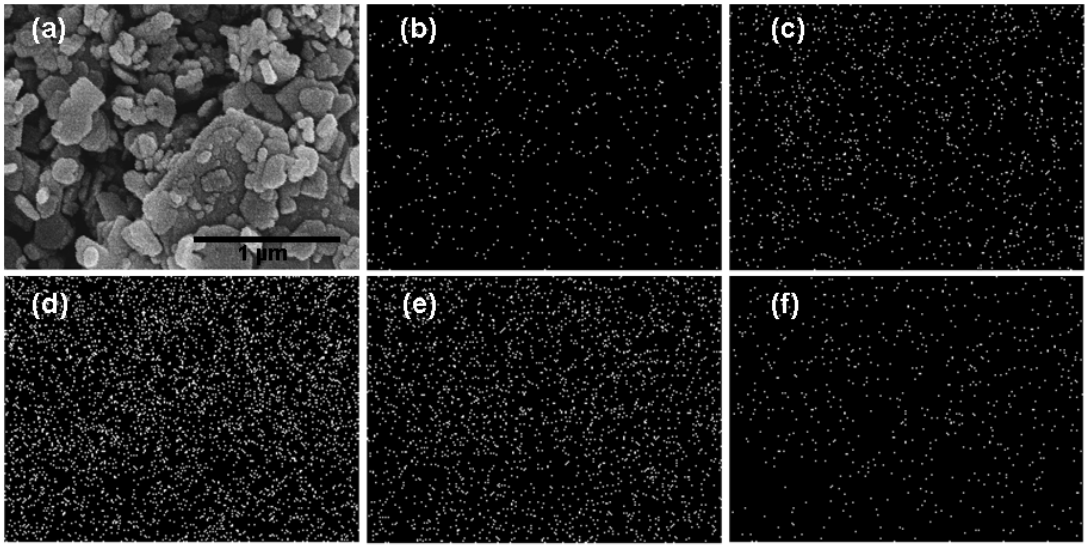
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 5 เห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Bi_2MoO_6 มีเป็นโครงสร้างออร์โธรอมบิก (orthorhombic) ของ Bi_2MoO_6 ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS no. 21-0102[25] ซึ่งไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่น และเมื่อเติม AgCl ลงไปใน Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่าจะปรากฏพีคใหม่เกิดขึ้นและมีความเข้มของพีคใหม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ AgCl ที่เพิ่มขึ้นซึ่งที่ 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ จะเห็นพีคของ AgCl ได้ชัดเจนมากขึ้นโดยกำหนดให้ ■ คือ AgCl ซึ่งมีโครงสร้างลูกบาศก์ (cubic) ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS No. 31-1238[25] เห็นได้ว่า $AgCl/Bi_2MoO_6$ มี AgCl และ Bi_2MoO_6

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 6 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีลักษณะเป็นแผ่น ไม่มีอนุภาคอื่นๆเกาะบนพื้นผิว และเมื่อเติม AgCl ลงไปใน Bi_2MoO_6 ตามอัตราส่วน 1% 2.5% 5% และ 10% รูปที่ 6 (b-e) จะเห็นได้ว่าอนุภาคไม่มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเติม AgCl ลงไปไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาค Bi_2MoO_6 แต่อนุภาคของ AgCl จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับ โดยสังเกตได้จากรูปที่ 6 (d-e) ที่ 5% และ 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีอนุภาคเล็กๆของ AgCl มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จำนวนมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอนุภาคของ AgCl ที่มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จะส่งผลให้การรวมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในสลายสีย้อม RhB



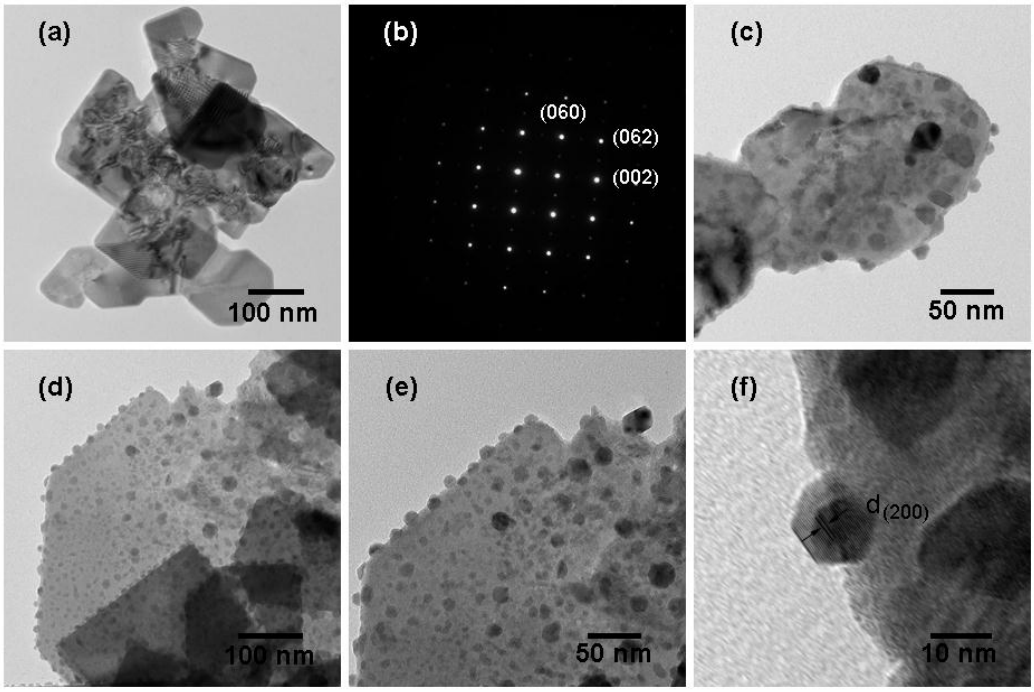
รูปที่ 6 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (c) 2.5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (d) 5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และ (e) 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

การกระจายตัวของอนุภาคของอะตอมแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) ดังแสดงในรูปที่ 7



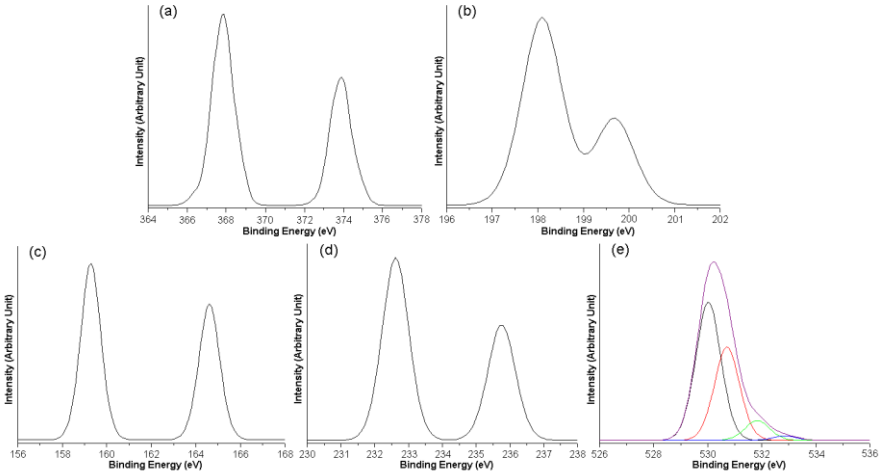
รูปที่ 7 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (b) Ag (c) Cl (d) Bi (e) Mo และ (f) O

รูปที่ 7 (a) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ AgCl มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 ซึ่งในรูปที่ 7 (b-c) เห็นได้ว่าธาตุ Ag และ Cl มีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และในรูปที่ 7 (d-f) อะตอมของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับมีอนุภาคของ AgCl จึงจะเห็นธาตุ Bi Mo และ O จากผลข้างต้นเป็นยืนยันได้ว่าอนุภาค AgCl กระจายตัวบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6



รูปที่ 8 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือก (selected area diffraction, SAED pattern) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่านกำลังขยายสูง (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% AgCl/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% AgCl/Bi_2MoO_6

รูปที่ 8 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีรูปร่างเป็นแผ่นเรียบโดยมีความยาวของแต่ละด้านประมาณ 200-500 nm รูปที่ 8 (b) SAED pattern เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ Bi_2MoO_6 เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบด้านบนคือระนาบ (060) (062) และ (002) เมื่อเติม AgCl ลงไปใน Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 8 (c) ที่ 5% AgCl/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และในรูปที่ 8 (d-e) ที่ 10% AgCl/Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 เพิ่มมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอ และจากภาพที่กำลังขยายสูงรูปที่ 8 (f) จะเห็นว่ามีอนุภาค AgCl เกาะบนผิวของอนุภาค Bi_2MoO_6 โดยสามารถเห็นระนาบ (200) มีความกว้างของระนาบเท่ากับ 0.28 nm ของ AgCl

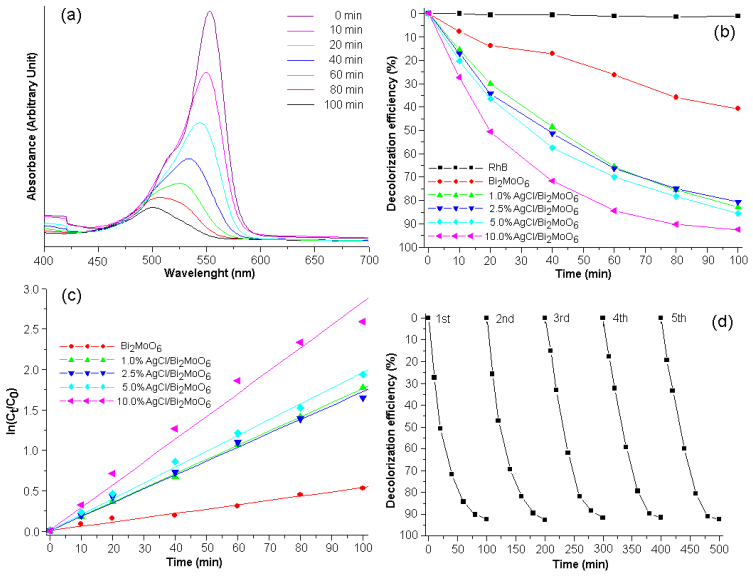


รูปที่ 9 แสดงสเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (a) Ag 3d (b) Cl 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s

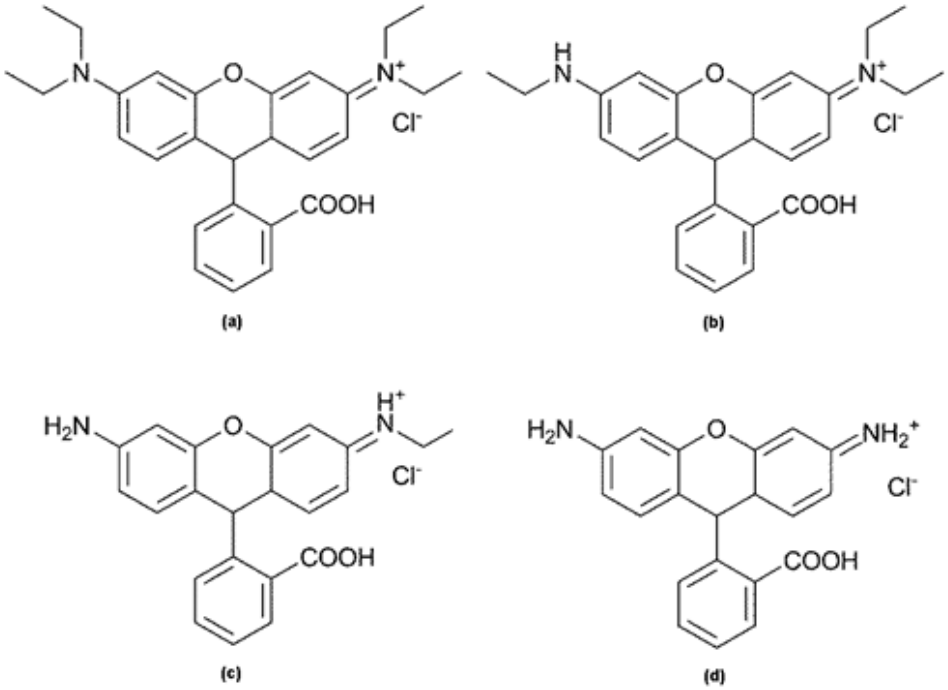
รูปที่ 9 (a-e) แสดงสเปกตรัมจากเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยสามารถพบพีคของ Ag Cl Bi Mo และ O รูปที่ 9 (a) Ag $3d_{5/2}$ และ Ag $3d_{3/2}$ แสดงในพีคที่ 367.9 และ 373.7 eV ซึ่งเป็น Ag^+ ของ AgCl[26] รูปที่ 9 (b) Cl $2p_{3/2}$ และ Cl $2p_{1/2}$ แสดงในพีคที่ 197.8 และ 199.4 eV[27] รูปที่ 9 (c) Bi $4f_{5/2}$ และ Bi $4f_{7/2}$ แสดงในพีคที่ 163.6 และ 158.2 eV ซึ่งทุกตัวของ Bi อยู่ในฟอร์มของ Bi^{3+} [9] รูปที่ 9 (d) Mo $3d_{3/2}$ และ Mo $3d_{5/2}$ ของ Mo 4d แสดงในพีคที่ 35.6 และ 37.4 eV ซึ่งเป็น Mo^{6+} [9] สำหรับพีคของ O สามารถเห็นได้หลายพีคคือ 530.00 530.70 531.82 และ 532.84 eV ซึ่งเป็น Bi-O Mo-O O-H ซึ่งดูดซับ H_2O ที่ผิวหน้าและพันธะ C-O เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา[28-29] จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นมี AgCl และ Bi_2MoO_6 เป็นองค์ประกอบของ 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD SEM EDS และ TEM

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 10 จากรูปที่ 10 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อม RhB มีค่า λ_{max} อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 100 นาที ค่าการกลืนแสงของสีย้อม RhB มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องและเห็นได้อีกว่าค่า λ_{max} ของสีย้อมมีค่าลดลงด้วยจาก 554 nm ไปยัง 498 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสีย้อม RhB และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงทำให้ค่า λ_{max} เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา N-deethylation ของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง โดยการสลายสีย้อม Rhodamine B ให้กลายเป็น

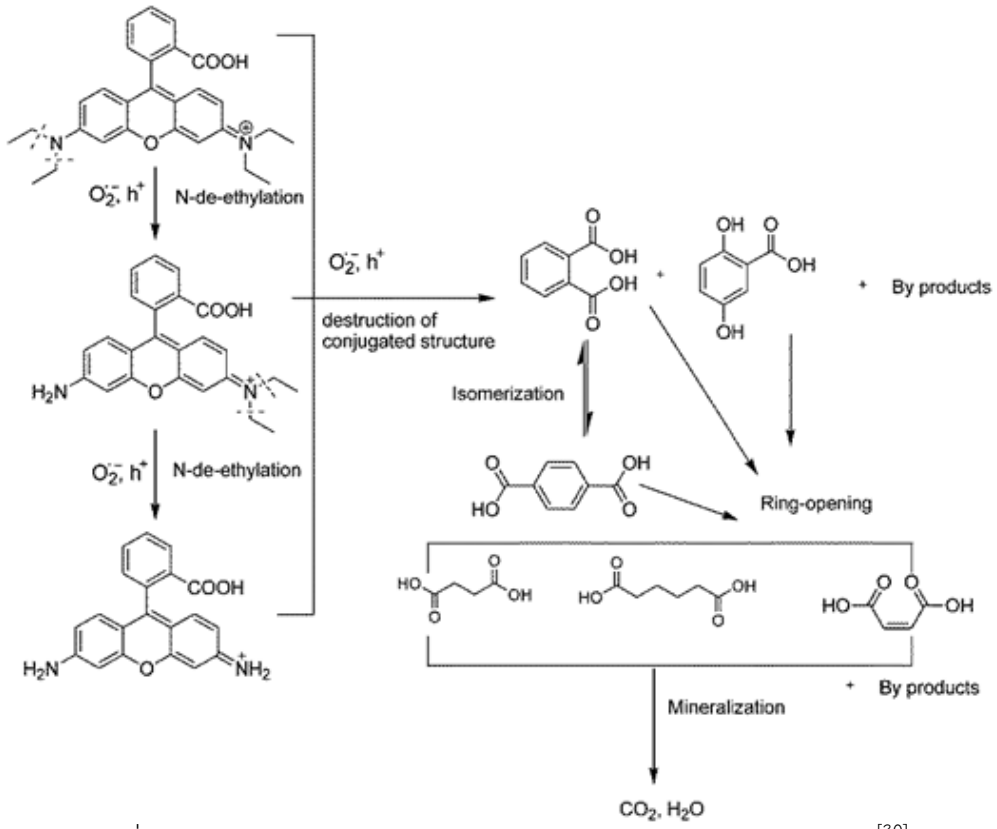
Rhodamine โดยเห็นว่าเริ่มต้นค่าการดูดกลืนแสง λ_{max} มีค่า 554 nm เมื่อเวลาผ่านไป ค่า λ_{max} ลดลงมาที่ประมาณ 539 nm ซึ่งเป็นสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) เป็น *N*,*N*,*N*′-triethyl rhodamine หลังจากนั้นสลายตัวเป็น *N*,*N*′-diethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 522 nm และสลายตัวเป็น *N*-ethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 510 nm และสุดท้ายสลายตัวเป็น Rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 498 nm ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ conjugated ของ Rhodamine B โดยการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} จาก 554 nm ไปยัง 498 nm[31-33] ดังแสดงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 10 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$



รูปที่ 11 โครงสร้างของ (a) Rhodamine B (RhB) (b) *N*,*N*,*N*′-triethyl rhodamine (c) *N*,*N*′-diethyl rhodamine (d) Rhodamine



รูปที่ 12 ปฏิกิริยาการสลายของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง[30]

งานวิจัยของ K. Jothivenkatachalam และคณะ[30] และ S. Yang และคณะ[34] ได้รายงานว่าการสลายสีย้อม RhB นั้นมีด้วยกัน 4 ขั้นตอนโดยศึกษาด้วยวิธี HPLC ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 N-deethylation เป็นขั้นตอนแรกซึ่งเป็นกำจัดหมู่ N-ethyl ออกจากโมเลกุลของสีย้อม RhB ขั้นตอนต่อมาคือ chromophore cleavage ซึ่งเป็นกำจัด benzene intermediates ออก ขั้นตอนต่อมาคือ opening-ring ซึ่งเป็นการทำให้แตกวงสารประกอบอนุพันธ์ของสารมัธยันตร์ (intermediates) กลายเป็นสารประกอบอินทรีย์สานโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ยกตัวอย่างเช่น succinic acid 2-hydroxypentanedioic acid และ adipic acid และขั้นตอนสุดท้ายคือ มิเนรัลไลเซชั่น (mineralization) ซึ่งเป็นการทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุดดังแสดงในรูปที่ 12

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (decolorization efficacy) สามารถหาค่าได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB จากนั้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

$$\text{ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม} = [(A_0 - A_t)/A_0]\times 10 \qquad (13)$$

โดย A_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและเก็บไว้ในที่มืด

A_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมที่ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและฉายแสงเป็นเวลาใดๆ

จากรูปที่ 10 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที เห็นได้ว่าสีย้อม RhB ไม่เกิดการสลายตัว แสดงว่าสีย้อม RhB มีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารละลายสีย้อม RhB มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูงเนื่องจากเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีกทั้งสารละลาย RhB มีสีชมพู ทำให้สามารถสังเกตในการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายในระหว่างการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 แล้วทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที พบว่าเกิดการสลายสีย้อม RhB 40.73% แต่อย่างไรเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $AgCl/Bi_2MoO_6$ ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การเติม AgCl โดยที่ 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงสุดกว่าสารตัวอย่างอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB 93% เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที โดยสามารถสรุปประสิทธิภาพการสลายของสีย้อม RhB ดังตารางที่ 3

ประสิทธิภาพการสลายตัวสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 10 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของระบบการปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 10 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (C_t/C_0) กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยที่สามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟ จากตารางที่ 3 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Bi_2MoO_6 เท่ากับ 5.32×10^{-3} min^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่า $AgCl/Bi_2MoO_6$ ทุกตัวจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB น้อยกว่า $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยที่ 1.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$ และ 2.5% $AgCl/Bi_2MoO_6$ มีค่าใกล้เคียงกันคือ1.77×10^{-2} และ 1.72×10^{-2} min^{-1} และเมื่อปริมาณของ AgCl เพิ่มขึ้นก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยที่ 5.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$ เท่ากับ 1.95×10^{-2} min^{-1} และที่ 10.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 2.83×10^{-2} min^{-1} ทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดเช่นกัน

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ที่คำนวณได้จากการสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้จากสมการที่ 12

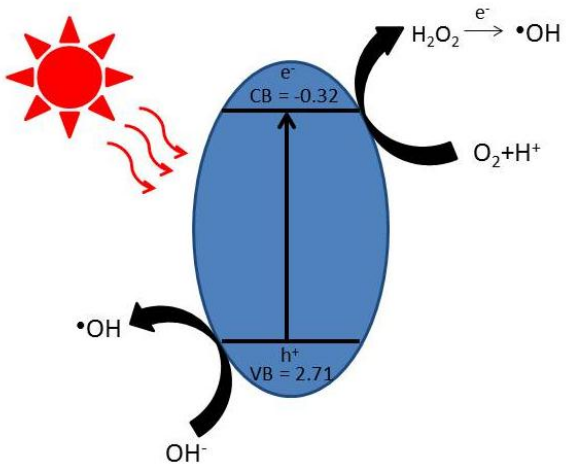
จากตารางที่ 3 เห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่ามาก ในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่าน้อย

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)**	**อัตราการเกิดปฏิกิริยา** k_{app} **(min^{-1})**	R^2	**ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (min)**
Bi_2MoO_6	40.73%	5.32×10^{-3}	0.9928	130
1.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$	82.89%	1.77×10^{-2}	0.9997	39.15
2.5% $AgCl/Bi_2MoO_6$	80.65%	1.72×10^{-2}	0.9976	40.29
5.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$	85.51%	1.95×10^{-2}	0.9987	35.54
10.0% $AgCl/Bi_2MoO_6$	92.45%	2.83×10^{-2}	0.9924	24.49

แต่อย่างไรก็ตาม การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงความเสถียรภาพในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเติมในสารสลายสีย้อม RhB และฉายแสงที่มองเห็นได้จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จ นำสารละลายมากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาล้างด้วยน้ำ RO และเอทานอลหลายๆครั้งและอบให้แห้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำจนครบ 5 ครั้งจึงได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 10 (d) แสดงให้เห็นว่า 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ มีความเสถียรภาพสูงเนื่องจากประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB ในการนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 5 ยังมีค่าสูงถึง 92.43% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับครั้งที่ 1 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานเนื่องจากมีประสิทธิภาพและความเสถียรภาพสูง

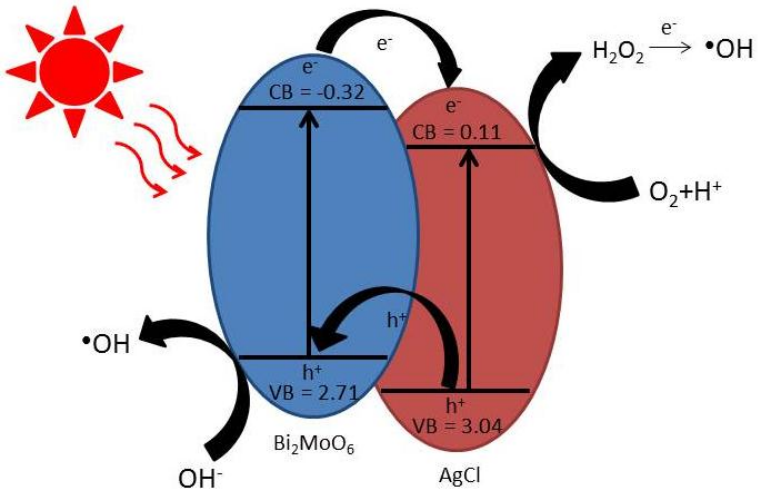
กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 และ $AgCl/Bi_2MoO_6$ ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีย้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกเสนอในรูปที่ 13 และ 14



รูปที่ 13 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6

จากรูปที่ 13 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ (E_{VB} = -0.32 eV) ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ (E_{CB} = +2.71 eV)[35] ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์เคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ออกซิเจนจากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่สามารถกลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, $\bullet O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/\bullet O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของวาเลนซ์แบนด์ ($O_2 + e^- \longrightarrow \bullet O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] ออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, E^0= +0.682 eV)[18] แทนจากนั้น

H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ที่แรงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันที่โฮลในวาเลนซ์แบนด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกซิลไอออนกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^-OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$, $E^0 = +0.199$ eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 มีอัตราการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลสูง ทำให้มีอิเล็กตรอนที่แถบการนำไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ลดลง

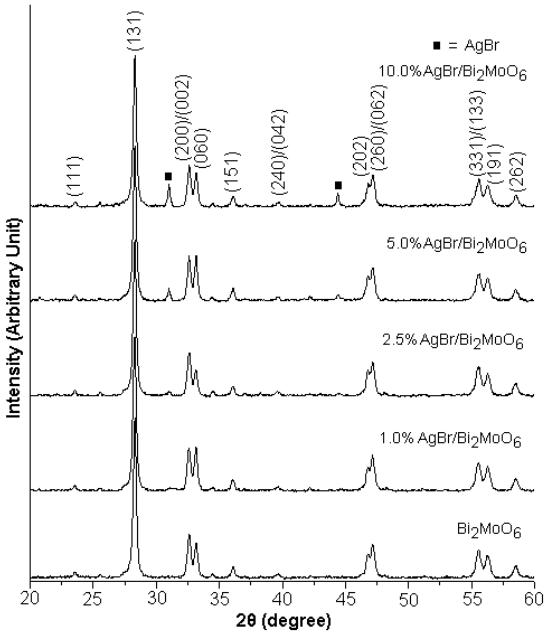


รูปที่ 14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ $AgCl/Bi_2MoO_6$

เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อเติม AgCl ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 โดยการตกตะกอนและกลายเป็นวัสดุผสมทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ $AgCl/Bi_2MoO_6$ แตกต่างไปจาก Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 14 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮล ขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{VB} = -0.32 eV) เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ AgCl (E_{VB} = +0.11 eV)[27] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 น้อยกว่า AgCl และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 จากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่สามารถกลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, ${}^{\bullet}O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/{}^{\bullet}O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์ ($O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] ออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็น

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, $E^0 = +0.682$ eV)[18] จากนั้น H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ AgCl ($E_{CB} = +3.04$ eV)[27] เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 ($E_{CB} = +2.71$ eV) เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 น้อยกว่า AgCl จากนั้นโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกซิลไอออนสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โฮลในวาเลนซ์แบนด์กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{-}OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$, $E^0 = +0.199$ eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารประกอบอีกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงขึ้นซึ่งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ $AgCl/Bi_2MoO_6$ ทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เป็น 2 เท่า

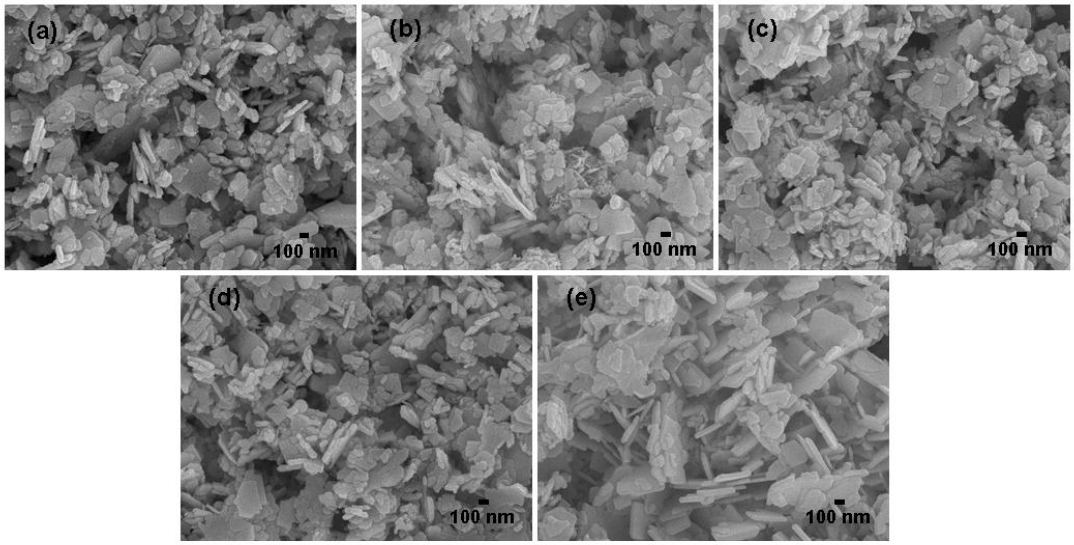
ผลการทดลองที่ 2



รูปที่ 15 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$

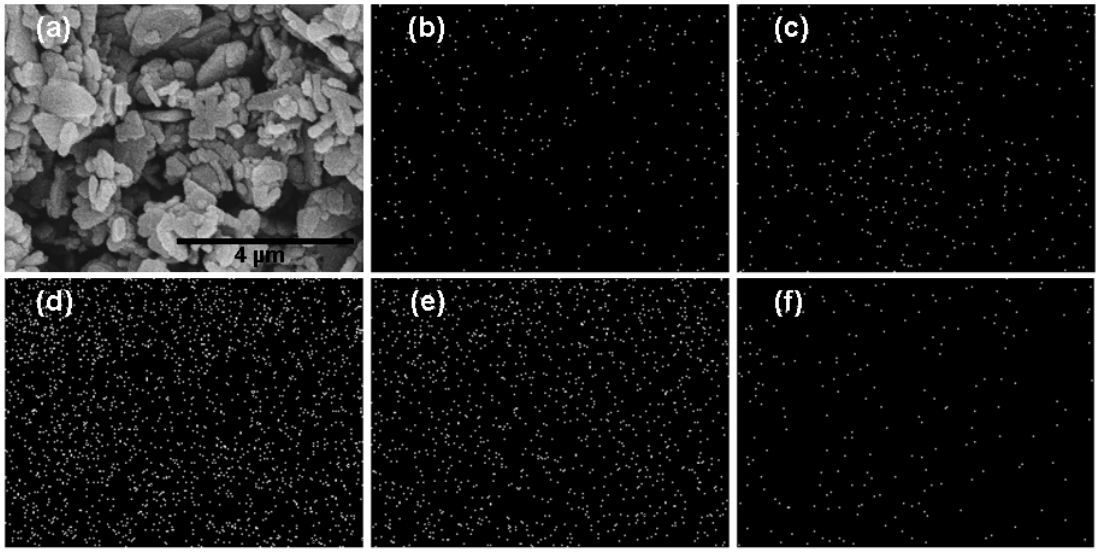
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 15 เห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Bi_2MoO_6 มีโครงสร้าง orthorhombic ของ Bi_2MoO_6 ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS no. 21-0102[36] ซึ่งไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่น และเมื่อเติม AgBr ลงไปใน Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่าจะปรากฏพีคใหม่ที่มุม 2θ = 31.00 และ 44.28° และมีความเข้มของพีคใหม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ AgBr ที่เพิ่มขึ้นโดยที่ 5-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ จะเห็นพีคของ AgBr ได้ชัดเจนมากขึ้นโดยกำหนดให้ ■ คือ AgBr ซึ่งเป็นระนาบ (200) และ (220) ของโครงสร้าง cubic ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS No. 06-0438[36] เห็นได้ว่า $AgBr/Bi_2MoO_6$ มี AgBr และ Bi_2MoO_6

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ส่องกราด เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 16 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีลักษณะเป็นแผ่น ไม่มีอนุภาคอื่นๆเกาะบนพื้นผิว และเมื่อเติม AgBr ลงไปใน Bi_2MoO_6 ตามอัตราส่วน 1% 2.5% 5% และ 10% รูปที่ 16 (b-e) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการเติม AgBr ลงไปไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาค Bi_2MoO_6 แต่อนุภาคของ AgBr จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับ โดยสังเกตได้จากรูปที่ 16 (d-e) ที่ 5% และ 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีอนุภาคเล็กๆของ AgBr มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จำนวนมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอนุภาคของ AgBr ที่มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จะส่งผลให้การรวมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในสลายสีย้อม RhB



รูปที่ 16 ภาพจากกล้อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (c) 2.5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (d) 5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ และ (e) 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

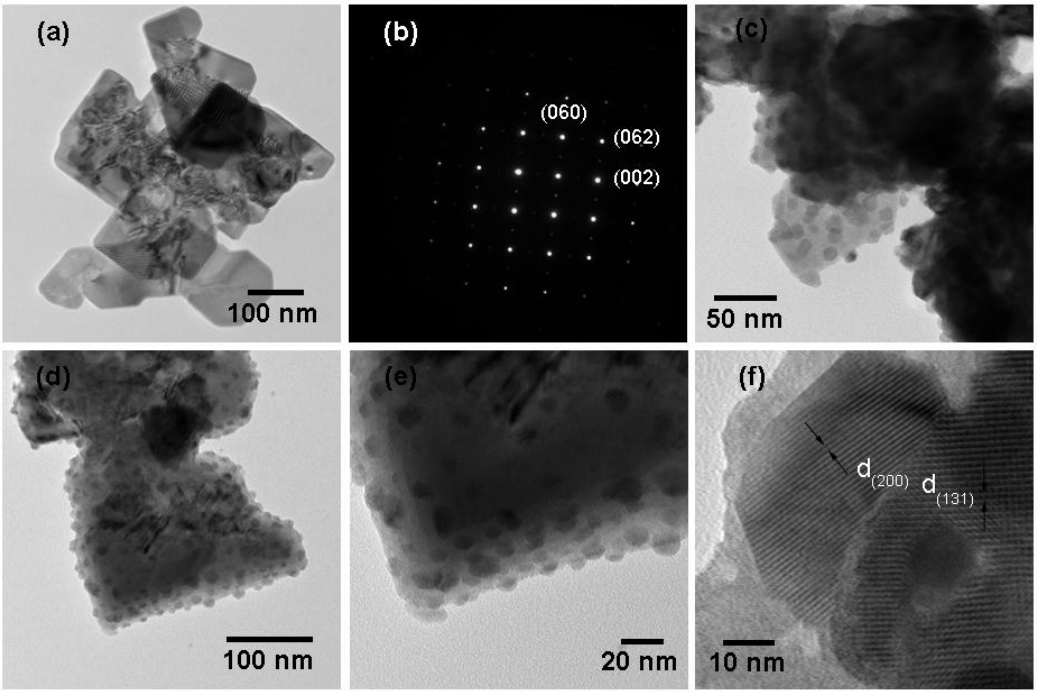
การกระจายตัวของอนุภาคของอะตอมแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกศึกษาด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ และแสดงภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ (b) Ag (c) Br (d) Bi (e) Mo และ (f) O

รูปที่ 17 (a) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ AgBr มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 ซึ่งในรูปที่ 17 (b-c) เห็นได้ว่าธาตุ Ag และ Br มีกระจายตัวอย่าง

สม่ำเสมอ และในรูปที่ 17 (d-f) อะตอมของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับมีอนุภาคของ AgBr จึงจะเห็นธาตุ Bi Mo และธาตุ O จากผลข้างต้นเป็นยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างมีอนุภาค AgBr และอนุภาค Bi_2MoO_6

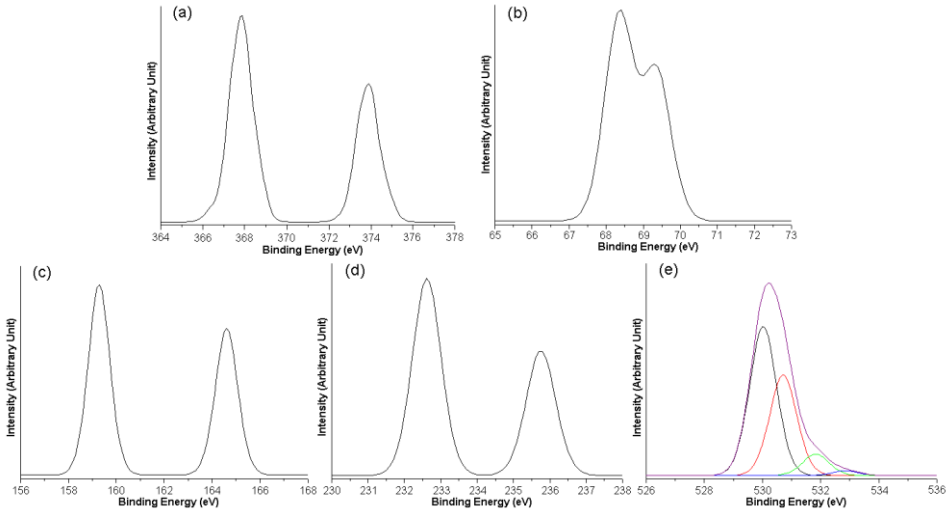


รูปที่ 18 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% AgBr/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% AgBr/Bi_2MoO_6

รูปที่ 18 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีรูปร่างเป็นแผ่นเรียบโดยมีความยาวของแต่ละด้านประมาณ 200-500 nm รูปที่ 18 (b) SAED pattern เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ Bi_2MoO_6 เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (060) (062) และ (002) และเมื่อเติม AgBr ลงไปใน Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 18 (c) ที่ 5% AgBr/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และในรูปที่ 18 (d-e) ที่ 10% AgBr/Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 20 nm มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 เพิ่มมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอ และจากภาพที่กำลังขยายสูงรูปที่ 18 (f) จะเห็นว่ามีอนุภาค AgBr เกาะบนผิวของอนุภาค Bi_2MoO_6 โดยสามารถเห็นระนาบ (200) มีความกว้างของระนาบเท่ากับ 0.284 nm และระนาบ (131) มีความกว้างของระนาบเท่ากับ 0.364 nm ของ AgBr

รูปที่ 19 (a-e) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgCl/Bi_2MoO_6 โดยสามารถพบพีคของ Ag Br Bi Mo และ O รูปที่ 19 (a) Ag $3d_{5/2}$ และ Ag $3d_{3/2}$ แสดงในพีคที่ 367.9 และ 373.7 eV ซึ่งเป็น Ag^{+}[26] รูปที่ 19 (b) Br $3d_{3/2}$ และ Br $3d_{5/2}$ แสดงในพีคที่ 69.3 และ 68.3

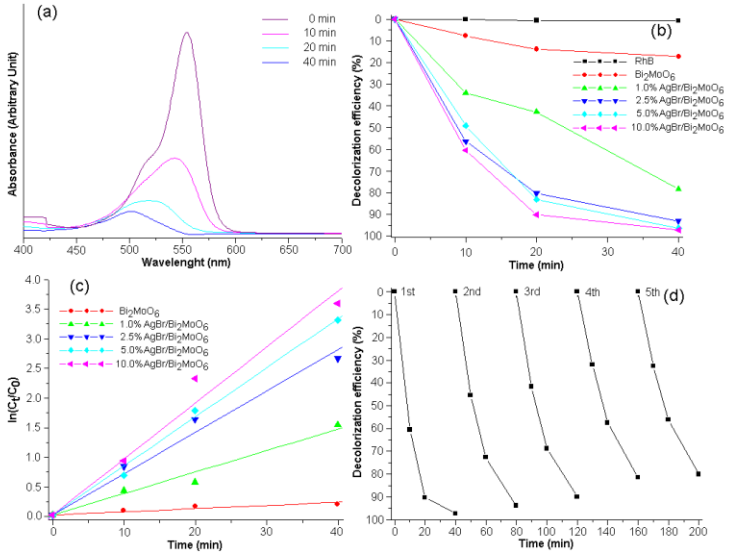
eV[37] รูปที่ 19 (c) Bi $4f_{5/2}$ และ Bi $4f_{7/2}$ แสดงในพีคที่ 163.6 และ 158.2 eV ซึ่งทุกตัวของ Bi อยู่ในฟอร์มของ Bi^{3+}[9] รูปที่ 19 (d) Mo $3d_{3/2}$ และ Mo $3d_{5/2}$ ของ Mo 4d แสดงในพีคที่ 35.6 และ 37.4 eV ซึ่งเป็น Mo^{6+}[9] สำหรับพีคของ O สามารถเห็นได้หลายพีคคือ 530.00 530.70 531.82 และ 532.84 eV ซึ่งเป็น Bi-O Mo-O O-H ซึ่งดูดซับ H_2O ที่ผิวหน้าและพันธะ C-O เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง[28-29] จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นมี AgBr และ Bi_2MoO_6 เป็นองค์ประกอบของ 10% AgBr/Bi_2MoO_6 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD SEM EDS และ TEM



รูปที่ 19 แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgBr/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) Br 3d (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 20 จากรูปที่ 20 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgBr/Bi_2MoO_6 โดยฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อม RhB มีค่า λ_{max} อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 40 นาที ค่าการกลืนแสงของสีย้อม RhB มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องและเห็นได้อีกว่าค่า λ_{max} ของสีย้อมมีค่าลดลงด้วยจาก 554 nm ไปยัง 498 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสีย้อม RhB และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงทำให้ค่า λ_{max} เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา N-deethylation ของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง โดยการสลายสีย้อม Rhodamine B ให้กลายเป็น Rhodamine โดยเห็นว่าเริ่มต้นค่าการดูดกลืนแสง λ_{max} มีค่า 554 nm เมื่อเวลาผ่านไป ค่า λ_{max} ลดลงมาที่ประมาณ 539 nm ซึ่งเป็นสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) เป็น *N*,*N*,*N*′-triethyl

rhodamine หลังจากนั้นสลายตัวเป็น *N*,*N*'-diethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 522 nm และสลายตัวเป็น *N*-ethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 510 nm และสุดท้ายสลายตัวเป็น Rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 498 nm ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ conjugated ของ Rhodamine B โดยการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} จาก 554 nm ไปยัง 498 nm[31-33] ดังแสดงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 20 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgBr/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgBr/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgBr/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgBr/Bi_2MoO_6

งานวิจัยของ K. Jothivenkatachalam และคณะ[30] และ S. Yang และคณะ[34] ได้รายงานว่าการสลายสีย้อม RhB นั้นมีด้วยกัน 4 ขั้นตอนโดยศึกษาด้วยวิธี HPLC ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 N-deethylation เป็นขั้นตอนแรกซึ่งเป็นกำจัดหมู่ N-ethyl ออกจากโมเลกุลของสีย้อม RhB ขั้นตอนต่อมาคือ chromophore cleavage ซึ่งเป็นกำจัด benzene intermediates ออก ขั้นตอนต่อมาคือ opening-ring ซึ่งเป็นการทำให้แตกวงสารประกอบอนุพันธ์ของสารมัธยันตร์กลายเป็นสารประกอบอินทรีย์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ยกตัวอย่างเช่น succinic acid 2-hydroxypentanedioic acid และ adipic acid และขั้นตอนสุดท้ายคือ มิเนรัลไลเซชั่นซึ่งเป็นการทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุดดังแสดงในรูปที่ 12

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (decolorization efficacy) สามารถหาค่าได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB จากนั้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

จากรูปที่ 20 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที เห็นได้ว่าสีย้อม RhB ไม่เกิดการสลายตัว แสดงว่าสีย้อม RhB มีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารละลายสีย้อม RhB มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูงเนื่องจากเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีกทั้งสารละลาย RhB มีสีชมพู ทำให้สามารถสังเกตในการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายในระหว่างการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 แล้วทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ เมื่อเวลาผ่านไป 40 นาที พบว่าเกิดการสลายสีย้อม RhB 17.21% แต่อย่างไรเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $AgBr/Bi_2MoO_6$ ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การเติม AgBr โดยที่ 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงสุดกว่าสารตัวอย่างอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB 97.28% เมื่อเวลาผ่านไป 40 นาที โดยสามารถสรุปประสิทธิภาพการสลายของสีย้อม RhB ดังตารางที่ 4

ประสิทธิภาพการสลายตัวสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 10

จากสมการที่ 10 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของระบบการปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 20 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (C_t/C_0) กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยที่สามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟ จากตารางที่ 4 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Bi_2MoO_6 เท่ากับ 5.32×10^{-3} min^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่า $AgBr/Bi_2MoO_6$ ทุกตัวจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB น้อยกว่า $AgBr/Bi_2MoO_6$ โดยที่ 1.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีค่า 3.70×10^{-2} และ 2.5% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีค่า 6.95×10^{-2} min^{-1} และเมื่อปริมาณของ AgBr เพิ่มขึ้นก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยที่ 5.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$ เท่ากับ 8.33×10^{-2} min^{-1} และที่ 10.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 9.52×10^{-2} min^{-1} ทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดเช่นกัน

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ที่คำนวณได้จากการสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้จากสมการที่ 12

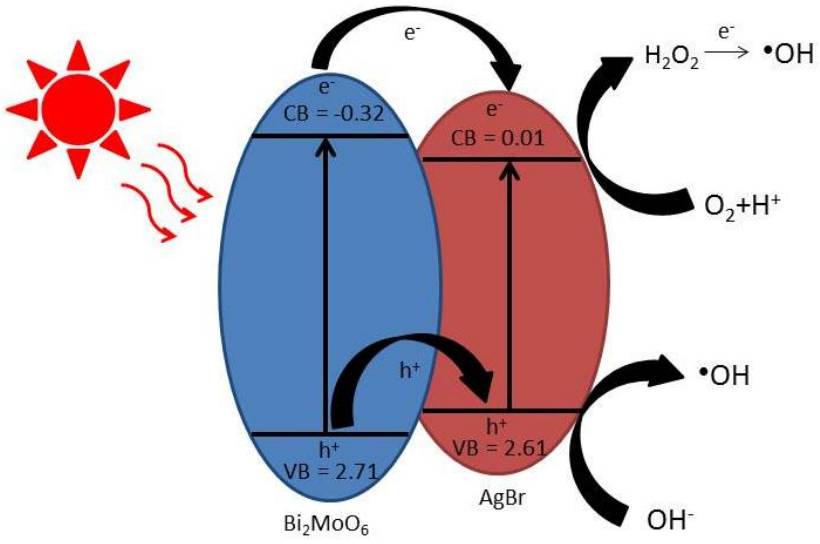
จากตารางที่ 4 เห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่ามากในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่าน้อย

ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgBr/Bi_2MoO_6$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)**	**อัตราการเกิดปฏิกิริยา** k_{app} (min^{-1})	R^2	**ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (min)**
Bi_2MoO_6	17.21%	5.32×10^{-3}	0.9928	130
1.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$	79.42%	3.70×10^{-2}	0.9855	17.27
2.5% $AgBr/Bi_2MoO_6$	93.05%	6.95×10^{-2}	0.9922	9.19
5.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$	96.40%	8.33×10^{-2}	0.9972	7.67
10.0% $AgBr/Bi_2MoO_6$	97.28%	9.52×10^{-2}	0.9866	6.71

แต่อย่างไรก็ตาม การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงความเสถียรภาพในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเติมในสารสลายสีย้อม RhB และฉายแสงที่มองเห็นได้จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จ นำสารละลายมากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาล้างด้วยน้ำ RO และเอทานอลหลายๆครั้งและอบให้แห้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำจนครบ 5 ครั้งจึงได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 20 (d) แสดงให้เห็นว่า 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีความเสถียรภาพสูงเนื่องจากประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB ในการนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 5 ยังมีค่าสูงถึง 80.01% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับครั้งที่ 1 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgBr/Bi_2MoO_6$ มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานเนื่องจากมีประสิทธิภาพและความเสถียรภาพสูง

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 และ $AgBr/Bi_2MoO_6$ ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีย้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกเสนอในรูปที่ 13 ผลการทดลองที่ 1 และรูปที่ 21

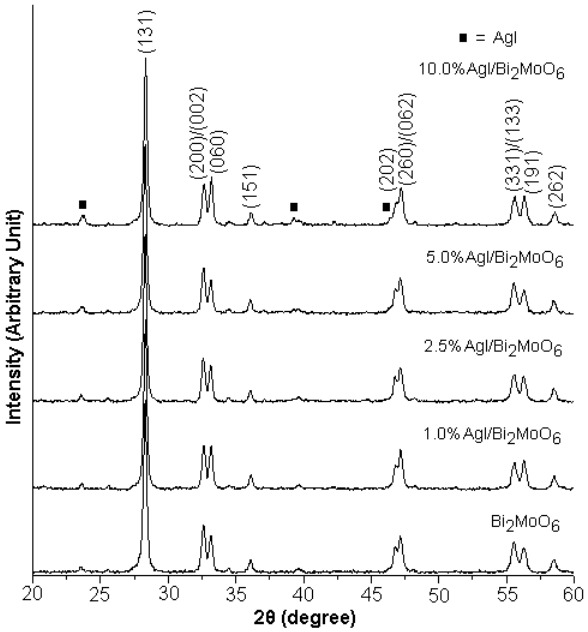


รูปที่ 21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ AgBr/Bi_2MoO_6

เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อเติม AgBr ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 โดยการตกตะกอนและกลายเป็นวัสดุผสมทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ AgBr/Bi_2MoO_6 แตกต่างไปจาก Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 21 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮล ขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{VB} = -0.32 eV) เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ AgBr (E_{VB} = +0.01 eV)[38] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 น้อยกว่า AgBr และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 จากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่สามารถกลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, $^{\bullet}O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/^{\bullet}O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์ ($O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] ออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, E^0= +0.682 eV)[18] จากนั้น H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{CB} = +2.71 eV) เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์แบนด์ของ AgBr (E_{CB} = +2.61 eV)[38] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ AgBr น้อยกว่า Bi_2MoO_6 จากนั้นโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกซิลไอออนสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โฮลในวาเลนซ์แบนด์กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{-}OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$, E^0= +0.199 eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับ

สารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารประกอบอีกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงขึ้นซึ่งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ AgBr/Bi_2MoO_6 ทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เป็น 4-5 เท่า

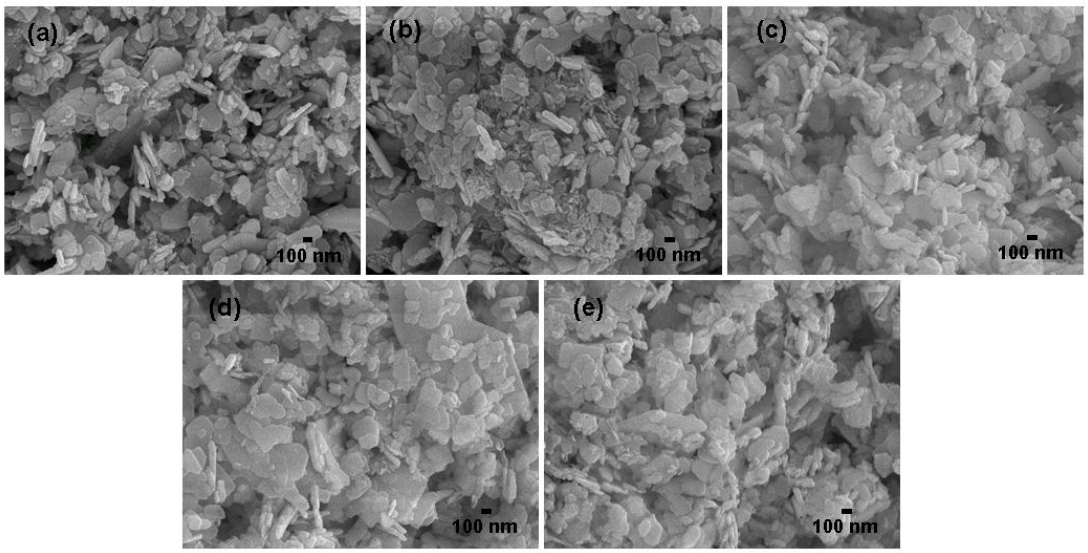
ผลการทดลองที่ 3



รูปที่ 22 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6

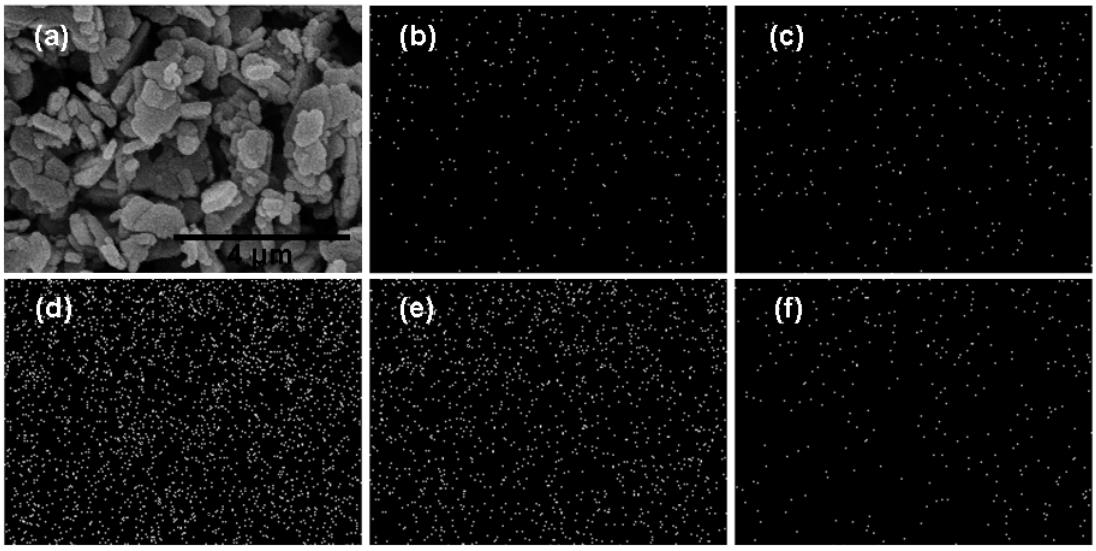
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 22 เห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Bi_2MoO_6 มีโครงสร้าง orthorhombic ของ Bi_2MoO_6 ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS no. 21-0102[25] ซึ่งไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่น และเมื่อเติม AgI ลงไปใน Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่าจะปรากฏพีคใหม่เกิดขึ้นและมีความเข้มของพีคใหม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ AgI ที่เพิ่มขึ้นซึ่งที่ 10% AgI/Bi_2MoO_6 จะเห็นพีคของ AgI ได้ชัดเจนมากขึ้นโดยกำหนดให้ ■ คือ AgI ซึ่งมีโครงสร้างเฮกซะโกนอล (hexagonal) ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS No. 09-0374[25] เห็นได้ว่า AgI/Bi_2MoO_6 มี AgI และ Bi_2MoO_6

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ส่องกราด เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 23 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีลักษณะเป็นแผ่น ไม่มีอนุภาคอื่นๆเกาะบนพื้นผิว และเมื่อเติม AgI ลงไปใน Bi_2MoO_6 ตามอัตราส่วน 1% 2.5% 5% และ 10% รูปที่ 23 (b-e) จะเห็นได้ว่ารูปร่างอนุภาคไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเติม AgI ลงไปไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาค Bi_2MoO_6 แต่อนุภาคของ AgI จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับ โดยสังเกตได้จากรูปที่ 23 (d-e) ที่ 5% และ 10% AgI/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีอนุภาคเล็กๆของ AgI มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จำนวนมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอนุภาคของ AgI ที่มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จะส่งผลให้การรวมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในสลายสีย้อม RhB



รูปที่ 23 ภาพจากกล้อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% AgI/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% AgI/Bi_2MoO_6 (d) 5% AgI/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% AgI/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

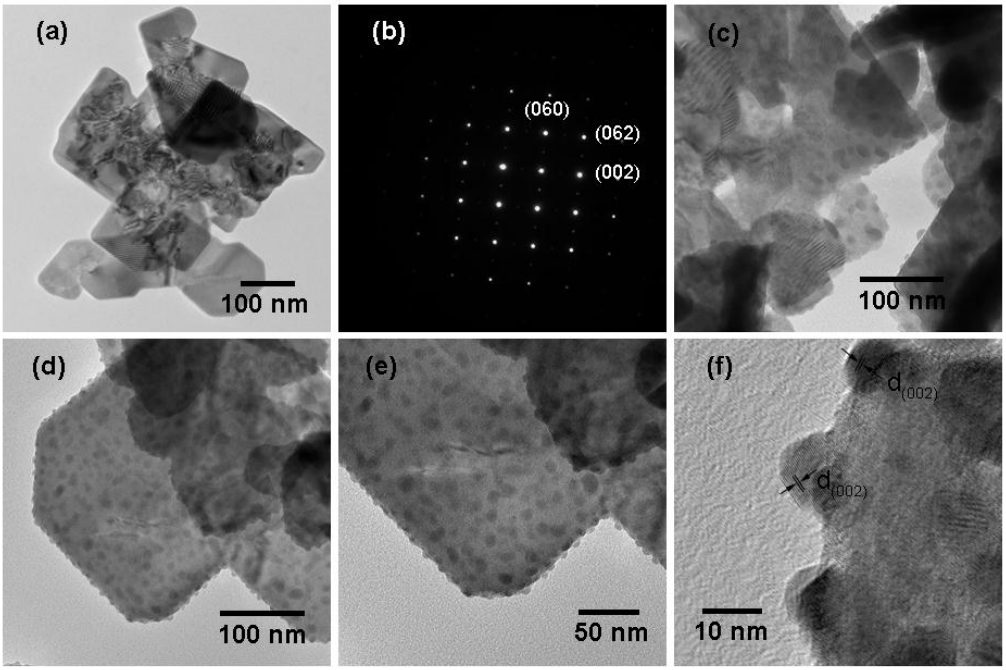
การกระจายตัวของอนุภาคของอะตอมแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกศึกษาด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 24



รูปที่ 24 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% AgI/Bi_2MoO_6 และแสดงภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) I (d) Bi (e) Mo และ (f) O

รูปที่ 24 (a) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ AgI มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 ซึ่งในรูปที่ 24 (b-c) เห็นได้ว่าธาตุ Ag และ I มีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และ

ในรูปที่ 24 (d-f) อะตอมของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับมีอนุภาคของ AgI จึงจะเห็นธาตุ Bi Mo และธาตุ O จากผลข้างต้นเป็นยืนยันได้ว่าอนุภาค AgI กระจายตัวบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6

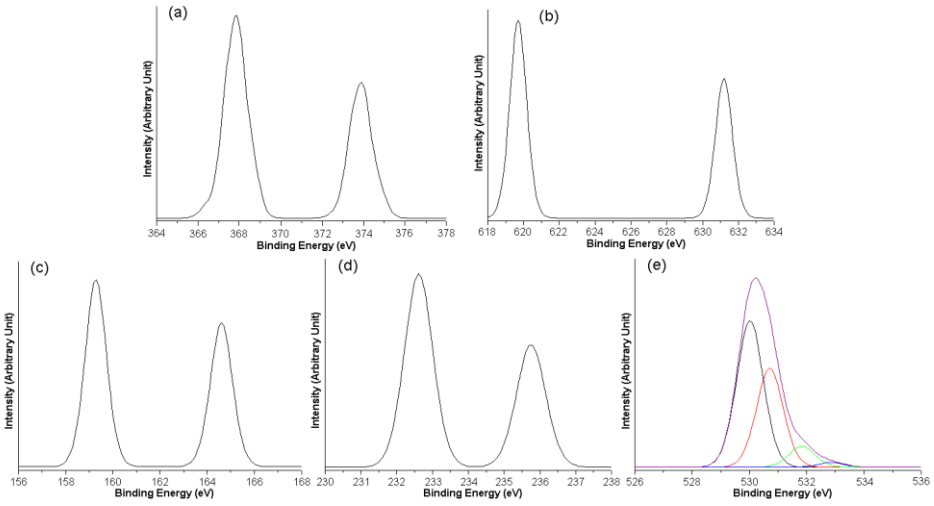


รูปที่ 25 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% AgI/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% AgI/Bi_2MoO_6

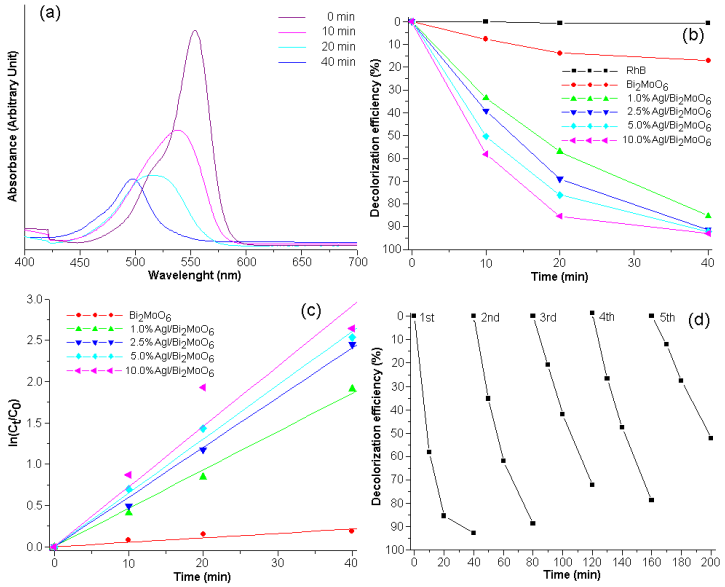
รูปที่ 25 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีรูปร่างเป็นแผ่นเรียบไม่มีอนุภาคใดๆ มาเกาะโดยมีความยาวของแต่ละด้านประมาณ 200-500 nm รูปที่ 25 (b) SAED pattern เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ Bi_2MoO_6 เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (060) (062) และ (002) โดยลำ electron ลงมาในทิศ [100] และเมื่อเติม AgI ลงไปใน Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 25 (c) ที่ 5% AgI/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และในรูปที่ 25 (d-e) ที่ 10% AgI/Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และจากภาพที่กำลังขยายสูงรูปที่ 25 (f) จะเห็นว่ามีอนุภาค AgI เกาะบนผิวของอนุภาค Bi_2MoO_6 โดยสามารถวัดความกว้างของระนาบได้เท่ากับ 0.373 nm ของ AgI

รูปที่ 26 (a-e) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 โดยสามารถพบพีคของ Ag I Bi Mo และ O รูปที่ 26 (a) Ag $3d_{5/2}$ และ Ag $3d_{3/2}$ แสดงในพีค 367.9 และ 373.7 eV ซึ่งเป็น Ag^+ ของ AgI[26] รูปที่ 26 (b) I $3d_{5/2}$ และ I $3d_{3/2}$ แสดงในพีคที่ 619.7 และ 613.2 eV[39] รูปที่ 26 (c) Bi $4f_{5/2}$ และ Bi $4f_{7/2}$ แสดงในพีคที่ 163.6 และ 158.2 eV ซึ่งทุกตัวของ Bi อยู่ในฟอร์มของ Bi^{3+}[9] รูปที่ 26 (d) Mo $3d_{3/2}$ และ Mo $3d_{5/2}$ ของ Mo 4d แสดงในพีคที่ 35.6 และ 37.4

eV ซึ่งเป็น Mo^{6+}[9] สำหรับพีคของ O สามารถเห็นได้หลายพีคคือ 530.00 530.70 531.82 และ 532.84 eV ซึ่งเป็น Bi-O Mo-O O-H ซึ่งดูดซับ H_2O ที่ผิวหน้าและพันธะ C-O เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง[28-29] จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นมี AgI และ Bi_2MoO_6 เป็นองค์ประกอบของ 10% AgI/Bi_2MoO_6 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD SEM EDS และ TEM



รูปที่ 26 แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) I 3d (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s



รูปที่ 27 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 27 จากรูปที่ 27 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% AgI/Bi_2MoO_6 โดยฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อม RhB มีค่า λ_{max} อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 40 นาที ค่าการกลืนแสงของสีย้อม RhB มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องและเห็นได้อีกว่าค่า λ_{max} ของสีย้อมมีค่าลดลงด้วยจาก 554 nm ไปยัง 498 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสีย้อม RhB และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงทำให้ค่า λ_{max} เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา N-deethylation ของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง โดยการสลายสีย้อม Rhodamine B ให้กลายเป็น Rhodamine โดยเห็นว่าเริ่มต้นค่าการดูดกลืนแสง λ_{max} มีค่า 554 nm เมื่อเวลาผ่านไป ค่า λ_{max} ลดลงมาที่ประมาณ 539 nm ซึ่งเป็นสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) เป็น *N*,*N*,*N'*-triethyl rhodamine หลังจากนั้นสลายตัวเป็น *N*,*N'*-diethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 522 nm และสลายตัวเป็น *N*-ethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 510 nm และสุดท้ายสลายตัวเป็น Rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 498 nm ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ conjugated ของ Rhodamine B โดยการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} จาก 554 nm ไปยัง 498 nm[31-33] ดังแสดงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 11 จากงานวิจัยของ K. Jothivenkatachalam และคณะ[30] และ S. Yang และคณะ[34] ได้รายงานว่าการสลายสีย้อม RhB นั้นมีด้วยกัน 4 ขั้นตอนโดยศึกษาด้วยวิธี HPLC ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 N-deethylation เป็นขั้นตอนแรกซึ่งเป็นกำจัดหมู่ N-ethyl ออกจากโมเลกุลของสีย้อม RhB ขั้นตอนต่อมาคือ chromophore cleavage ซึ่งเป็นกำจัด benzene intermediates ออก ขั้นตอนต่อมาคือ opening-ring ซึ่งเป็นการทำให้แตกวงสารประกอบอนุพันธ์ของสารมัธยันตร์กลายเป็นสารประกอบอินทรีย์สานโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ยกตัวอย่างเช่น succinic acid 2-hydroxypentanedioic acid และ adipic acid และขั้นตอนสุดท้ายคือมิเนรัลไลเซชั่นซึ่งเป็นการทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุดดังแสดงในรูปที่ 12

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (decolorization efficacy) สามารถหาค่าได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB จากนั้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

จากรูปที่ 27 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาที เห็นได้ว่าสีย้อม RhB ไม่เกิดการสลายตัว แสดงว่าสีย้อม RhB มีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารละลายสีย้อม RhB มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูงเนื่องจากเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีก

ทั้งสารละลาย RhB มีสีชมพู ทำให้สามารถสังเกตในการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายในระหว่างการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 แล้วทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ เมื่อเวลาผ่านไป 40 นาที พบว่าเกิดการสลายสีย้อม RhB 17.21% แต่อย่างไรเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AgI/Bi_2MoO_6 ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การเติม AgI โดยที่ 10% AgI/Bi_2MoO_6 มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงสุดกว่าสารตัวอย่างอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB 92.89% เมื่อเวลาผ่านไป 40 นาที โดยสามารถสรุปประสิทธิภาพการสลายของสีย้อม RhB ดังตารางที่ 5

ประสิทธิภาพการสลายตัวสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6 สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 10

จากสมการที่ 10 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของระบบการปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 27 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (C_t/C_0) กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยที่สามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟ จากตารางที่ 5 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Bi_2MoO_6 เท่ากับ 5.39×10^{-3} min^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่า AgI/Bi_2MoO_6 ทุกตัวจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB น้อยกว่า AgI/Bi_2MoO_6 โดยที่ 1.0% AgI/Bi_2MoO_6 มีค่า 4.67×10^{-2} และที่ 2.5% AgI/Bi_2MoO_6 มีค่า 6.02×10^{-2} min^{-1} และเมื่อปริมาณของ AgI เพิ่มขึ้นก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยที่ 5.0% AgI/Bi_2MoO_6 เท่ากับ 6.33×10^{-2} min^{-1} และที่ 10.0% AgI/Bi_2MoO_6 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 6.60×10^{-2} min^{-1} ทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดเช่นกัน

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ที่คำนวณได้จากการสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้จากสมการที่ 12

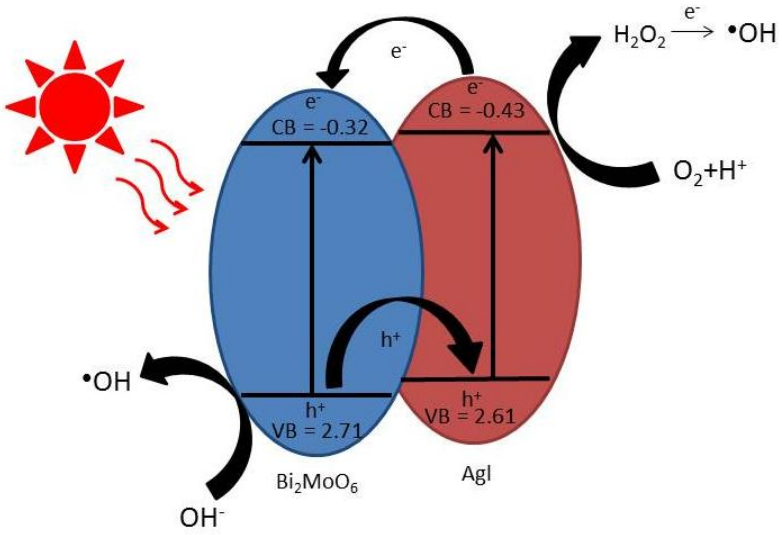
จากตารางที่ 5 เห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่ามาในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่าน้อย

ตารางที่ 5 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% AgI/Bi_2MoO_6

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา k_{app} (min^{-1})	R^2	ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (min)
Bi_2MoO_6	17.21%	5.39×10^{-3}	0.9461	118
1.0% AgI/Bi_2MoO_6	85.24%	4.67×10^{-2}	0.9978	13.6
2.5% AgI/Bi_2MoO_6	91.36%	6.02×10^{-2}	0.9987	10.6
5.0% AgI/Bi_2MoO_6	92.27%	6.33×10^{-2}	0.9932	10.09
10.0% AgI/Bi_2MoO_6	92.89%	6.60×10^{-2}	0.9229	9.68

แต่อย่างไรก็ตาม การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงความเสถียรภาพในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา10% AgI/Bi_2MoO_6 โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเติมในสารสลายสีย้อม RhB และฉายแสงที่มองเห็นได้จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จ นำสารละลายมากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาล้างด้วยน้ำ RO และเอทานอลหลายๆครั้งและอบให้แห้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำจนครบ 5 ครั้งจึงได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 27 (d) แสดงให้เห็นว่า 10% AgI/Bi_2MoO_6 มีความเสถียรภาพสูงเนื่องจากประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB ในการนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 5 ยังมีค่าสูงถึง 78.74% ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา10% AgCl/Bi_2MoO_6 มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานเนื่องจากมีประสิทธิภาพและความเสถียรภาพสูง

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 และ AgI/Bi_2MoO_6 ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีย้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกเสนอในรูปที่ 13 ผลการทดลองที่ 1 และรูปที่ 28

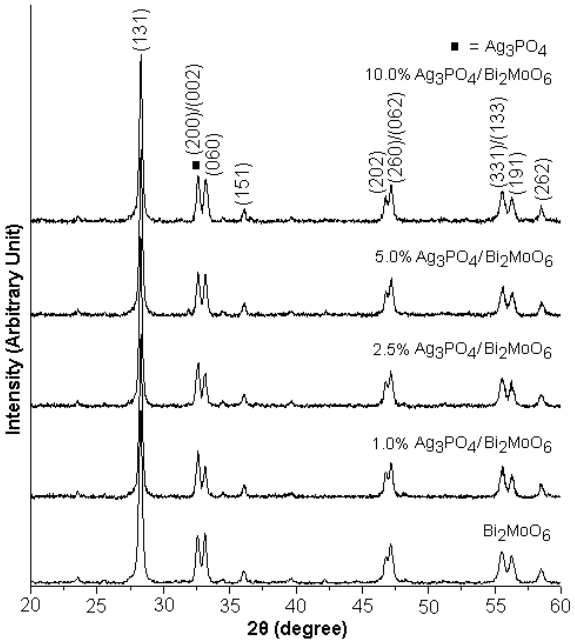


รูปที่ 28 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ AgI/Bi_2MoO_6

เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อเติม AgI ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 โดยการตกตะกอนและกลายเป็นวัสดุผสมทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ AgI/Bi_2MoO_6 แตกต่างไปจาก Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 28 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮลที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ AgI (E_{VB} = -0.43 eV)[40] เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{VB} = -0.32 eV) เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ AgI น้อยกว่า Bi_2MoO_6 และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 จากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, $^{\bullet}O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/^{\bullet}O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์ของ AgI ($O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] และออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, E^0 = +0.682 eV)[18] จากนั้น H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{CB} = +2.71 eV) เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์แบนด์ของ AgI (E_{CB} = +2.61 eV)[40] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ AgI น้อยกว่า Bi_2MoO_6 จากนั้นโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ ไฮดรอกซิลไอออนสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โฮลในวาเลนซ์แบนด์กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{-}OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$, E^0 = +0.199 eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจาก

กลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารอีกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงขึ้นซึ่งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ AgI/Bi_2MoO_6 ทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เป็น 4 เท่า

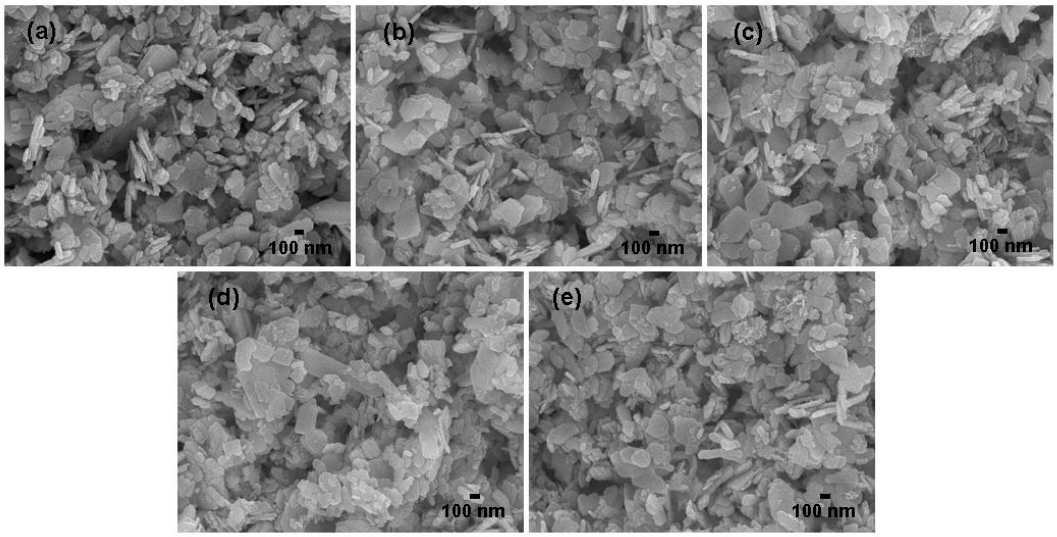
ผลการทดลองที่ 4



รูปที่ 29 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6

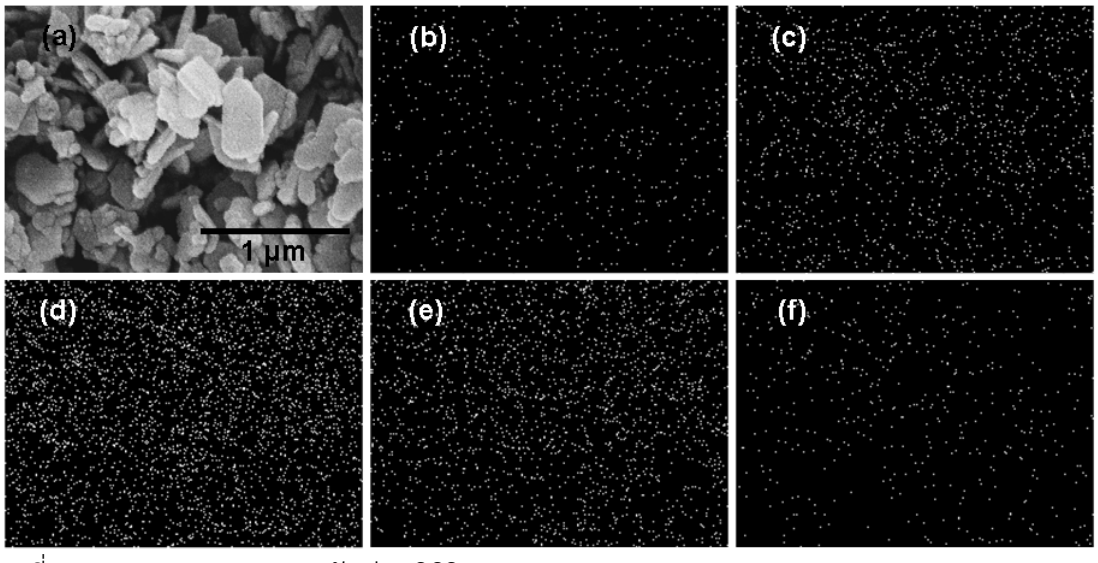
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 29 เห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Bi_2MoO_6 บอกได้ว่าเป็นเฟส orthorhombic ของ Bi_2MoO_6 ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS no. 21-0102[25] ซึ่งไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่น และเมื่อเติม Ag_3PO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่าจะปรากฏพีคใหม่เกิดขึ้นคือพีคที่ 2θ = 33.29° ระนาบ (210) ซึ่งซ้อนทับกับพีคที่ 2θ = 33.29° ระนาบ (002) ของ Bi_2MoO_6 กำหนดให้ ■ คือ Ag_3PO_4 ซึ่งมีโครงสร้าง cubic ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS No. 06-0505[25] เห็นได้ว่า Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มี Ag_3PO_4 และ Bi_2MoO_6

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ส่องกราด เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 30 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีลักษณะเป็นแผ่น ไม่มีอนุภาคอื่นๆเกาะบนพื้นผิว และเมื่อเติม Ag_3PO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 ตามอัตราส่วน 1% 2.5% 5% และ 10% รูปที่ 30 (b-e) จะเห็นได้ว่าอนุภาคไม่มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเติม Ag_3PO_4 ลงไปไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาค Bi_2MoO_6 แต่อนุภาคของ Ag_3PO_4 จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับ โดยสังเกตได้จากรูปที่ 30 (d-e) ที่ 5% และ 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีอนุภาคเล็กๆของ Ag_3PO_4 มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จำนวนมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอนุภาคของ Ag_3PO_4 ที่มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จะส่งผลให้การรวมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในสลายสีย้อม RhB



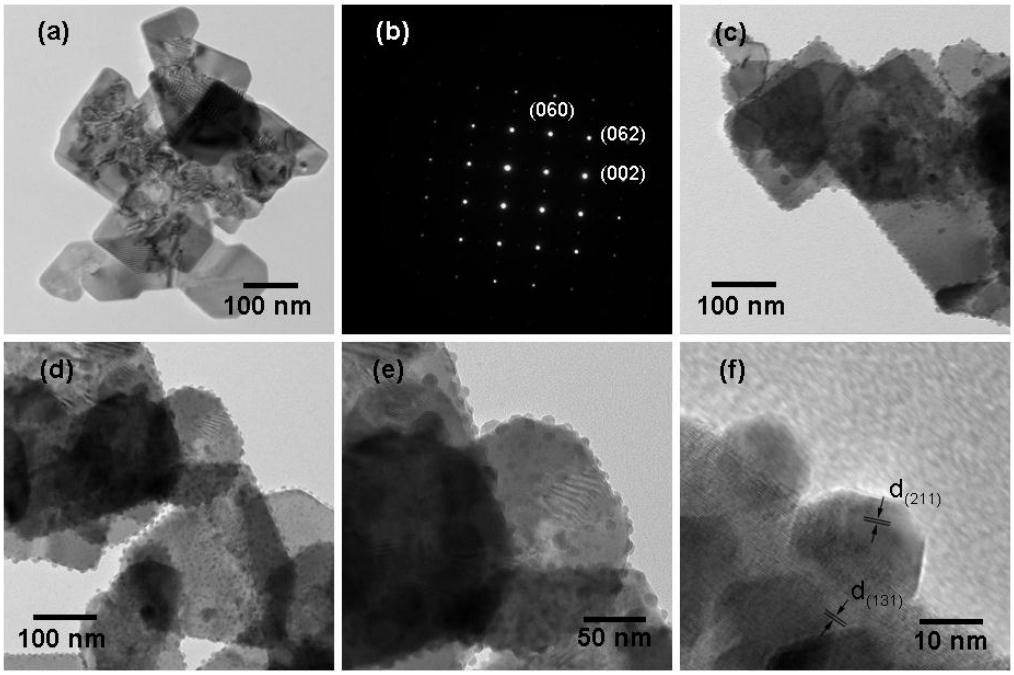
รูปที่ 30 ภาพจากกล้อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (d) 5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

การกระจายตัวของอนุภาคของอะตอมแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกศึกษาด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 31



รูปที่ 31 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และแสดงภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) P (d) Bi (e) Mo และ (f) O

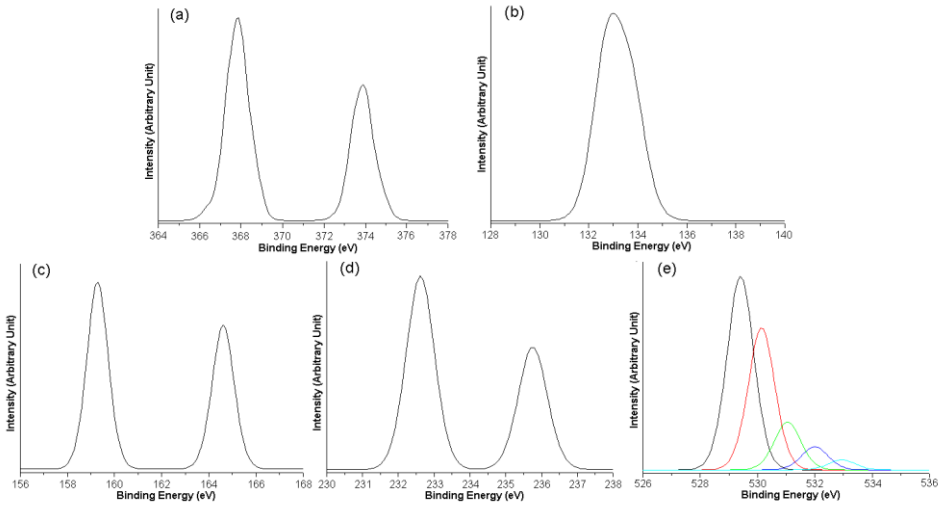
รูปที่ 31 (a) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ Ag_3PO_4 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 ซึ่งในรูปที่ 31 (b-c) เห็นได้ว่าธาตุ Ag และ P มีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และในรูปที่ 31 (d-f) อะตอมของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับมีอนุภาคของ Ag_3PO_4 จึงจะเห็นธาตุ Bi Mo และ O จากผลข้างต้นเป็นยืนยันได้ว่าอนุภาค Ag_3PO_4 กระจายตัวบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6



รูปที่ 32 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6

รูปที่ 32 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีรูปร่างเป็นแผ่นเรียบโดยมีความยาวของแต่ละด้านประมาณ 200-500 nm รูปที่ 32 (b) SAED pattern เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ Bi_2MoO_6 เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (060) (062) และ (002) โดยลำ electron ลงมาในทิศ [100] และเมื่อเติม Ag_3PO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 32 (c) ที่ 5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และในรูปที่ 32 (d-e) ที่ 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 nm มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 เพิ่มมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอ และจากภาพที่กำลังขยายสูงรูปที่ 32 (f) จะเห็นว่ามีอนุภาค Ag_3PO_4 เกาะบนผิวของอนุภาค Bi_2MoO_6 โดยสามารถเห็นระนาบมีความกว้างของระนาบ (211) เท่ากับ 0.237 nm ของ Ag_3PO_4

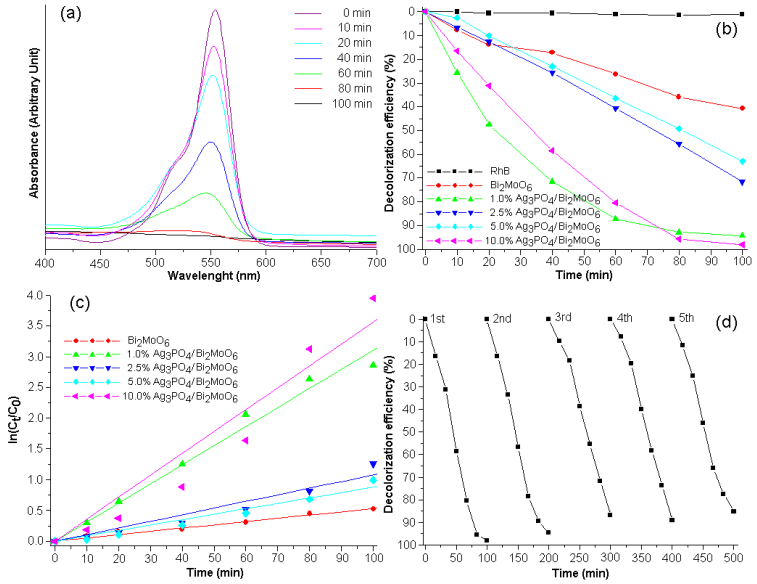
รูปที่ 33 (a-e) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยสามารถพบพีคของ Ag P Bi Mo และ O รูปที่ 33 (a) Ag $3d_{5/2}$ และ Ag $3d_{3/2}$ แสดงในพีคที่ 368.0 และ 373.7 eV ซึ่งเป็น Ag^{+}[26] รูปที่ 33 (b) P^{5+} 2p แสดงในพีคที่ 132.7 eV[41] รูปที่ 33(c) Bi $4f_{5/2}$ และ Bi $4f_{7/2}$ แสดงในพีคที่ 163.6 และ 158.2 eV ซึ่งทุกตัวของ Bi อยู่ในฟอร์มของ Bi^{3+}[9] รูปที่ 33 (d) Mo $3d_{3/2}$ และ Mo $3d_{5/2}$ ของ Mo 4d แสดงในพีคที่ 35.6 และ 37.4 eV ซึ่งเป็น Mo^{6+}[9] สำหรับพีคของ O สามารถเห็นได้หลายพีคคือ 530.00 530.70 531.82 และ 532.84 eV ซึ่งเป็น Bi-O Mo-O O-H ซึ่งดูดซับ H_2O ที่ผิวหน้าและพันธะ C-O เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง[28-29] จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นมี Ag_3PO_4 และ Bi_2MoO_6 เป็นองค์ประกอบของ 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD SEM EDS และ TEM



รูปที่ 33 แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) P 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 34 จากรูปที่ 34 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ โดยฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อม RhB มีค่า λ_{max} อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 100 นาที ค่าการกลืนแสงของสีย้อม RhB มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องและเห็นได้อีกว่าค่า λ_{max} ของสีย้อมมีค่าลดลงด้วยจาก 554 nm ไปยัง 498 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสีย้อม RhB และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงทำให้ค่า λ_{max} เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา N-deethylation ของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง โดยการสลายสีย้อม Rhodamine B ให้กลายเป็น

Rhodamine โดยเห็นว่าเริ่มต้นค่าการดูดกลืนแสง λ_{max} มีค่า 554 nm เมื่อเวลาผ่านไป ค่า λ_{max} ลดลงมาที่ประมาณ 539 nm ซึ่งเป็นสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) เป็น *N*,*N*,*N*′-triethyl rhodamine หลังจากนั้นสลายตัวเป็น *N*,*N*′-diethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 522 nm และสลายตัวเป็น *N*-ethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 510 nm และสุดท้ายสลายตัวเป็น Rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 498 nm ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ conjugated ของ Rhodamine B โดยการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} จาก 554 nm ไปยัง 498 nm[31-33] ดังแสดงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 34 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6

งานวิจัยของ K. Jothivenkatachalam และคณะ[30] และ S. Yang และคณะ[34] ได้รายงานว่าการสลายสีย้อม RhB นั้นมีด้วยกัน 4 ขั้นตอนโดยศึกษาด้วยวิธี HPLC ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 N-deethylation เป็นขั้นตอนแรกซึ่งเป็นกำจัดหมู่ N-ethyl ออกจากโมเลกุลของสีย้อม RhB ขั้นตอนต่อมาคือ chromophore cleavage ซึ่งเป็นกำจัด benzene intermediates ออก ขั้นตอนต่อมาคือ opening-ring ซึ่งเป็นการทำให้แตกวงสารประกอบอนุพันธ์ของสารมัธยันตร์กลายเป็นสารประกอบอินทรีย์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ยกตัวอย่างเช่น succinic acid 2-hydroxypentanedioic

acid และ adipic acid และขั้นตอนสุดท้ายคือมิเนรัลไลเซชั่นซึ่งเป็นการทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุดดังแสดงในรูปที่ 12

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (decolorization efficacy) สามารถหาค่าได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB จากนั้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

จากรูปที่ 34 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที เห็นได้ว่าสีย้อม RhB ไม่เกิดการสลายตัว แสดงว่าสีย้อม RhB มีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารละลายสีย้อม RhB มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูงเนื่องจากเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีกทั้งสารละลาย RhB มีสีชมพู ทำให้สามารถสังเกตในการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายในระหว่างการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 แล้วทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที พบว่าเกิดการสลายสีย้อม RhB 40.73% แต่อย่างไรเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงขึ้นการเติม Ag_3PO_4 โดยที่ 1% และ 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงกว่าสารตัวอย่างอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB 94.25% และ 98.07% เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที โดยสามารถสรุปประสิทธิภาพการสลายของสีย้อม RhB ดังตารางที่ 6

ประสิทธิภาพการสลายตัวสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% $AgCl/Bi_2MoO_6$ สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 (pseudo-first-order) จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 10

จากสมการที่ 10 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของระบบการปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 34 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (C_t/C_0) กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยที่สามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟ จากตารางที่ 6 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Bi_2MoO_6 เท่ากับ 5.32×10^{-3} min^{-1} ซึ่งมีค่ามากว่า Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ทุกตัวจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB น้อยกว่า Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 โดยที่ 1.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีค่าคือ 2.86×10^{-2} min^{-1} ที่ 2.5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีค่าคือ 1.25×10^{-2} min^{-1} และที่ 5.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีค่าคือ 0.99×10^{-2} min^{-1} และเมื่อปริมาณของ Ag_3PO_4 เพิ่มขึ้นก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยที่ 10.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 3.95×10^{-2} min^{-1} ทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดเช่นกัน

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ที่คำนวณได้จากการสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้จากสมการที่ 12

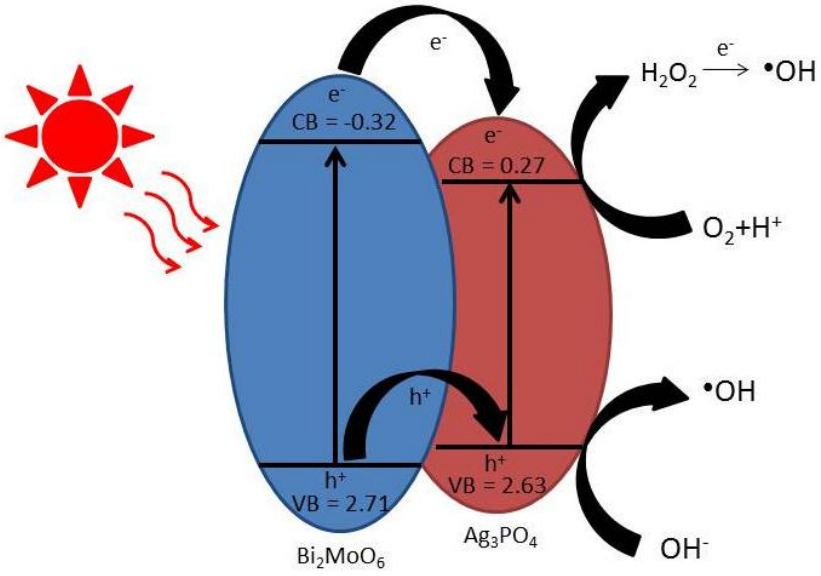
จากตารางที่ 6 เห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่ามาก ในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่าน้อย

ตารางที่ 6 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)**	**อัตราการเกิดปฏิกิริยา** k_{app} **(min^{-1})**	R^2	**ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (min)**
Bi_2MoO_6	40.73%	5.32×10^{-3}	0.9928	130
1.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6	94.25%	2.86×10^{-2}	0.9841	22.34
2.5% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6	71.61%	1.25×10^{-2}	0.9392	51.12
5.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6	62.93%	0.99×10^{-2}	0.9566	64.54
10.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6	98.07%	3.95×10^{-2}	0.9352	16.18

แต่อย่างไรก็ตาม การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงความเสถียรภาพในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเติมในสารสลายสีย้อม RhB และฉายแสงที่มองเห็นได้จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จ นำสารละลายมากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา ล้างด้วยน้ำ RO และเอทานอลหลายๆครั้งและอบให้แห้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำจนครบ 5 ครั้งจึงได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 34 (d) แสดงให้เห็นว่า 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีความเสถียรภาพสูงเนื่องจากประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB ในการนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 5 ยังมีค่าสูงถึง 85.13% ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานเนื่องจากมีประสิทธิภาพและความเสถียรภาพสูง

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 และ Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีย้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกเสนอในรูปที่ 13 ผลการทดลองที่ 1 และรูปที่ 35

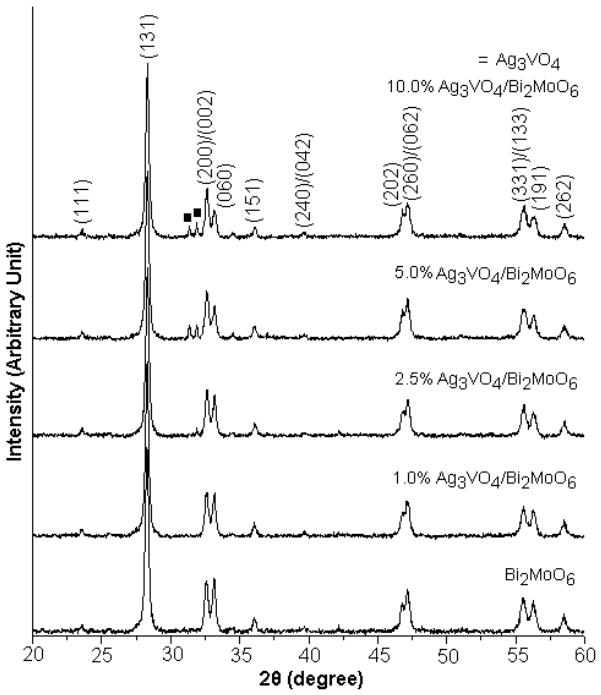


รูปที่ 35 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6

เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อเติม Ag_3PO_4 ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 โดยการตกตะกอนและกลายเป็นวัสดุผสมทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 แตกต่างไปจาก Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 35 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{VB} = -0.32 eV) เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ Ag_3PO_4 (E_{VB} = +0.27 eV)[42] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 น้อยกว่า Ag_3PO_4 และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 จากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่สามารถกลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, $^{\bullet}O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/^{\bullet}O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของวาเลนซ์แบนด์ ($O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] ออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, E^0 = +0.682 eV)[18] จากนั้น H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{CB} = +2.71 eV) เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์แบนด์ของ Ag_3PO_4 (E_{CB} = +2.63 eV)[42] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ Ag_3PO_4 น้อยกว่า Bi_2MoO_6 จากนั้นโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกซิลไอออนสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โฮลในวาเลนซ์แบนด์กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{-}OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^-$, E^0 = +0.199 eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น

ทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารอีกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงขึ้นซึ่งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6 ทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เป็น 2 เท่า

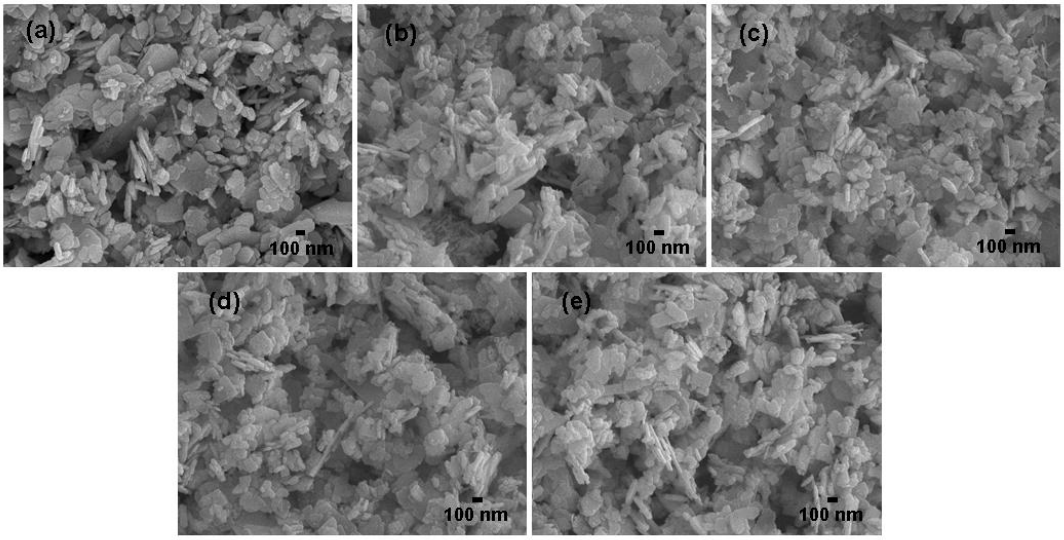
ผลการทดลองที่ 5



รูปที่ 36 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6

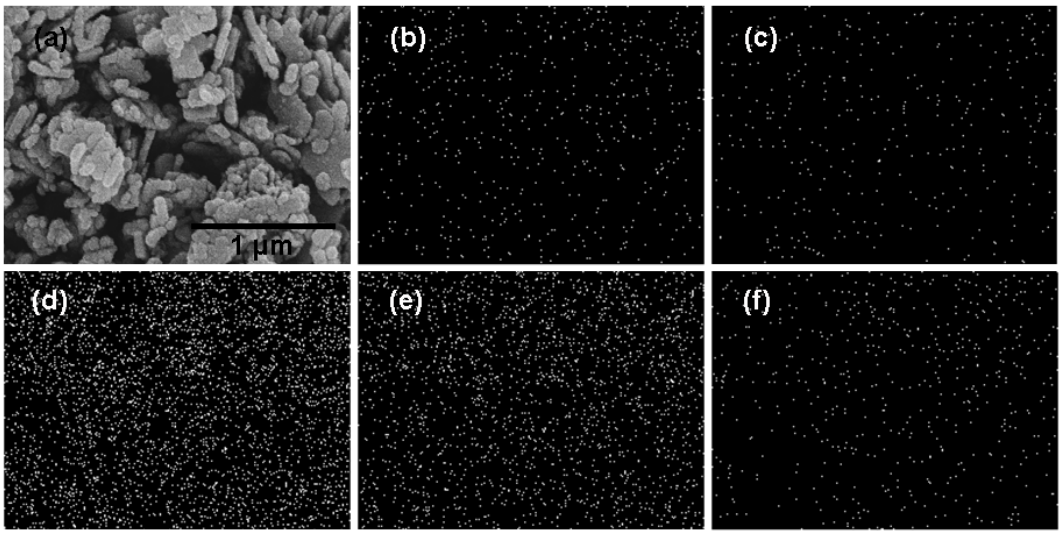
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 36 เห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Bi_2MoO_6 มีโครงสร้าง orthorhombic ของ Bi_2MoO_6 ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS no. 21-0102[25] ซึ่งไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่น และเมื่อเติม Ag_3VO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่าจะปรากฏพีคใหม่เกิดขึ้นและมีความเข้มของพีคใหม่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ag_3VO_4 ที่เพิ่มขึ้นซึ่งที่ 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 จะเห็นพีคของ Ag_3VO_4 ได้ชัดเจนมากขึ้น โดยกำหนดให้ ■ คือ Ag_3VO_4 ซึ่งมีโครงสร้างมอนอคลินิค (monoclinic) ถูกอ้างอิงด้วย JCPDS No. 43-0542[25] เห็นได้ว่า Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มี Ag_3VO_4 และ Bi_2MoO_6

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ส่องกราด เพื่อศึกษาสัณฐานและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 37 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีลักษณะเป็นแผ่น ไม่มีอนุภาคอื่นๆเกาะบนพื้นผิว และเมื่อเติม Ag_3VO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 ตามอัตราส่วน 1% 2.5% 5% และ 10% รูปที่ 37 (b-e) จะเห็นได้ว่าอนุภาคไม่มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเติม Ag_3VO_4 ลงไปไม่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาค Bi_2MoO_6 แต่อนุภาคของ Ag_3VO_4 จะเกาะอยู่บนพื้นผิวของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับ โดยสังเกตได้จากรูปที่ 37 (d-e) ที่ 5% และ 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีอนุภาคเล็กๆของ Ag_3VO_4 มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จำนวนมากและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอนุภาคของ Ag_3VO_4 ที่มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 จะส่งผลให้การรวมกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB



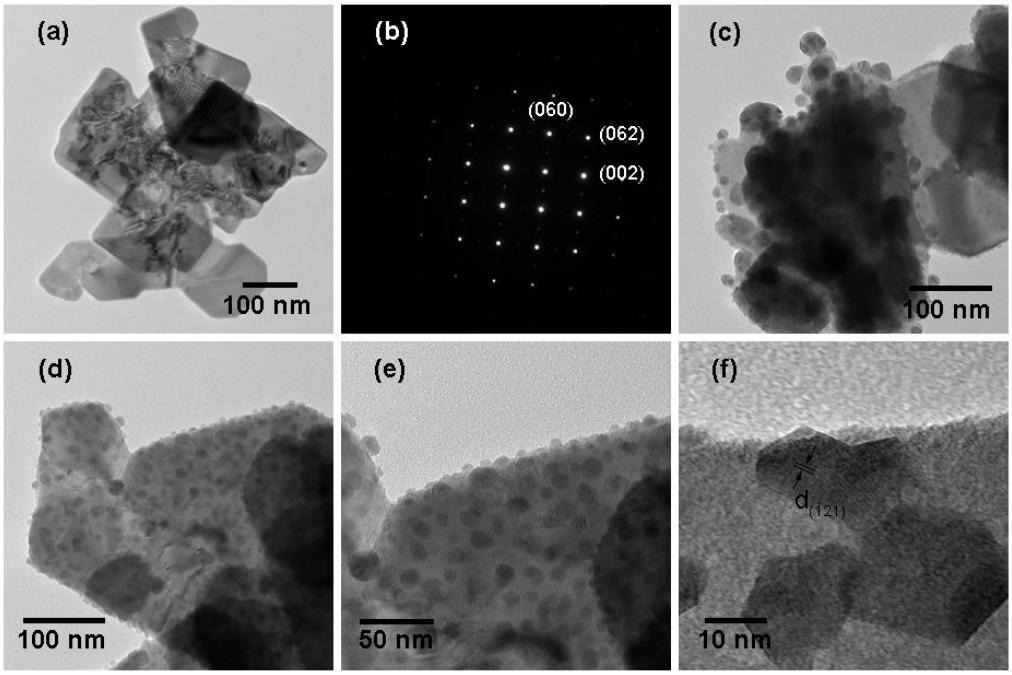
รูปที่ 37 ภาพจากกล้อง SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Bi_2MoO_6 (b) 1% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (c) 2.5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (d) 5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และ (e) 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

การกระจายตัวของอนุภาคของอะตอมแต่ละชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกศึกษาด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 38



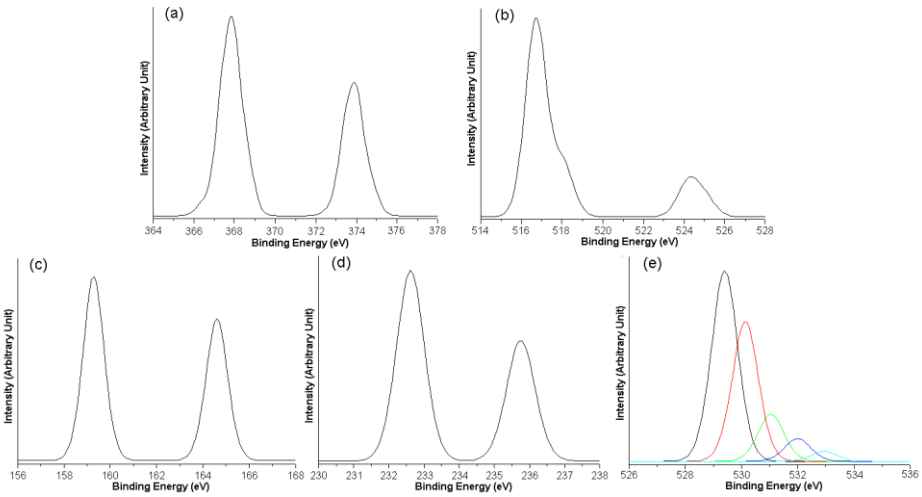
รูปที่ 38 ภาพจาก SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 10 Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และแสดงภาพจาก EDS mapping ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (b) Ag (c) V (d) Bi (e) Mo และ (f) O

รูปที่ 38 (a) จะเห็นได้ว่าอนุภาคของ Ag_3VO_4 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 ซึ่งในรูปที่ 38 (b-c) เห็นได้ว่าธาตุ Ag และ V มีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และในรูปที่ 38 (d-f) อะตอมของ Bi_2MoO_6 ซึ่งเป็นตัวรองรับมีอนุภาคของ Ag_3VO_4 จึงจะเห็นธาตุ Bi Mo และ O จากผลข้างต้นเป็นยืนยันได้ว่าอนุภาค Ag_3VO_4 กระจายตัวบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6



รูปที่ 39 แสดงภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a-b) Bi_2MoO_6 (c) 5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 และ (d-f) 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6

รูปที่ 39 (a) เห็นได้ว่าอนุภาคของ Bi_2MoO_6 มีรูปร่างเป็นแผ่นเรียบโดยมีความยาวของแต่ละด้านประมาณ 200-500 nm รูปที่ 39 (b) SAED pattern เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ Bi_2MoO_6 เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (060) (062) และ (002) โดยลำ electron ลงมาในทิศ [100] และเมื่อเติม Ag_3VO_4 ลงไปใน Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 39 (c) ที่ 5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 และในรูปที่ 39 (d-e) ที่ 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 เห็นได้ว่ามีอนุภาคขนาดเล็กมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7-10 nm มาเกาะบนผิวหน้าของอนุภาค Bi_2MoO_6 เพิ่มมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอ และจากภาพที่กำลังขยายสูงรูปที่ 39 (f) จะเห็นว่ามีอนุภาค Ag_3VO_4 เกาะบนผิวของอนุภาค Bi_2MoO_6 โดยสามารถเห็นระนาบมีความกว้างของระนาบ (-121) เท่ากับ 0.28 nm ของ Ag_3VO_4

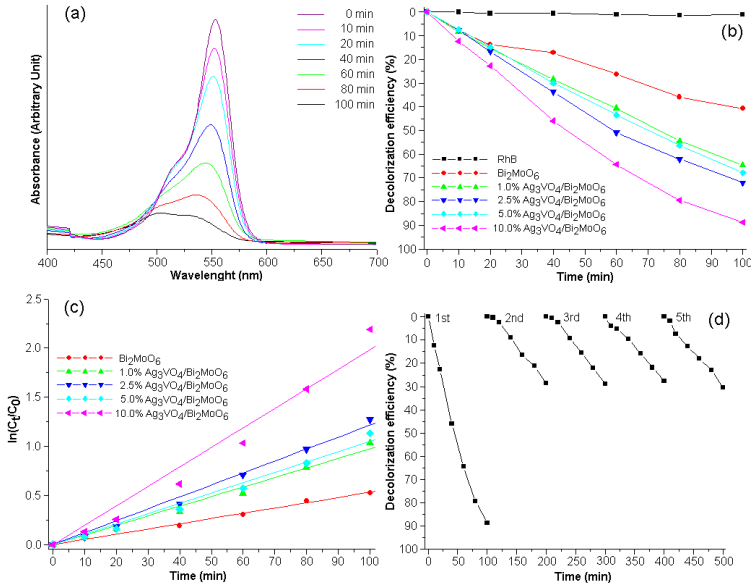


รูปที่ 40 แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (a) Ag 3d (b) V 2p (c) Bi 4f (d) Mo 3d และ (e) O 2s

รูปที่ 40 (a-e) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 โดยสามารถพบพีคของ Ag V Bi Mo และ O รูปที่ 40 (a) Ag $3d_{5/2}$ และ Ag $3d_{3/2}$ แสดงในพีคที่ 368.0 และ 373.7 eV ซึ่งเป็น Ag^{+}[26] รูปที่ 4.xx (b) V $2p_{3/2}$ และ V $2p_{5/2}$ แสดงในพีคที่ 516.7 และ 524.0 eV[43] รูปที่ 40 (c) Bi $4f_{5/2}$ และ Bi $4f_{7/2}$ แสดงในพีคที่ 163.6 และ 158.2 eV ซึ่งทุกตัวของ Bi อยู่ในฟอร์มของ Bi^{3+}[9] รูปที่ 40 (d) Mo $3d_{3/2}$ และ Mo $3d_{5/2}$ ของ Mo 4d แสดงในพีคที่ 35.6 และ 37.4 eV ซึ่งเป็น Mo^{6+}[9] สำหรับพีคของ O สามารถเห็นได้หลายพีคคือ 530.00 530.70 531.82 และ 532.84 eV ซึ่งเป็น Bi-O Mo-O O-H ซึ่งดูดซับ H_2O ที่ผิวหน้าและพันธะ C-O เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง[28-29] จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นมี Ag_3VO_4 และ Bi_2MoO_6 เป็นองค์ประกอบของ 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD SEM EDS และ TEM

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 41 จากรูปที่ 41 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 โดยฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายสีย้อม RhB มีค่า λ_{max} อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 100 นาที ค่าการกลืนแสงของสีย้อม RhB มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องและเห็นได้อีกว่าค่า λ_{max} ของสีย้อมมีค่าลดลงด้วยจาก 554 nm ไปยัง 498 nm เนื่องจากเกิดการสลายตัวของสีย้อม RhB และมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงทำให้ค่า λ_{max} เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา N-deethylation ของโมเลกุลสีย้อม RhB ระหว่างการฉายแสง โดยการสลายสีย้อม Rhodamine B ให้กลายเป็น

Rhodamine โดยเห็นว่าเริ่มต้นค่าการดูดกลืนแสง λ_{max} มีค่า 554 nm เมื่อเวลาผ่านไป ค่า λ_{max} ลดลงมาที่ประมาณ 539 nm ซึ่งเป็นสลายสีย้อม Rhodamine B (RhB) เป็น *N*,*N*,*N*′-triethyl rhodamine หลังจากนั้นสลายตัวเป็น *N*,*N*′-diethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 522 nm และสลายตัวเป็น *N*-ethyl rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 510 nm และสุดท้ายสลายตัวเป็น Rhodamine ที่ค่า λ_{max} = 498 nm ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ conjugated ของ Rhodamine B โดยการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} จาก 554 nm ไปยัง 498 nm[31-33] ดังแสดงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 41 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 (d) แสดงเสถียรภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6

งานวิจัยของ K. Jothivenkatachalam และคณะ[30] และ S. Yang และคณะ[34] ได้รายงานว่าการสลายสีย้อม RhB นั้นมีด้วยกัน 4 ขั้นตอนโดยศึกษาด้วยวิธี HPLC ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 N-deethylation เป็นขั้นตอนแรกซึ่งเป็นกำจัดหมู่ N-ethyl ออกจากโมเลกุลของสีย้อม RhB ขั้นตอนต่อมาคือ chromophore cleavage ซึ่งเป็นกำจัด benzene intermediates ออก ขั้นตอนต่อมาคือ opening-ring ซึ่งเป็นการทำให้แตกวงสารประกอบอนุพันธ์ของสารมัธยันตร์กลายเป็นสารประกอบอินทรีย์สานโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ยกตัวอย่างเช่น succinic acid 2-hydroxypentanedioic

acid และ adipic acid และขั้นตอนสุดท้ายคือมิเนรัลไลเซชั่นซึ่งเป็นการทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุดดังแสดงในรูปที่ 12

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB (decolorization efficacy) สามารถหาค่าได้โดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 554 nm ซึ่งเป็นค่าความยาวคลื่นการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB จากนั้นสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้จากสมการที่ 13

จากรูปที่ 41 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 100 นาที เห็นได้ว่าสีย้อม RhB ไม่เกิดการสลายตัว แสดงว่าสีย้อม RhB มีความเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาโฟโตไลซิส (photolysis) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารละลายสีย้อม RhB มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูงเนื่องจากเป็นสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอน ทำให้ไม่สามารถสลายตัวได้ในธรรมชาติ จึงถูกเลือกมาเป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ อีกทั้งสารละลาย RhB มีสีชมพู ทำให้สามารถสังเกตในการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายในระหว่างการทดลอง และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 แล้วทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที พบว่าเกิดการสลายสีย้อม RhB 40.73% แต่อย่างไรเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การเติม Ag_3VO_4 โดยที่ 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงสุดกว่าสารตัวอย่างอื่น ๆ โดยมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB 88.81% เมื่อเวลาผ่านไป 100 นาที โดยสามารถสรุปประสิทธิภาพการสลายของสีย้อม RhB ดังตารางที่ 7

ประสิทธิภาพการสลายตัวสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 10

จากสมการที่ 10 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของระบบการปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 41 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln (C_t/C_0) กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) โดยที่สามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟ จากตารางที่ 7 เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Bi_2MoO_6 เท่ากับ 5.32×10^{-3} min^{-1} ซึ่งมีค่ามากว่า Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ทุกตัวจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB น้อยกว่า Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 โดยที่ 1.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มีค่าคือ9.83×10^{-3} min^{-1} และที่ 2.5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มีค่าคือ 1.22×10^{-2} min^{-1} และเมื่อปริมาณของ Ag_3VO_4 เพิ่มขึ้นก็ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วยที่ 5.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 เท่ากับ 1.02×10^{-2} min^{-1} และที่ 10.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 2.01×10^{-2} min^{-1} ทำให้มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงสุดเช่นกัน

จากอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ที่คำนวณได้จากการสมการข้างต้น สามารถนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา มาคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้ จากสมมติฐานที่ว่าเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 จึงสามารถคำนวณหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายสีย้อม RhB ได้จากสมการที่ 12

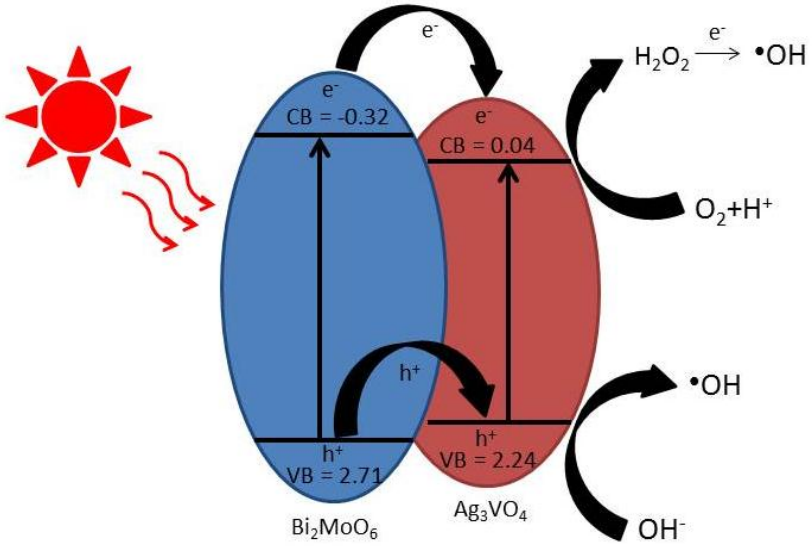
จากตารางที่ 7 เห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่ามาก ในทางตรงกันข้ามเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาจะมีค่าน้อย

ตารางที่ 7 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 R^2 และค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)**	**อัตราการเกิดปฏิกิริยา** k_{app} **(min^{-1})**	R^2	**ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา (min)**
Bi_2MoO_6	40.73%	5.32×10^{-3}	0.9928	130
1.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6	64.51%	9.83×10^{-3}	0.9949	65.0
2.5% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6	72.02%	1.22×10^{-2}	0.9973	52.38
5.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6	67.78%	1.02×10^{-2}	0.9946	62.65
10.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6	88.81%	2.01×10^{-2}	0.9901	31.79

แต่อย่างไรก็ตาม การใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงความเสถียรภาพในการใช้งาน ดังนั้นจึงได้ทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดสอบการใช้ซ้ำจำนวน 5 ครั้งของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเติมในสารสลายสีย้อม RhB และฉายแสงที่มองเห็นได้จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จ นำสารละลายมากรองแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา ล้างด้วยน้ำ RO และเอทานอลหลายๆครั้งและอบให้แห้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำจนครบ 5 ครั้งจึงได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 41 (d) แสดงให้เห็นว่า 10% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 มีความเสถียรภาพต่ำเนื่องจากประสิทธิภาพการสลายสีย้อม RhB ในการนำกลับมาใช้ซ้ำครั้งที่ 5 ยังมีค่าเพียง 30.47% ซึ่งมีค่าน้อยกว่า Bi_2MoO_6 เป็นผลมาจากสารตัวอย่างเกิดการดูดซับอนุภาคของสีย้อมมากจนเกินไปทำให้สารตัวอย่างดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้น้อยกว่าการทำใช้ซ้ำครั้งที่ 1 จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ลดลงได้

กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 และ Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีย้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกเสนอในรูปที่ 13 ผลการทดลองที่ 1 และรูปที่ 42



รูปที่ 42 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6

เมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Bi_2MoO_6 เมื่อเติม Ag_3VO_4 ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2MoO_6 โดยการตกตะกอนและกลายเป็นวัสดุผสมทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 แตกต่างไปจาก Bi_2MoO_6 ดังแสดงในรูปที่ 13 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ของทั้งสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนจากคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{VB} = -0.32 eV) เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของ Ag_3VO_4 (E_{VB} = +0.04 eV)[44] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าคอนดักชันแบนด์ของ Bi_2MoO_6 น้อยกว่า Ag_3VO_4 และจากนั้นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับ O_2 จากสารละลายซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่สามารถกลายเป็นไอออนซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล (superoxide radicals, $^{\bullet}O_2^-$) ได้เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของ $O_2/^{\bullet}O_2^-$ มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของวาเลนซ์แบนด์ ($O_2 + e^- \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^-$, E^0 = -0.33 eV)[17] ออกซิเจนจึงรับอิเล็กตรอนกลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, E^0 = +0.682 eV)[18] จากนั้น H_2O_2 รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิแดนท์ (oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในขณะเดียวกันโฮลจากวาเลนซ์แบนด์ของ Bi_2MoO_6 (E_{CB} = +2.71 eV) เคลื่อนที่ไปยังวาเลนซ์ของ Ag_3VO_4 (E_{CB} = +2.24 eV)[44] เนื่องจากมีค่าศักย์ไฟฟ้าวาเลนซ์แบนด์ของ Ag_3VO_4 น้อยกว่า Bi_2MoO_6 จากนั้นโฮลจะเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันกับไฮดรอกซิลไอออนสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่โฮลในวาเลนซ์แบนด์กลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($^{-}OH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + e^{-}$, $E^{0} = +0.199$ eV)[17] จากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์และเกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งจากกลไกที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลต่ำลงเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์ของสารอีกตัวได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB สูงขึ้นซึ่งประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 ทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เป็น 2 เท่า

สรุปผลการทดลอง

1. สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ทุกตัวเมื่อนำมาทดสอบด้วย XRD, SEM, TEM, EDS และ XPS จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นวัสดุผสม AgX/Bi_2MoO_6 (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y/Bi_2MoO_6 (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) ซึ่งจากพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สารตัวอย่างมีความเป็นผลึกและไม่มีพีคการเลี้ยวเบนของสารตัวอื่นและจากภาพ SEM เห็นได้ว่ามีอนุภาค AgX (X = Br^-, Cl^- และ I^-) และ Ag_3Y (Y = PO_4^{3-} และ VO_4^{3-}) เกาะอยู่บนผิวของ Bi_2MoO_6

2. จากผลการทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ซึ่งสามารถแยกได้เป็น 2 ส่วนตามตารางที่ 8 ซึ่งเห็นได้ว่า 10.0% AgBr/Bi_2MoO_6 มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 40 นาทีเหมาะสมกับการนำไปใช้งานมากที่สุด

ตารางที่ 8 แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**เวลาในการฉายแสง (นาที)**	**ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม (%)**	**อัตราการเกิดปฏิกิริยา k_{app} (min^{-1})**
10.0% AgCl/Bi_2MoO_6	100	92.45%	2.83×10^{-2}
10.0% AgBr/Bi_2MoO_6	40	97.28%	9.52×10^{-2}
10.0% AgI/Bi_2MoO_6	40	92.89%	6.60×10^{-2}
10.0% Ag_3PO_4/Bi_2MoO_6	100	98.07%	3.95×10^{-2}
10.0% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6	100	88.81%	2.01×10^{-2}

3. ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ของสารตัวอย่างทุกตัวมีค่ามากกว่า Bi_2MoO_6 เนื่องจากการสังเคราะห์เป็นวัสดุผสมต่างชนิด ทำให้สารตัวอย่างมีการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลช้าลงเป็นผลให้ประสิทธิภาพสีย้อมสูงขึ้น

บรรณานุกรม

[1] J. Li, X. Xu, X. Liu, C. Yu, D. Yan, Z. Sun, L. Pan, Sn doped TiO_2 nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis, Journal of Alloys and Compounds, 679 (2016), 454-462.

[2] X. Yanga, Y. Wang, Z. Wang, X. Lv, H. Jia, J. Kong, M. Yu, Preparation of CdS/TiO_2 nanotube arrays and the enhanced photocatalytic property, Ceramics International, 42 (2016), 7192–7202.

[3] A. Ashar, M. Iqbal, I. A. Bhatti, M. Z. Ahmad, K. Qureshi, J. Nisar, I. H. Bukhari, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation, Journal of Alloys and Compounds, 678 (2016), 126-136.

[4] พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล. นาโนเทคโนโลยีเพื่อสิ่งแวดล้อม. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2557.

[5] A. M. Cruz, S. O. Alfaro, Synthesis and characterization of γ-Bi_2MoO_6 prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation, Journal of Molecular Catalysis A, 320 (2010), 85–91.

[6] L. Zhang, T. Xu, X. Zhao, Y. Zhu, Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities, Applied Catalysis B, 98 (2010), 138–146.

[7] L. Xie, J. Ma, G. Xu, Preparation of a novel Bi_2MoO_6 flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B, Materials Chemistry and Physics, 110 (2008), 197–200.

[8] J. Bi, L.Wu, J. Li, Z. Li, X. Wang, X. Fu, Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi_2MoO_6 photocatalysts with different morphologies, Acta Materialia, 55 (2007), 4699–4705.

[9] Y. Feng, X. Yan, C. Liu, Y. Hong, L. Zhu, M. Zhou, W. Shi, Hydrothermal synthesis of CdS/Bi_2MoO_6 heterojunction photocatalysts with excellent visible-light-driven photocatalytic performance, Applied Surface Science, 353 (2015), 87-94.

[10] V. Umapathy, A. Uanikandan, S. A. Antony, P. Ramu, P. Reerraja, Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi_2MoO_6 nano-photocatalyst synthesized by sol–gel method, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 25(2015), 3271–3278.

[11] C. Liu, W. Sun, Y. Zhuo, C. Liu, Y. Chu, PVP-assisted synthesis and visible light catalytic property of Ag/AgBr/TiO_2 ternary nanostructures, Journal of Alloys and Compounds, 581 (2013), 115–120.

[12] R. Lamba, A. Umar, S. K. Mehta, W. A. Anderson, S. K. Kansal, Visible-light-driven photocatalytic properties of self assembled cauliflower-like AgCl/ZnO hierarchical nanostructures, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 408 (2015), 189–201.

[13] J. Yi, L. Huang, H. Wang, H. Yu, F. Peng, AgI/TiO_2 nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity, Journal of Hazardous Materials, 284 (2015), 207–214.

[14] W. Yaning, W. Kang, W. Xitao, Preparation of Ag_3PO_4/$Ni_3(PO_4)_2$ hetero-composites by cation exchange reaction and its enhancing photocatalytic performance, Journal of Colloid and Interface Science, 466 (2016), 178–185.

[15] F. Kiantazh, A. Habibi-Yangjeh, Ag_3VO_4/ZnO nanocomposites with an n–n heterojunction as novel visible-light-driven photocatalysts with highly enhanced activity, Materials Science in Semiconductor Processing, 39 (2015), 671 – 679.

[16] W. D. Wei, J. S. DuChene, B. C. Sweeny, J. Wang, W. Niu, Chepter 12 Current Development of Photocatalysts for Solar Energy Conversion.

[17] W. Liu, M. Wang , C. Xu , S. Chen , X. Fu, Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C3N4 via ZnO modification and the mechanism study, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 368–369 (2013), 9-15.

[18] M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, Ternary g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4 nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants, Materials Chemistry and Physics, 163 (2015), 421-430.

[19] H. Wang, X. Yang, J. Zi, M. Zhou, Z. Ye, J. Li, Q. Guan, P. Lv, P. Huo, Y. Yan, High photocatalytic degradation of tetracycline under visible light with Ag/AgCl/activated carbon composite plasmonic photocatalyst, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 35 (2016), 83–92.

[20] A. M. Cruz, S. O. Alfaro, E. L. Cue´llar, U. O. Me´ndez, Photocatalytic properties of Bi_2MoO_6 nanoparticles prepared by an amorphous complex precursor, Catalysis Today, 129 (2007), 194–199.

[21] A. Phuruangrat, P. Jitrou, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, B. Kuntalue, S. Thongtem, and T. Thongtem, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bi_2MoO_6 Nanoplates and Their Photocatalytic Activities, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013, Article ID 789705, 8 pages.

[22] A. Phuruangrat, S. Putdum, P. Dumrongrojthanath, S. Thongtem, and T.Thongtem, Hydrothermal Synthesis of Bi_2MoO_6 Visible-Light-Driven Photocatalyst, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 135735, 6 pages.

[23] T. Zhang, J. Huang, S. Zhou, H. Ouyang, L. Cao, A. Li, “Microwave hydrotherma l synthesis and optical properties of flower- like Bi_2MoO_6 crystallites, *Ceramics International*, 39 (2013), 7391 – 7394.

[24] X. Zhao, T. Xu, W. Yao, Y. Zhu, Photodegradation of dye pollutants catalyzed by γ-Bi_2MoO_6 nanoplate under visible light irradiation, *Applied Surface Science*, 255 (2009), 8036–8040.

[25] Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract. Data, PA 19073-3273, U.S.A. (2001).

[26] Z. Zhaoa, Y. Wang, J. Xua, C. Shang, Y. Wang, AgCl-loaded mesoporous anatase TiO_2 with large specific surface area for enhancing photocatalysis, Applied Surface Science, 351 (2015), 416–424.

[27] X. Zoua, Z. Wanb, C. Wana, G. Zhang, X. Pana, J. Penga, J. Chang, Novel Ag/AgCl/$K_6Nb_{10.8}O_{30}$ photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic activities for the degradation of microcystin-LR and acid red G, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 411 (2016), 364–371.

[28] H. Ye, H. Lin, J. Cao, S. Chen, Y. Chen, Enhanced visible light photocatalytic activity and mechanism of $BiPO_4$ nanorods modified with AgI nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 397 (2015), 85–92.

[29] X. Li, S. Fang, L. Ge, C. Han, P. Qiu, W. Liu, Synthesis of flower-like Ag/AgCl-Bi_2MoO_6 plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance, Applied Catalysis B: Environmental, 176–177 (2015), 62–69.

[30] K. Jothivenkatachalam, S. Prabhu, A. Nithyaa, K. Jeganathan, Facile synthesis of WO_3 with reduced particle size on zeolite and enhanced photocatalytic activity, RSC Adv., 2014, 4, 21221.

[31] P. Dumrongrojthanath, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Hydrothermal synthesis of Bi_2WO_6 hierarchical flowers with their photonic and photocatalytic properties, Superlattice. Microst. 54 (2013) 71–77.

[32] M. H. Hsu, C. J. Chang, Ag-doped ZnO nanorods coated metal wire meshes as hierarchicalphotocatalysts with high visible-light driven photoactivity andphotostability, J. Hazard. Mater. 278 (2014) 444–453.

[33] A. Phuruangrat, A. Maneechote, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Effect of pH on visible-light-driven Bi_2WO_6 nanostructured catalyst synthesized by hydrothermal method, Superlattice. Microst. 78 (2015) 106–115.

[34] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi_2WO_6 with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway, Journal of Hazardous Materials 162, (2009), 1477–1486.

[35] Y. Zuo, C. Wang, Y. Sun, J. Cheng, Preparation and photocatalytic properties of BiOCl/Bi_2MoO_6 composite photocatalyst, Materials Letters, 139 (2015), 149–152.

[36] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.

[37] B. Krishnakumar, B. Subash, M. Swaminathan, AgBr–ZnO – An efficient nano-photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 with UV light, Separation and Purification Technology, 85 (2012), 35–44.

[38] P. Wang, T. Wu, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, Y. Li, One-pot synthesis of AgBr/Ag_2CO_3 heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic activity, Materials Letters, 163 (2016), 258–261.

[39] H. Ye, H. Lin, J. Cao, S. Chen, Y. Chen, Enhanced visible light photocatalytic activity and mechanism of $BiPO_4$ nanorods modified with AgI nanoparticles, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 397 (2015), 85–92.

[40] F. Chen, Q. Yang, C. Niu, X. Li, C. Zhang, J. Zhao, Q. Xu, Y. Zhong, Y. Deng, G. Zeng, Enhanced visible light photocatalytic activity and mechanism of $ZnSn(OH)_6$ nanocubes modified with AgI nanoparticles, Catalysis Communications, 73 (2016), 1–6.

[41] J. Wan, L. Sun, J. Fan, E. Liu, X. Hu, C. Tang, Y. Yin, Facile synthesis of porous Ag_3PO_4 nanotubes for enhanced photocatalytic activity under visible light, Applied Surface Science, 355 (2015) 615–622.

[42] H. Xu, H. Zhao, Y. Song, W. Yan, Y. Xu, H. Li, L. Huang, S. Yin, Y. Li, Q. Zhang, H. Li, g-C_3N_4/Ag_3PO_4 composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation, Materials Science in Semiconductor Processing 39 (2015) 726–734.

[43] X. Zou, Y. Dong, X. Zhang, Y. Cui, Synthesize and characterize of Ag_3VO_4/TiO_2 nanorods photocatalysts and its photocatalytic activity under visible light irradiation, Applied Surface Science, 366 (2016), 173–180.

[44] T. Zhu, Y. Song, H. Ji, Y. Xu, Y. Song, J. Xia, S. Yin, Y. Li, H. Xu, Q. Zhang, H. Li, Synthesis of g-C3N4/Ag3VO4 composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, Chemical Engineering Journal, 271 (2015), 96–105.

ภาคผนวก

วารสารวิชาการ

Materials Letters 180 (2016) 93–96

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Preparation and characterization of Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites with highly visible-light-induced photocatalytic properties

Sittikorn Jonjana [a], Anukorn Phuruangrat [a,*], Somchai Thongtem [b,c], Orawan Wiranwetchayan [b], Titipun Thongtem [d,*]

[a] Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand
[b] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 March 2016
Received in revised form
22 May 2016
Accepted 25 May 2016
Available online 26 May 2016

Keywords:
Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6
XRD
TEM
Photocatalysis

ABSTRACT

Heterostructure Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites were prepared by a hydrothermal-precipitation combination. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) revealed the formation of monoclinic Ag_3VO_4 nanoparticles with the size of 7–12 nm adsorbed on orthorhombic Bi_2MoO_6 nanoplates. The photocatalytic properties of pure Bi_2MoO_6, 1.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 2.5 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 5.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 and 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 photocatalysts were investigated through photodegradation of rhodamine B (RhB) under visible light for 100 min. In this research, the 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites exhibited the highest photocatalytic activity under visible light. A possible photodegradation mechanism of RhB by Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites was also proposed and discussed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Presently, researchers have paid attention to visible-light-driven photocatalysts because visible light contains about 43% solar radiation. Bi_2MoO_6 is a new candidate for visible-light-driven photocatalyst but its activity is limited by rapid electron–hole recombination rate. Coupling Bi_2MoO_6 with a narrower band gap semiconductor is designed to improve photogenerated electron–hole separation and photocatalytic activity [1–4].

In this paper, Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 heterojunctions were designed by a hydrothermal-precipitation combination. The photocatalytic mechanism and photodegradation of RhB under visible light were studied and discussed.

2. Experiment

Typically, each 5 mmol of $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ and Na_2MoO_6 was dissolved in 100 ml RO water to form two solutions. The solutions were mixed, adjusted the pH to 6 by 3 M NaOH, and hydrothermally processed at 180 °C for 20 h. The as-prepared precipitates were separated, washed by water and ethanol, and dried at 60 °C for 24 h.

To prepare Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites, each 0.0–10.0 wt% $AgNO_3$ and Na_3VO_4, and 1 g of the as-prepared Bi_2MoO_6 were dissolved in 100 ml RO water with 24 h stirring. The as-prepared products were separated, washed by water and ethanol, and dried at 80 °C for 24 h.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 samples containing different Ag_3VO_4 contents. All diffraction peaks of pure product were indexed to orthorhombic Bi_2MoO_6 (JCPDS no. 21-0102) [5]. XRD patterns of Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 composites revealed both orthorhombic Bi_2MoO_6 major phase and monoclinic Ag_3VO_4 (JCPDS no. 43-0542 [5]) minor phase. Note that the intensity of Ag_3VO_4 diffraction peaks increases with Ag_3VO_4 content. Thus, Ag_3VO_4 exists as a separated phase by forming heterostructure Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 composites instead of intercalating in the Bi_2MoO_6 lattices.

Pure Bi_2MoO_6 and Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites were characterized by TEM and SAED (Fig. 2). Pure Bi_2MoO_6 nanoplates

* Corresponding authors.
E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), ttpthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.115
0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

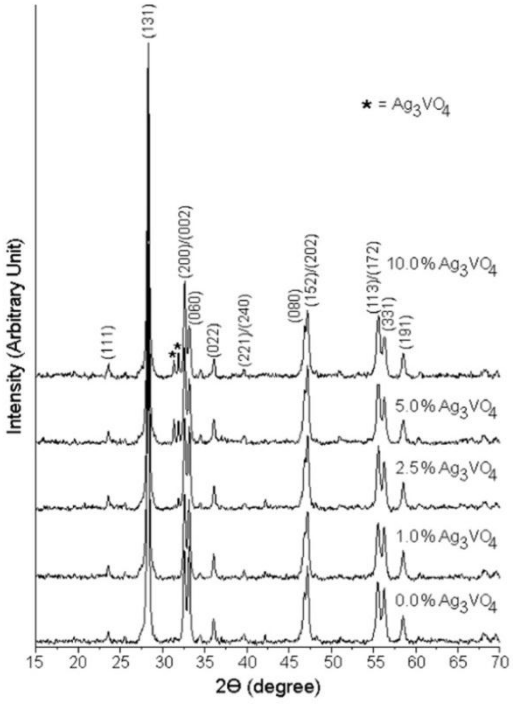


Fig. 1. XRD patterns of 0.0–10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 samples.

with edge length of 100–200 nm were detected. Its SAED pattern was indexed to the (060), (062) and (002) planes of Bi_2MoO_6 with zone axis along the [100] direction. The 2D top surface and four edges of Bi_2MoO_6 nanoplates were determined to be the (−100), (062), (0−62), (06−2) and (0−6−2) planes. The TEM image of 5 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites revealed non-uniformed spherical nanoparticles of Ag_3VO_4 adsorbed on Bi_2MoO_6 nanoplates. For 10 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites, Ag_3VO_4 nanoparticles with particle size of 7–12 nm were distributed across the Bi_2MoO_6 nanoplates. The HRTEM image of 10 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites shows very good Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 interface formation, and a lattice fringe of 0.283 nm space corresponding with the (−121) crystallographic plane of Ag_3VO_4. These results show that the nanocomposites have good crystalline structure with a number of nanoparticles distributed on top of nanoplates.

Fig. 3(a) shows absorbance at 425–650 nm wavelength of RhB solutions degraded by 10 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 photocatalyst within 100 min. The absorbance was slowly decreased with exposure time increasing. The absorbance was shifted from 554 to 498 nm due to N-deethylation [2,4,6] within 100 min pass. During N-deethylation, the $^{\cdot}O_2^-$ and $^{\cdot}OH$ active species decomposed N-ethyl groups of RhB to rhodamine. The RhB degradation by Bi_2MoO_6 and Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites under visible light (Fig. 3(b)) was previously reported [7]. Before testing, the whole system was kept in the dark 30 min for absorption/desorption equilibrium. RhB was absorbed by Bi_2MoO_6 for 11.2% and by Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 for 16.2–18.2%. Pure Bi_2MoO_6 showed less photocatalytic activity for RhB degradation than Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites. The degradation efficiency gradually increases with Ag_3VO_4 increasing. Photocatalytic degradation by the 10 wt% Ag_3VO_4 nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanoplates is the highest. Within 100 min, the RhB solutions were degraded about 40.73%, 64.51%, 67.78%, 72.02% and 88.81% by Bi_2MoO_6, 1.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 2.5 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 5.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 and 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 photocatalysts, respectively. The photocatalytic activity of 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites is 2.18 times that of pure Bi_2MoO_6. The RhB degradation rate using Bi_2MoO_6 and Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 photocatalysts under visible light was considered to be the pseudo-first-order kinetics as follows

$$\ln(C_o/C_t) = kt \quad (1)$$

where k is the apparent rate constant, C_o is the initial concentration of RhB, and C_t is the solution-phase concentration of RhB within the elapsed time (t). C_t/C_o is the normalized organic compound concentration [6,8]. Fig. 3(c) represents a $\ln(C_o/C_t)$ vs t plot of RhB photodegradation by pure Bi_2MoO_6 and Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 heterojunctions. Each plot was fitted to a linear regression line with R^2=0.9928, 0.9949, 0.9973, 0.9946 and 0.9901 for Bi_2MoO_6, 1.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 2.5 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6, 5.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 and 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanosamples, respectively. The calculated degradation rate constant of RhB [9,10] was increased with the increasing Ag_3VO_4 content. The degradation rate constant of RhB solution by 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites is 0.0201 min^{-1} or 3.78 times that by pure Bi_2MoO_6 (5.32×10^{-3} min^{-1}).

A possible photodegradation mechanism of RhB by Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites is shown in Fig. 4. The conduction band (CB) and valence band (VB) edges of Ag_3VO_4 are +0.04 and +2.24 eV [11,12] and those of Bi_2MoO_6 are −0.32 and +2.71 eV [1,13], respectively. Photoexcited e^-–h^+ pairs formed on both of the irradiated Ag_3VO_4 and Bi_2MoO_6 and further transferred to the CB and VB of Ag_3VO_4. Due to the concentration gradient and electrostatic repulsion, the photoexcited electrons in CB of Ag_3VO_4 diffused to outside surface and was trapped by electronic acceptors like adsorbed O_2 to produce H_2O_2 ($O_2+2h^++2e^-\rightarrow H_2O_2$, $E^\circ=+0.682$ eV) [12,13]. Subsequently, the as-produced H_2O_2 transformed into $^{\cdot}OH$ ($H_2O_2+e^-\rightarrow OH^-+{}^{\cdot}OH$) [12,14] by being combined with the trapped electrons. Meanwhile, the photogenerated holes reacted with adsorbed OH^- to form $^{\cdot}OH$ ($^{\cdot}OH$ /OH^-, 1.99 eV vs NHE) [15,16]. Then the active $^{\cdot}OH$ radicals degraded the RhB organic dye to H_2O and CO_2. These phenomena promoted the separation of photogenerated e^-–h^+ pairs. Thus, Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites exhibited the highest photocatalytic activity owing to the lowest e^-–h^+ recombination rate.

4. Conclusions

Heterostructure Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites were successfully prepared by a hydrothermal-precipitation combination. The effect of Ag_3VO_4 content containing in Bi_2MoO_6 on the photocatalytic activity was investigated through the degradation of RhB under visible light. In this research, the 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites exhibited higher photocatalytic activity than any other samples.

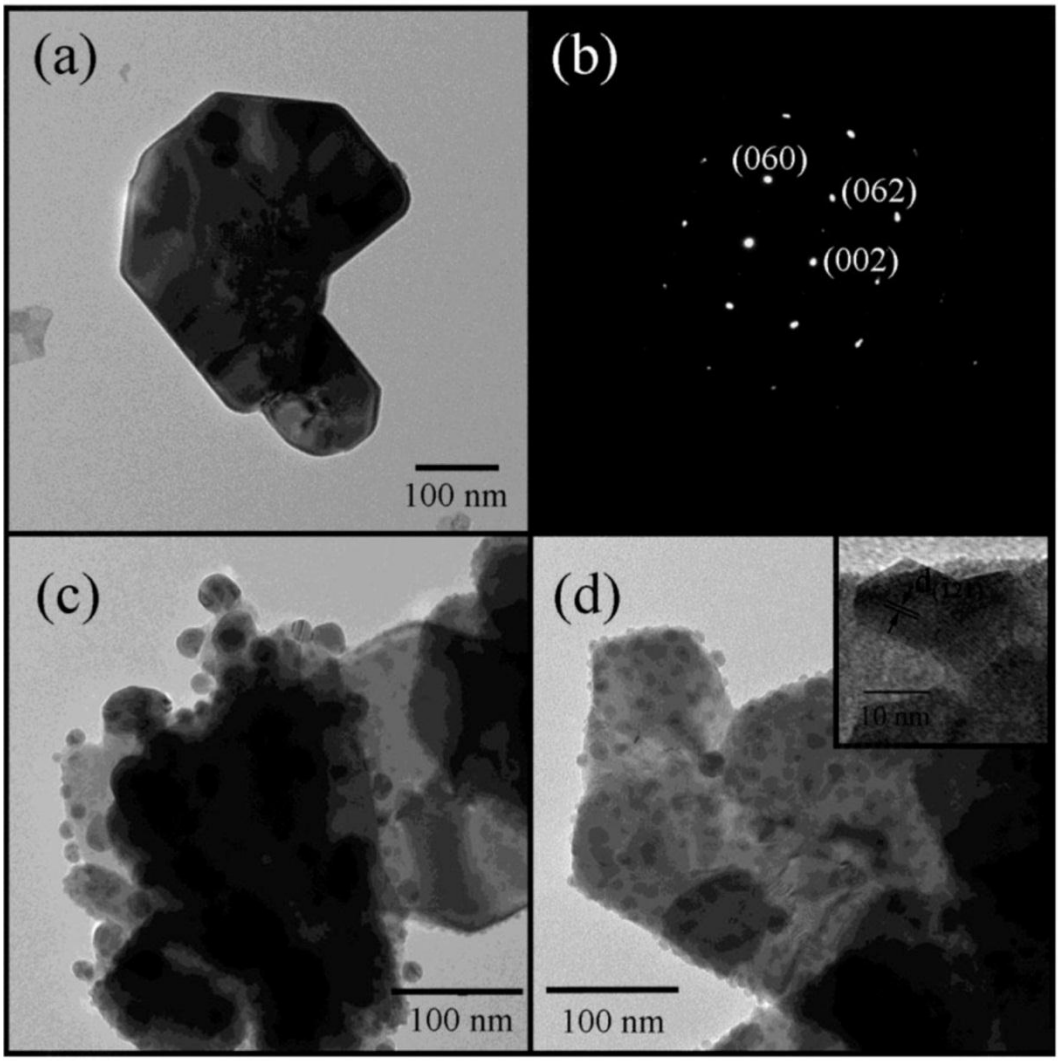


Fig. 2. TEM images, SAED pattern and HRTEM image of (a, b) Bi_2MoO_6, (c) 5 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 and (d) 10 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 samples.

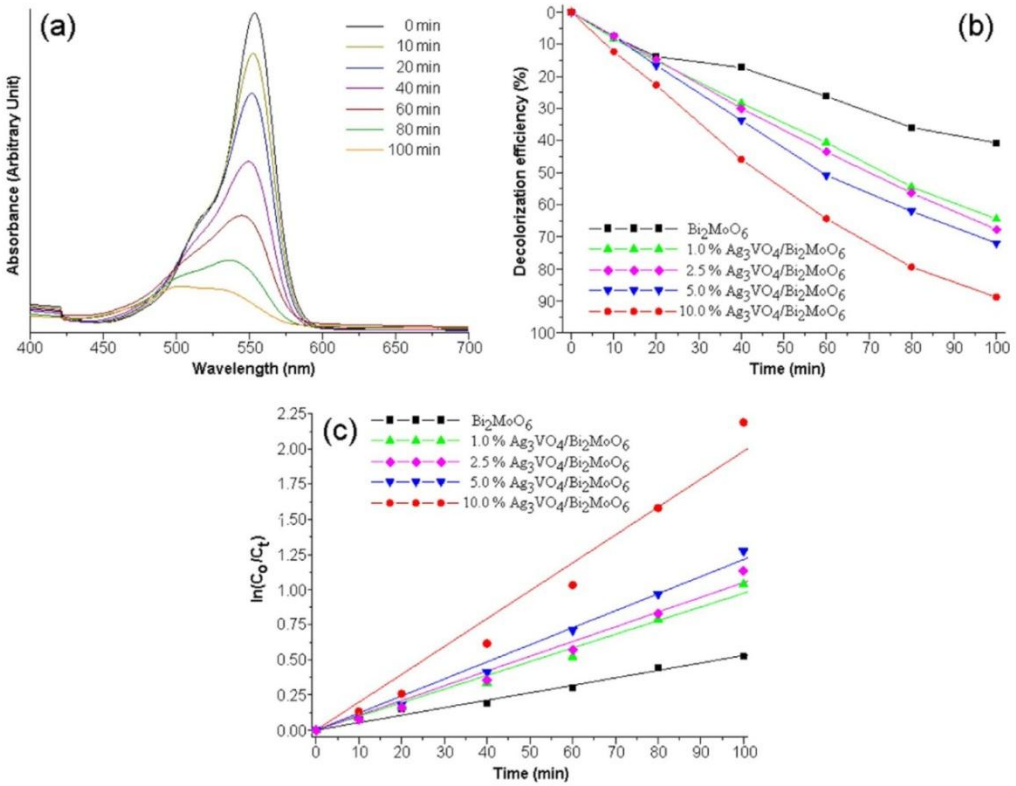


Fig. 3. (a) UV–visible absorption of the RhB solution by 10.0 wt% Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites under visible radiation within 100 min (b, c) Decolorization efficiency and first-order plot of RhB solutions photodegraded by Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 photocatalysts with different Ag_3VO_4 contents.

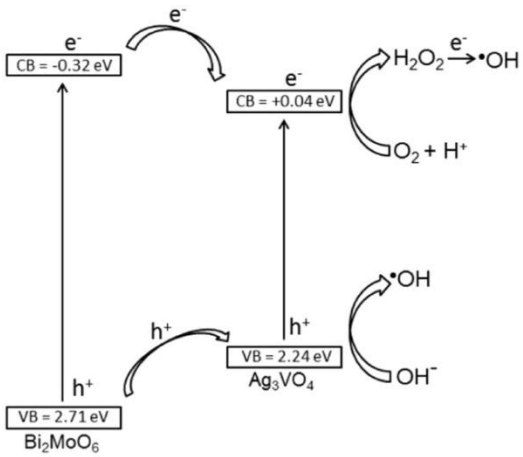


Fig. 4. Charge transition of Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites.

Acknowledgment

We are extremely grateful to the Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand for financial support through the contact SCI590434S.

References

[1] W. Yin, W. Wang, S. Sun, Catal. Commun. 11 (2010) 647.
[2] A. Phuruangrat, S. Putdum, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Sci. Semicond. Proc. 34 (2015) 175.
[3] Y. Feng, X. Yan, C. Liu, Y. Hong, L. Zhu, M. Zhou, W. Shi, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 87.
[4] J. Bi, W. Fang, L. Li, X. Li, M. Liu, S. Liang, Z. Zhang, Y. He, H. Lin, L. Wu, S. Liu, P. K. Wong, J. Alloy Compd. 649 (2015) 28.
[5] Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract. Data, PA 19073-3273, U.S. A., 2001.
[6] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro, E. López Cuéllar, U. Ortiz Méndez, Catal. Today 129 (2007) 194.
[7] S. Jonjana, A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Mater. Lett. 172 (2016) 11.
[8] H. Li, J. Liu, W. Hou, N. Du, R. Zhang, X. Tao, Appl. Catal. B 160–161 (2014) 89.
[9] W. Zhang, G. Chen, Z. Yang, C. Zeng, AIChE J. 59 (2013) 2134.
[10] X. Bian, J. Chen, R. Ji, Materials 6 (2013) 1530.
[11] T. Zhu, Y. Song, H. Ji, Y. Xu, Y. Song, J. Xia, S. Yin, Y. Li, H. Xu, Q. Zhang, H. Li, Chem. Eng. J. 271 (2015) 96.
[12] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, H. He, Appl. Catal. B 144 (2014) 885.
[13] Y. Zuo, C. Wang, Y. Sun, J. Cheng, Mater. Lett. 139 (2015) 149.
[14] M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, Mater. Chem. Phys. 163 (2015) 421.
[15] S. Zhang, J. Li, X. Wang, Y. Huang, M. Zeng, J. Xu, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 10119.
[16] W. Liu, M. Wang, C. Xu, S. Chen, X. Fu, J. Mol. Catal. A 368–369 (2013) 9.

Materials Letters 179 (2016) 162–165

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Preparation and enhanced photocatalytic performance of $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction

Sittikorn Jonjana [a], Anukorn Phuruangrat [a,*], Somchai Thongtem [b,c], Titipun Thongtem [d,**]

[a] Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand
[b] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 February 2016
Received in revised form
17 April 2016
Accepted 13 May 2016
Available online 13 May 2016

Keywords:
Deposition-precipitation
$AgCl/Bi_2MoO_6$ Nanocomposites
Photocatalysis

ABSTRACT

$AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction photocatalysts were prepared by direct deposition of AgCl nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanoplates. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). There was the detection of cubic AgCl nanoparticles supported on orthorhombic Bi_2MoO_6 nanoplates. Their photocatalytic performance was evaluated through degradation of rhodamine B (RhB) solution. The 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction showed the highest performance in removing of RhB under visible light and was very stable in performing photocatalysis.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

TiO_2 is an interesting photocatalyst for degradation of organic compounds by forming $O_2^{\bullet -}$ and $OH^{\bullet}$ radicals because of its high efficiency, nontoxic property and low cost [1–4]. Its absorbance is limited in only UV region (5% of sunlight) while visible light are 48% of sunlight [5]. For bismuth molybdate (Bi_2MoO_6) with narrow band gap (2.5–2.8 eV) [6–8], it has very interesting physical and chemical properties: ion conduction, dielectric property, luminescence, gas detection and catalytic behavior [9,10]. It is an excellent visible-light-driven photocatalyst for water splitting and degradation of organic contaminants due to its appropriate band gap, ability to absorb visible light and various ion-conduction [6–8]. Moreover, the photocatalytic efficiency of Bi_2MoO_6 is limited by rapid recombination of photogenerated electron–hole pairs [7,8]. To improve its photocatalytic efficiency, many investigators have combined Bi_2MoO_6 with other photocatalysts [7,8] to improve photoexcited electron–hole separation. Thus it is a challenge to develop new bismuth based heterojunction with high photocatalytic performance.

AgCl is a famous photosensitive material with excellent photocatalysis for degradation of organic pollutant and inactivation of bacteria due to its particular photolytic characteristics [11]. There have been some studies on the photocatalytic properties of AgCl heteronanostructure combined with other semiconductors [11–13]. They have high efficiency in degrading of organic dyes, indicating that AgCl may be a good co-photocatalyst with Bi_2MoO_6.

In this research, $AgCl/Bi_2MoO_6$ photocatalyst was prepared by deposition-precipitation method. The photoactivity of $AgCl/Bi_2MoO_6$ photocatalyst towards rhodamine B (RhB) degradation was evaluated under visible light. It showed higher efficiency than Bi_2MoO_6. This procedure can be applied for the synthesis of other heteronanostructure photocatalysts.

2. Experiment

In a typical procedure, 10 mmol $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (> 98%, Sigma-Aldrich) was dissolved in 50 ml deionized water. Then 50 ml 5 mmol $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (99.5%, Riedel-de Haën) was slowly added to $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ solution. A yellow homogeneous solution was obtained and adjusted the pH to 6 by 3 M NaOH solution. The last mixture was hydrothermally processed in a 200 ml Teflon-lined autoclave at 180 °C for 20 h. The product (Bi_2MoO_6) was collected by filtration, washed with deionized water and ethanol, and dried at 60 °C for 24 h.

To prepare $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions, 0.0759, 0.1558 and 0.3291 g $AgNO_3$ (99.8%, RCI LABScan) and 0.0261, 0.0536 and 0.1132 g NaCl (99%, RCI LABScan) were dissolved in 2.5 g Bi_2MoO_6

* Corresponding author.
** Corresponding author.
E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), ttpthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.080
0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

suspension under constant stirring. When the whole contents of $AgNO_3$ and NaCl were added, the mixtures were vigorously stirred for 24 h. In the end, the as-prepared precipitates were collected, washed with deionized water three times and dried at 60 °C for 24 h for further characterization. In this research, the heterojunctions were encoded as 2.5, 5.0 and 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$, respectively. Photocatalytic activities of the as-prepared Bi_2MoO_6 and $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions were evaluated by measuring the degradation of RhB as a model reaction and compared with TiO_2 (P25, average particle size: 21 ± 5 nm, specific surface: 50 ± 10 m^2/g and purity after ignition $> 99.5\%$, PlasmaChem GmbH).

3. Results and discussion

XRD patterns of the as-prepared $AgCl/Bi_2MoO_6$ samples (Fig. 1a) can be perfectly indexed as pure orthorhombic Bi_2MoO_6 (JCPDS no. 21-0102) [14]. No impurities such as Bi_2O_3, $Bi_2Mo_3O_{12}$ were detected [15]. Diffraction peaks labeled as ■ correspond to cubic AgCl (JCPDS no. 31–1238) [14]. They should be noted that the dominant phase did not change by the formation of composites and that the products coexisted as AgCl and Bi_2MoO_6 phases [16,17].

Fig. 1b–f shows overall XPS spectra of 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ composites. All peaks belong to Ag, Cl, Bi, Mo and O. The Ag $3d_{5/2}$ and Ag $3d_{3/2}$ peaks were detected at 367.8 and 373.9 eV belonging to Ag^+ of AgCl [11–13]. Those of Cl $2p_{3/2}$ and Cl $2p_{1/2}$ show two different peaks at 198.1 and 199.7 eV [18,19]. Binding energies of Bi $4f_{5/2}$ and Bi $4f_{7/2}$ are 164.5 and 159.3 eV, respectively, suggesting the presence of Bi^{3+} [6–8]. Two peaks at 235.7 and 232.6 eV belong to Mo $3d_{3/2}$ and Mo $3d_{5/2}$ indicating the presence of Mo^{6+} in the composites [6–8]. The XPS peak for O 1s can be deconvoluted into four distinct peaks at 530.0, 530.7, 531.9 and 533.0 eV related to Bi–O, Mo–O, O–H of adsorbed surface H_2O and C–O bonds of adsorbed ambient atmosphere [6–8,20,21]. The results reveal the co-existence of AgCl and Bi_2MoO_6 in the 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ sample, in accordance with the XRD analysis. SEM imaging and EDX mapping of 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ (Fig. S1 of Supplementary data) show homogeneous distribution of Ag, Cl, Bi, Mo and O across the composites.

TEM images, SAED pattern and HRTEM images of pure Bi_2MoO_6 and $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions are shown in Fig. 2. Pure Bi_2MoO_6 exhibits nanoplate-like cluster with nanoplate edge of 100–200 nm long. Its SAED pattern illustrates a single crystalline nanoplate analyzed by electron beam along the [100] direction. HRTEM images of $AgCl/Bi_2MoO_6$ composites show AgCl nanoparticles attached on the surface of Bi_2MoO_6 nanoplates. The number of AgCl nanoparticles increases with the wt% AgCl. For 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ nanocomposites, 0.28 nm uniform fringe space was detected and indexed to the (200) plane of AgCl nanoparticles. $AgCl/Bi_2MoO_6$ composites were successfully prepared by ion exchange between $AgNO_3$ and NaCl through deposition-precipitation of Ag^+ and Cl^- to form AgCl nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanoplates.

The UV–visible absorption (Fig. 3a) provided spectral change accompanying the photodegradation of RhB by the as-prepared 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction. The RhB showed a major

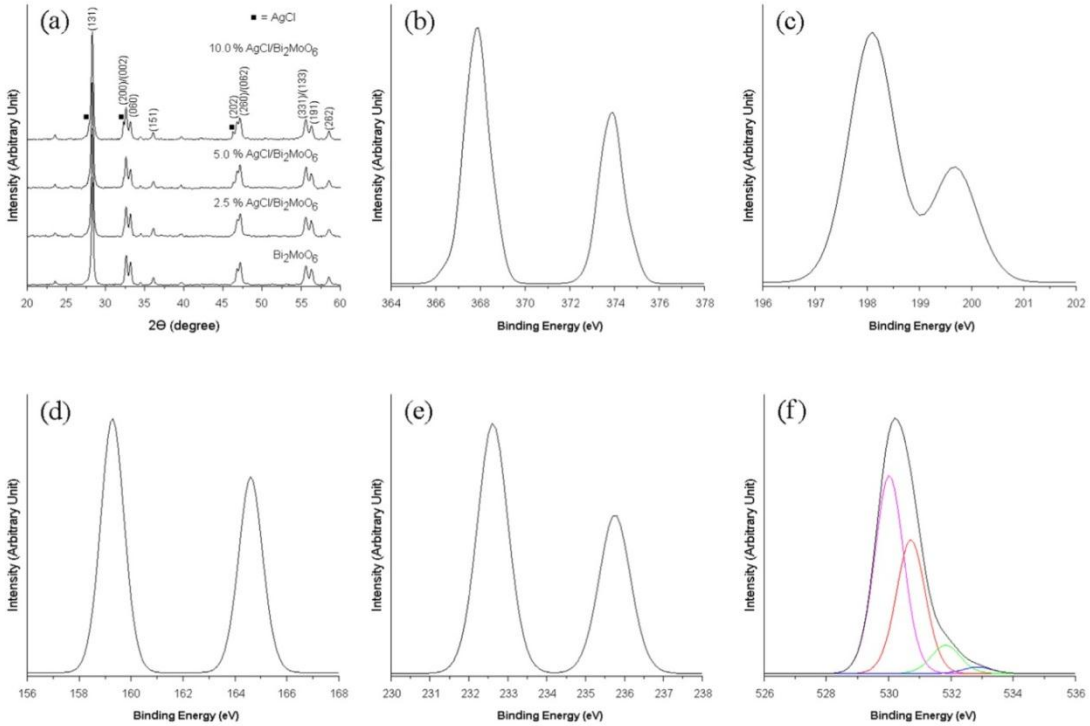


Fig. 1. (a) XRD patterns of pure Bi_2MoO_6 and $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions. (b–f) XPS spectra of Ag 3d, Cl 2p, Bi 4f, Mo 3d and O 1s of 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction, respectively.

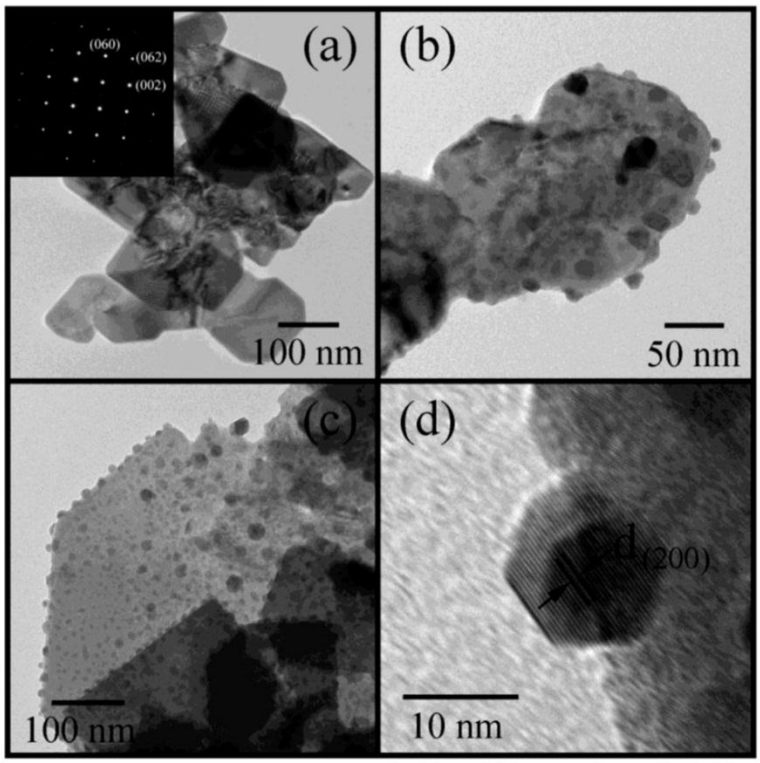


Fig. 2. TEM images, SAED pattern and HRTEM images of (a, b) pure Bi_2MoO_6, (c) 5.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ and (d) 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$.

absorption at 554 nm wavelength, which gradually decreased with the temporal evolution of light irradiation. The absorbance was completely stationary within 100 min The solution color changed from pink to nearly transparent due to deethylation and degradation of RhB chromophoric structure [9,10]. Fig. 3b shows the photocatalytic activity of P25 (TiO_2), as-prepared Bi_2MoO_6 and $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions in degradation of RhB under visible radiation. Before testing, the whole system was kept in the dark for absorption/desorption equilibrium. RhB was absorbed by Bi_2MoO_6 for 11.2% and by $AgCl/Bi_2MoO_6$ for 31–35%. Within 100 min photocatalysis, 40.5% RhB was photocatalytically degraded by pure Bi_2MoO_6, very close to that of P25. Moreover, all $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions exhibit higher photocatalytic activities than pure Bi_2MoO_6. The photocatalytic activities of $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions were increased to 80.7%, 85.1% and 92.4% for 2.5, 5.0 and 10.0 wt% AgCl, respectively. $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions are the best photocatalyst for removal of RhB under visible light. They should be noted that $AgCl/Bi_2MoO_6$ nanocomposites show red shift in band-gap edge comparing to pure Bi_2MoO_6 and show an increase in absorption in visible range due to interaction between AgCl and Bi_2MoO_6 [22,23]. Visible absorption of the nanocomposites is more effective with increasing in AgCl content caused by increasing in the number of e^-–h^+ pairs during photocatalysis.

Fig. 3c is a linear plot of $\ln(C_0/C_t)$ versus reaction time. The degradation curves of RhB fits well with first-order reaction [6,8,19]. The calculated rate constants are 5.5204×10^{-3}, 0.0173, 0.0196 and 0.0284 min^{-1} for the as-prepared Bi_2MoO_6, 2.5 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$, 5.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ and 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$, respectively. The 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction exhibits the highest rate constant of approximately 5 times that of pure Bi_2MoO_6. In order to examine the stability of the nanocomposites, recycle test for 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction was reused 5 cycles as the results shown in Fig. 3d. Obviously, the photocatalytic activity of 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction at the end of recycle-5 is 92.4%, demonstrating the stability of 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction.

4. Conclusions

In summary, $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions were successfully synthesized by a deposition-precipitation method. The as-prepared $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunctions consist of cubic AgCl nanoparticles supported on surface of orthorhombic Bi_2MoO_6 nanoplates. The 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction can degrade RhB up to 92.4% within 100 min under visible radiation or approximately 5 times that of pure Bi_2MoO_6.

Acknowledgment

We are extremely grateful to the Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand for providing financial support through the contact no. SCI590434S.

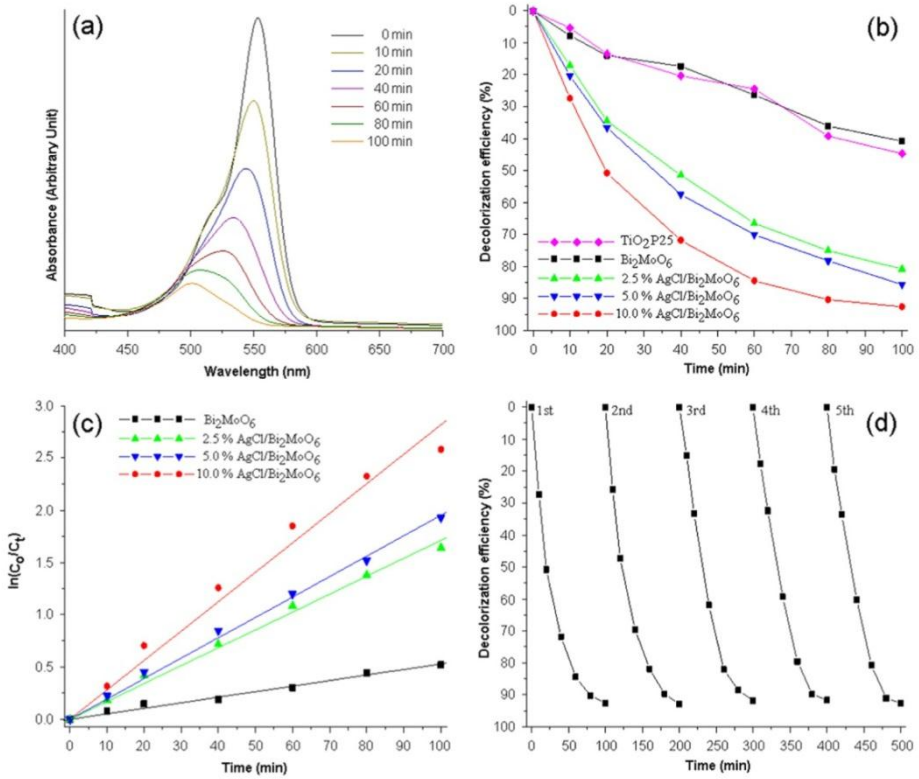


Fig. 3. (a) UV–visible absorption of RhB in the solution containing 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction under visible radiation within 100 min. (b) Decolorization efficiency and (c) first-order plot of different photocatalysts and (d) recyclability for photocatalytic degradation of RhB by 10.0 wt% $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.080.

References

[1] T. Leshuk, S. Linley, G. Baxter, F. Gu, A.C.S. Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 6062–6070.
[2] K.R. Reddy, M. Hassan, V.G. Gomes, Appl. Catal. A 489 (2015) 1–16.
[3] M.P. Seabra, E. Rego, A. Ribeiro, J.A. Labrincha, Chem. Eng. J. 171 (2011) 175–180.
[4] K.R. Reddy, V.G. Gomes, M. Hassan, Mater. Res. Exp. 1 (2014) 015012.
[5] A. Phuruangrat, A. Maneechote, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Superlattics Microstruct. 78 (2015) 106–115.
[6] J. Lv, K. Dai, J. Zhang, L. Geng, C. Liang, Q. Liu, G. Zhu, C. Chen, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 377–384.
[7] J. Zhao, Q. Lu, M. Wei, C. Wang, J. Alloy. Compd. 646 (2015) 417–424.
[8] H. Li, J. Liu, W. Hou, N. Du, R. Zhang, X. Tao, Appl. Catal. B 160–161 (2014) 89–97.
[9] Z. Zhang, W. Wang, D. Jiang, J. Xu, Catal. Commun. 55 (2014) 15–18.
[10] A. Phuruangrat, S. Putdum, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Sci. Semicond. Process. 34 (2015) 175–181.
[11] Z. Zhao, Y. Wang, J. Xu, C. Shang, Y. Wang, Appl. Surf. Sci. 351 (2015) 416–424.
[12] M. Gao, D. Zhang, H. Li, X. Pu, X. Shao, W. Li, Mater. Lett. 159 (2015) 406–409.
[13] R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, W.A. Anderson, S.K. Kansal, J. Mol. Catal. A 408 (2015) 189–201.
[14] (Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract). Data, PA 19073–3273, U. S.A. (2001).
[15] E. Luévano-Hipólito, A.M. Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Appl. Catal. A 468 (2013) 322–326.
[16] K.R. Reddy, K.P. Lee, Y. Lee, A.I. Gopalan, Mater. Lett. 62 (2008) 1815–1818.
[17] K.R. Reddy, B.C. Sin, K.S. Ryu, J.C. Kim, H. Chung, Y. Lee, Synth. Met. 159 (2009) 595–603.
[18] G. Zou, Z. Wan, C. Wan, G. Zhang, X. Pan, J. Peng, J. Chang, J. Mol. Catal. A 411 (2016) 364–371.
[19] H. Li, Y. Sun, B. Cai, S. Gan, D. Han, L. Niu, T. Wu, Appl. Catal. B 170–171 (2015) 206–214.
[20] H. Ye, H. Lin, J. Cao, S. Chen, Y. Chen, J. Mol. Catal. A 397 (2015) 85–92.
[21] X. Li, S. Fang, L. Ge, C. Han, P. Qui, W. Liu, Appl. Catal. B 176–177 (2015) 62–69.
[22] R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, W.A. Anderson, S.K. Kansal, J. Mol. Catal. A 408 (2015) 189–201.
[23] M. Pirhashemi, A. Habibi-Yangjeh, J. Alloy. Compd. 601 (2014) 1–8.

Materials Letters 175 (2016) 75–78

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Synthesis of AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions and their photoactivity enhancement driven by visible light

Sittikorn Jonjana [a], Anukorn Phuruangrat [a,*], Somchai Thongtem [b], Titipun Thongtem [c,d,**]

[a] Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand
[b] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 January 2016
Received in revised form
16 March 2016
Accepted 23 March 2016
Available online 25 March 2016

Keywords:
Deposition-precipitation
AgI/Bi_2MoO_6 composites
Photocatalysis

ABSTRACT

AgI/Bi_2MoO_6 heterojunction photocatalysts were successfully synthesized by deposition-precipitation of AgI nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanoplates. The as-synthesized photocatalysts were characterized by XRD, TEM and XPS. Effect of AgI loaded on photoactivity of AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions was investigated through the photodegradation of rhodamine B (RhB) as a model toxic contaminant under visible light. The 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions have the highest RhB removal efficiency of 92.89% within 40 min.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Visible driven photocatalysts have attracted worldwide researchers because they can apply for splitting of water and the degradation of organic pollutants by approximately 43% visible light of solar radiation [1–3]. Bi_2MoO_6 visible driven photocatalyst with 2.9 eV is a typical Aurivillius phase containing perovskite layers $(Bi_2O_2)(A_{m-1}B_mO_{3m+1})$ [4–6]. A number of researchers have studied photocatalytic activities of Bi_2MoO_6 to decompose organic contaminants under visible light [1,3–6]. Moreover, photocatalytic activities of Bi_2MoO_6 are limited by rapid recombination of photoexcited carriers [1,2]. Thus, effective visible-light-driven photocatalyst was developed to have a great benefit for environmental treatment. Heterojunction photocatalysts can improve the efficiency of visible-light-driven photocatalyst because they can reduce the recombination rate of photoinduced electron–hole pairs [2]. As one of the excellent sensitizers, AgI can be used to modify wide-band-gap semiconductors to enhance the visible absorption ability and to utilize solar energy due to its narrow band gap of ~2.8 eV [7].

In this work, AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions were successfully synthesized by deposition-precipitation at room temperature. The AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions showed high photocatalytic activity to decompose rhodamine B (RhB) under visible light.

2. Experiment

Each of 5 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ and Na_2MoO_6 was dissolved in each 100 ml RO water and mixed together. The obtained solution was stirred and adjusted the pH to 6 by 3 M NaOH solution. The mixture was transferred to a 200 ml Teflon-lined stainless steel autoclave, tightly closed and maintained at 180 °C in an electric oven for 20 h. The obtained precipitates were washed with distilled water and ethanol, dried at 80 °C for 24 h and collected for the synthesis of heterostructure nanocomposites.

To synthesize heterostructure AgI/Bi_2MoO_6 nanocomposites, different concentrations of 0–10% $AgNO_3$ and NaI by weight and 2.5 g Bi_2MoO_6 sample were dissolved in 100 ml RO water under magnetic stirring for 24 h. Subsequently, the products were separated by filtering, washed with ethanol and dried at 80 °C in an electric oven for 24 h for further characterization and photocatalytic testing.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows XRD patterns of pure Bi_2MoO_6 and 1, 5 and

* Corresponding author.
** Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), ttpthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.125
0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

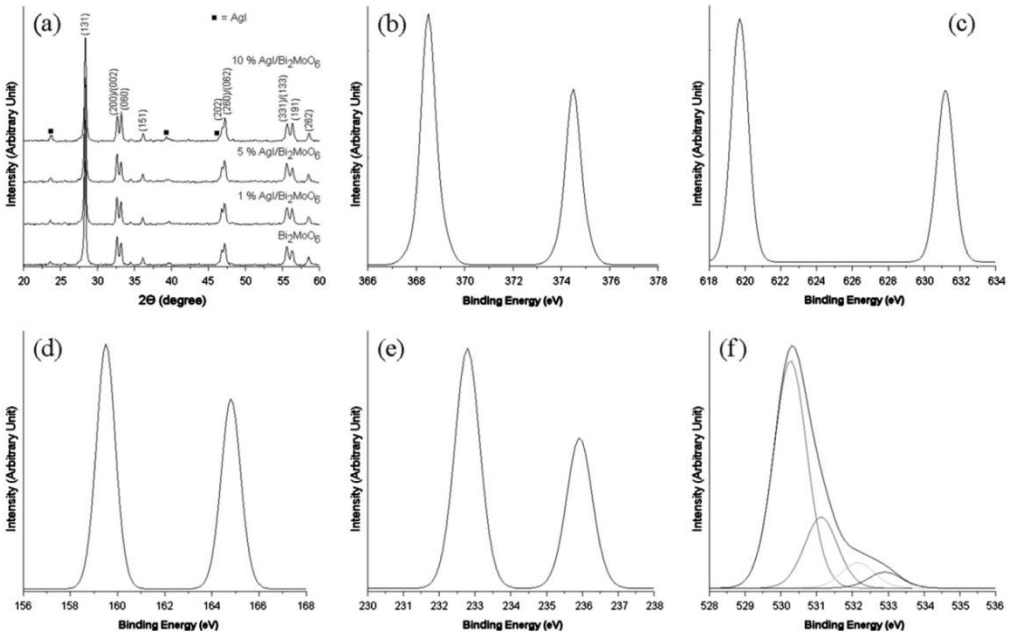


Fig. 1. (a) XRD patterns of 0–10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions and (b–f) XPS spectra of Ag3d, I3d, Bi4f, Mo3d and O1s of 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions, respectively.

10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions. For the pure sample, it can be indexed to orthorhombic Bi_2MoO_6 phase (JCPDS no. 21-0102 [8]) without impurity detection. For the analysis of AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions, additional hexagonal AgI phase (JCPDS no. 09-0374 [8]) was detected, implying the coexistence of the two phases. Diffraction peaks of the composites are clearly related to AgI and Bi_2MoO_6 phases and the loaded AgI of the composites did not change Bi_2MoO_6 crystalline phase. The chemical state of 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions (Fig. 1b–f) shows XPS peaks at 374.48 and 368.49 eV, ascribed to $Ag3d_{3/2}$ and $Ag3d_{5/2}$ of Ag^+ [7,9], those at 619.70 and 631.20 eV are for $I3d_{5/2}$ and $I3d_{3/2}$ [7], including two strong peaks at 164.80 and 159.51 eV are assigned to $Bi4f_{5/2}$ and $Bi4f_{7/2}$ [7,9,10], respectively. The analysis confirms the presence of Bi^{3+} cations containing in the AgI/Bi_2MoO_6 composites. Two peaks of $Mo3d_{5/2}$ at 232.81 eV and $Mo3d_{3/2}$ at 235.91 eV were assigned to Md^{6+} species [9,10]. The O1s XPS spectrum can be de-convoluted into four peaks relating to Bi–O bond at 530.25 eV, Mo–O bond at 531.10 eV, surface adsorbed O species at 532.13 eV and C–O bond of adsorbed ambient air at 532.89 eV [7,9,11]. The above results revealed the successful synthesis of AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions.

TEM and HRTEM images of Bi_2MoO_6 and AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions are shown in Fig. 2. The as-synthesized Bi_2MoO_6 was composed of nanoplates with edge length of 100–200 nm. Their surfaces were very smooth with no other particles on top. The SAED pattern (inserted of Fig. 2a) of a nanoplate, indexed to the (060), (062) and (002) planes with electron beam along the [100] direction, revealed the presence of single crystal with orthorhombic Bi_2MoO_6 structure. TEM images of 5 and 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 samples showed that Bi_2MoO_6 remained as nanoplates with AgI nanoparticles on top. The amount of AgI nanoparticles was increases with the increase of AgI content. Moreover, AgI nanoparticles with < 10 nm fully covered on Bi_2MoO_6 surface of 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6. HRTEM image of 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterostructures revealed the interplanar space of 0.373 nm corresponding to the (002) crystallographic plane of AgI, indicating the formation of AgI/Bi_2MoO_6 heterostructure. The as-synthesized heterostructure has better charge separation and more efficient carrier transfer comparing to pure Bi_2MoO_6 nanoplates. Thus their photocatalytic activities were improved [2,9].

Photocatalytic activities of the as-synthesized samples were investigated by photodegradation of RhB dye as a model reaction in water to demonstrate the degradation ability of the photocatalysts. Fig. 3a shows UV–visible absorption of 200 ml aqueous solution containing 1×10^{-5} M RhB and 20 mg photocatalyst under visible light for different lengths of time. It can be seen that the intensity of RhB at λ_{max} of 554 nm gradually decreased as the exposure time was lengthened, indicating the degradation of RhB. Moreover, the absorption peak shifted from 554 nm to 498 nm, corresponding to the color change of the solution from pink to cyan. The gradual hypsochromic shift of the absorption peak to a shorter wavelength is caused by the N-deethylation of RhB during irradiation [3,6,7]. This hypsochromic shift was attributed to degrade in sequence: deethylation of RhB to yield N,N,N′-triethyl rhodamine (TER, 539 nm), N,N′-diethyl rhodamine (DER, 522 nm), N-ethyl rhodamine (MER, 510 nm) and rhodamine at 498 nm [12]. A proposed mechanism of RhB degradation by the AgI/Bi_2MoO_6 heterostructures can be explained by the following. Band energy levels of AgI and Bi_2MoO_6 were illustrated in the previous reports [13–15]. Under visible light, both AgI and Bi_2MoO_6 are excited by visible light to produce the electron (e^-) in conduction band (CB) and hole (h^+) in valence band (VB). In this case, electrons can easily diffuse from the CB of AgI to CB of Bi_2MoO_6 because CB of AgI (-0.43 V w.r.t. NHE) is more negative than CB of Bi_2MoO_6 (-0.32 V w.r.t. NHE). Concurrently, holes can diffuse from VB of Bi_2MoO_6 to VB of AgI because VB of AgI (2.61 V w.r.t. NHE) is more

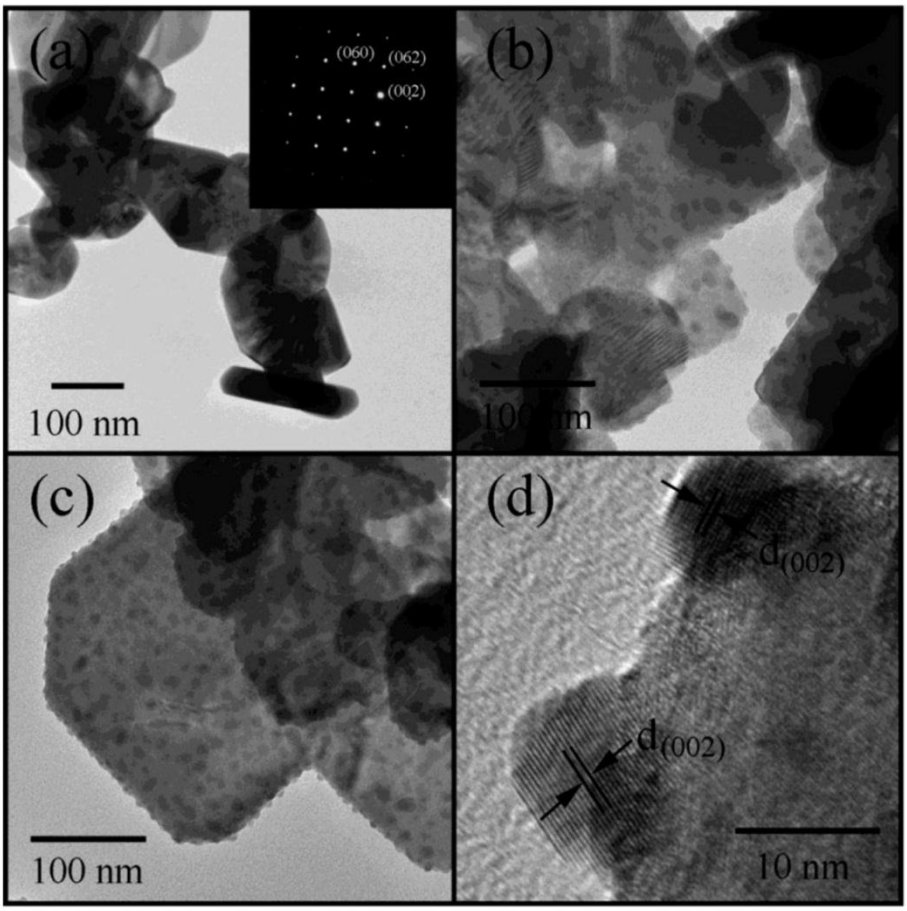


Fig. 2. TEM and HRTEM images, and SAED pattern of (a) pure Bi_2MoO_6. (b) 5 wt% AgI/Bi_2MoO_6 and (c, d) 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6.

negative than VB of Bi_2MoO_6 (2.71 V w.r.t. NHE). The excited electrons and holes of AgI/Bi_2MoO_6 heterocomposites diffuse through the joint of electric field between the two materials. Then, the adsorbed O_2 on the surface of Bi_2MoO_6 was reduced to H_2O_2 ($O_2/H_2O_2 = 0.695$ V w.r.t. NHE) [16] and further transformed into $OH^{\bullet}$. The photoexcited holes on AgI react with OH^- to form $OH^{\bullet}$ ($OH^-/OH^{\bullet} = 2.72$ V w.r.t. NHE) [16]. Subsequently, RhB was degraded and transformed into the friendly products of H_2O and CO_2.

The degradation efficiencies and pseudo-first-order plot of the Bi_2MoO_6 and AgI/Bi_2MoO_6 photocatalysts are shown in Fig. 3b and c. The photodegradation of RhB by Bi_2MoO_6 was very low (17.21%) and the RhB removal by 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 can reach 92.89% within 40 min. Obviously, AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions exhibited much higher activity than pure Bi_2MoO_6. The kinetics degradation of RhB followed the pseudo-first-order reaction [4,7,17] with $\ln(C_0/C_t) = k_{app}t$, where C_0 and C_t are the initial concentration of RhB and the concentration of residual RhB within the length of reaction time (t), and k_{app} is an apparent rate constant [7,17,18]. The RhB degradation apparent rate constant by Bi_2MoO_6, 1 wt% AgI/Bi_2MoO_6, 2.5 wt% AgI/Bi_2MoO_6, 5 wt% AgI/Bi_2MoO_6 and 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions were determined to be 5.39×10^{-3}, 4.67×10^{-2}, 6.02×10^{-2}, 6.57×10^{-2} and 7.30×10^{-2} min^{-1}, respectively. The k_{app} value of 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunction was about 13.54 times higher than that of pure Bi_2MoO_6. Additionally, the stability of highly efficient 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions was evaluated by recycled testing (Fig. 3d). Clearly, photocatalytic efficiency exhibit insignificant reduction after three-recycled test. Thus the 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 photocatalyst is quite stable without suffering photocorrosion during photocatalysis.

4. Conclusions

In summary, AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions were successfully synthesized by deposition-precipitation at room temperature. The results show that AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions contained AgI nanoparticles with < 10 nm diameter supported on surface of orthorhombic Bi_2MoO_6 nanoplates. The 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions can degrade RhB up to 92.89% within 40 min under visible light and its k_{app} is over 13.54 times higher than that of pure Bi_2MoO_6 nanoplates.

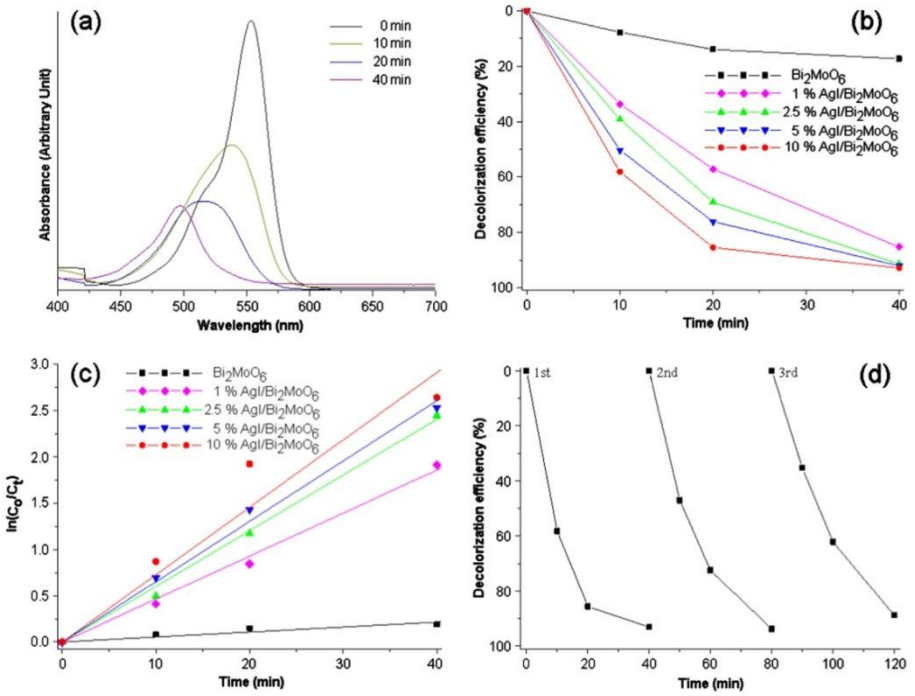


Fig. 3. (a) UV–visible absorption of RhB in the solution containing 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions under visible light within 40 min. (b) Decolorization efficiency and (c) first-order plot of different photocatalysts. (d) Recyclability for the degradation of RhB by 10 wt% AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions under visible light. (For interpretation of the reference to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

Acknowledgment

We wish to thank Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand for funding the research.

References

[1] K. Dai, D. Li, L. Geng, C. Liang, Q. Liu, Mater. Lett. 160 (2015) 124–127.
[2] Y. Feng, X. Yan, C. Liu, Y. Hong, L. Zhu, M. Zhou, W. Shi, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 87–94.
[3] A. Phuruangrat, S. Putdum, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Sci. Semicond. Process. 34 (2015) 175–181.
[4] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuéllar, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45 (2014) 2749–2754.
[5] T. Zhang, J. Huang, S. Zhou, H. Ouyang, L. Cao, A. Li, Ceram. Int. 39 (2013) 7391–7394.
[6] P. Dumrongrojthanath, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Mater. Lett. 154 (2015) 180–183.
[7] H. Ye, H. Lin, J. Cao, S. Chen, Y. Chen, J. Mol. Catal. A 397 (2015) 85–92.
[8] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073–3273, U.S.A. 2001.
[9] X. Li, S. Fang, L. Ge, C. Han, P. Qiu, W. Liu, Appl. Cata. B 176–177 (2015) 62–69.
[10] J. Li, X. Liu, Z. Sun, L. Pan, J. Colloid Interface Sci. 463 (2016) 145–153.
[11] S. Jonjana, A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Mater. Lett. 172 (2016) 11–14.
[12] L. Zhang, Y. He, Y. Wu, T. Wu, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 1497–1504.
[13] Y. Zuo, C. Wang, Y. Sun, J. Cheng, Mater. Lett. 139 (2015) 149–152.
[14] F. Chen, Q. Yang, C. Niu, X. Li, C. Zhang, J. Zhao, Q. Xu, Y. Zhong, Y. Deng, G. Zeng, Catal. Commun. 73 (2016) 1–6.
[15] L. Cai, T. Xu, J. Shen, W. Xiang, Mater. Sci. Semicond. Process. 37 (2015) 19–28.
[16] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, H. He, Appl. Catal. B 144 (2014) 885–892.
[17] B.R. Singh, M. Shoeb, W. Khan, A.H. Naqvi, J. Alloy. Compd. 651 (2015) 598–607.
[18] M. Shoeb, B.R. Singh, M. Mobin, G. Afreen, W. Khan, A.H. Naqvi, PLoS One 10 (2015) e0135055.

Materials Letters 172 (2016) 11–14

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Synthesis, analysis and photocatalysis of $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites

Sittikorn Jonjana [a], Anukorn Phuruangrat [a,*], Titipun Thongtem [b,*], Somchai Thongtem [c,d]

[a] Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand
[b] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 January 2016
Received in revised form
9 February 2016
Accepted 23 February 2016
Available online 24 February 2016

Keywords:
Deposition-precipitation
$AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites
Photocatalysis

ABSTRACT

Heterostructure $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites for visible-light-driven photocatalyst were synthesized by deposition-precipitation. Upon characterization the nanocomposites, cubic AgBr nanoparticles were detected to adsorb on orthorhombic Bi_2MoO_6 nanoplates. Effect of AgBr contents on photodegradation of rhodamine B (RhB) under visible white light was investigated. The 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites exhibited the highest photocatalytic activity of 97% within 40 min. A mechanism for photodegradation of RhB by $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites was also discussed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, Bi-based semiconducting photocatalysts such as Bi_2MoO_6 [1,2], Bi_2WO_6 [3] and BiOCl [4] have attracted a lot of interest for wastewater treatment due to their non-toxicity, simplicity, cost-effective, long-term stability and outstanding catalytic performance [2,3]. Among them, Bi_2MoO_6 has a great potential photocatalyst in splitting of water and removal of organic pollutants [1,2] because of its relatively narrow energy gap (2.5–2.8 eV) [2,5]. To improve photocatalytic activities, heterostructure nanocomposites are promising materials. They can reduce recombination of photoinduced electron–hole pairs during photocatalysis [2–4]. AgBr is sensitive to visible light and has been used to improve activities of photocatalysts because of its visible light absorption, narrow energy gap and effective separation of photoinduced electron–hole pairs [6].

In this research, highly active $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites were successfully synthesized by facile deposition-precipitation. Their photocatalytic activities were investigated through the degradation of RhB under visible white light.

2. Experiment

Each of 5 mmol $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ and Na_2MoO_6 was dissolved in 100 ml RO water and mixed together. The obtained solution was stirred and adjusted the pH to 6 by 3 M NaOH. The system was hydrothermally processed at 180 °C for 20 h. The as-synthesized precipitates were washed with distilled water and ethanol, and dried at 80 °C for 24 h.

To synthesize $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites, 0–10% $AgNO_3$ and NaBr by weight and 2.5 g Bi_2MoO_6 were dissolved in 100 ml RO water with magnetic stirring for 24 h. Subsequently, the as-synthesized products were washed with absolute ethanol and dried at 80 °C for 24 h.

Phases of the products were investigated by XRD (Philips X'Pert MPD) operating at 30 kV and their morphologies by TEM (JEOL JEM-2010). XPS spectra (calibrated to a C 1s peak at 285.1 eV) were carried out using an Axis Ultra DLD-Kratos Analytical with a monochromated Al K_α radiation (1486.6 eV).

Photocatalysis was evaluated via the photodegradation of RhB under visible white light. Each experiment, 20 mg photocatalyst was added to 200 ml 1×10^{-5} M RhB aqueous solution. Before illumination, the suspensions were stirred in the dark for 30 min to obtain adsorption-desorption equilibrium. During photocatalysis, 5 ml solution was sampled for every appropriate time intervals. The RhB concentration was determined by a UV–vis spectrometer (Perkin Elmer, Lambda 25) for determination of decolorization efficiency [1].

* Corresponding author.
E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), ttpthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.125
0167-577X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

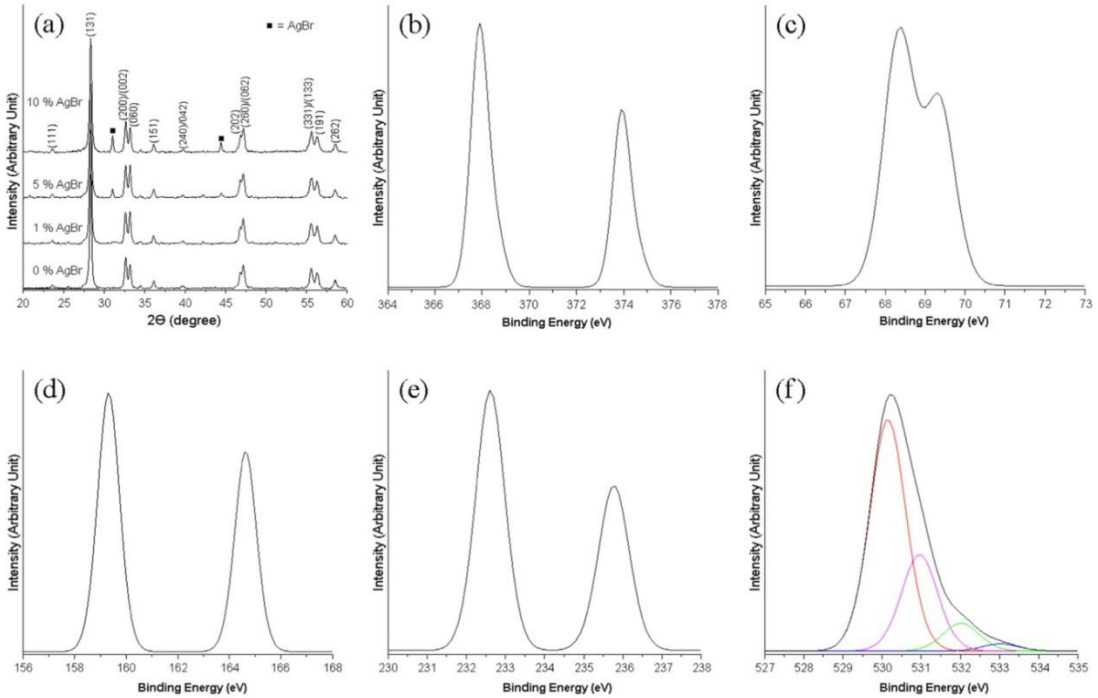


Fig. 1. (a) XRD patterns of Bi_2MoO_6 and $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites. (b–f) XPS spectra of Ag 3d, Br 3d, Bi 4f, Mo 3d and O 1s of 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites, respectively.

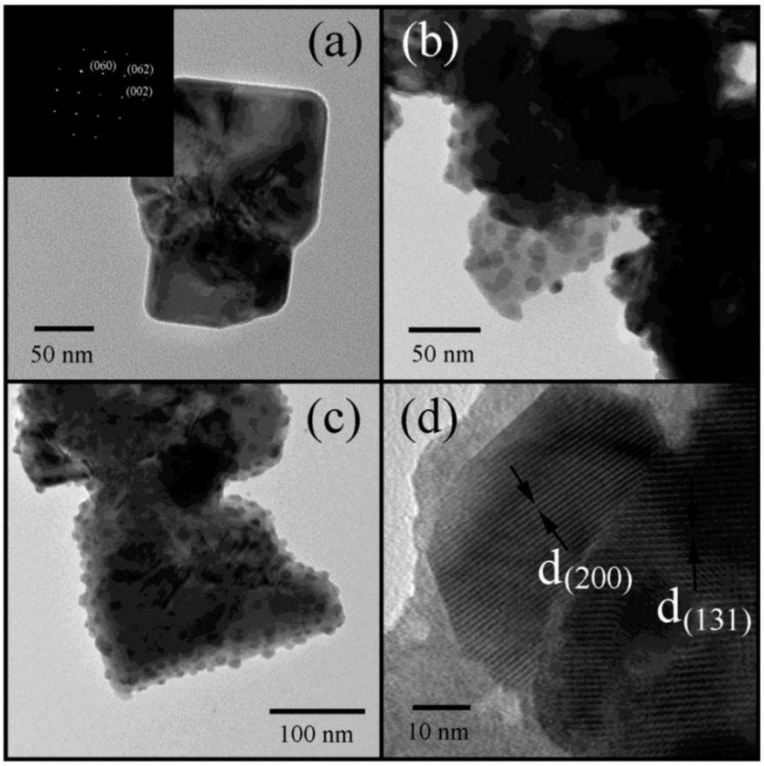


Fig. 2. TEM and HRTEM images, and SAED pattern of (a) Bi_2MoO_6, (b) 5 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ and (c, d) 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$.

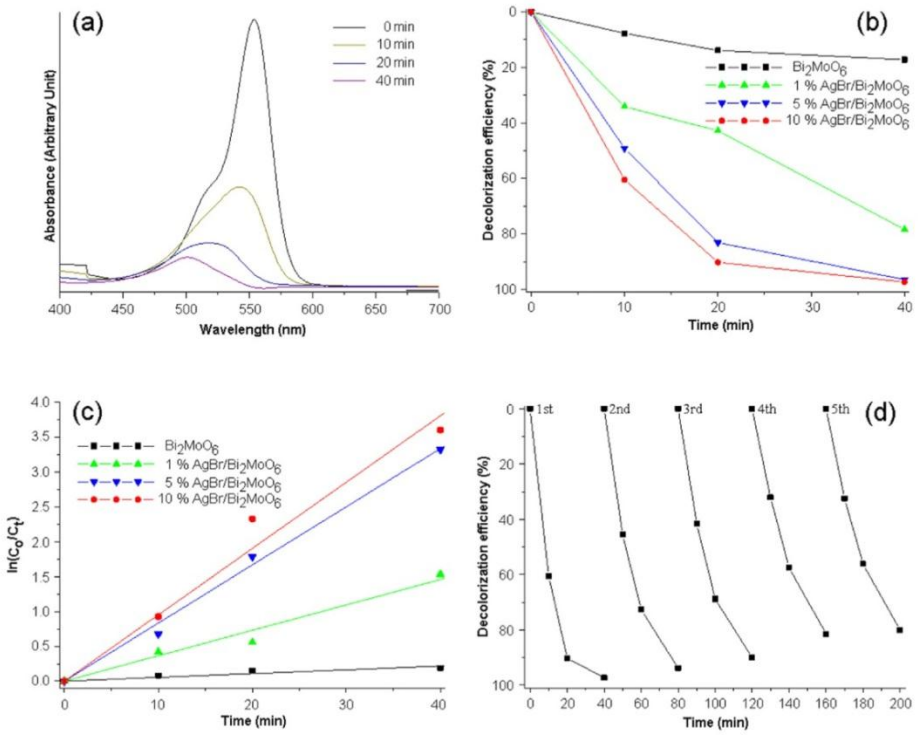


Fig. 3. (a) UV–vis absorption of RhB in the solution containing 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites under visible white light within 40 min. (b) Decolorization efficiency and (c) first-order plot for the degradation of RhB in the solutions containing 0, 1, 5 and 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$. (d) Recyclability for the photodegradation of RhB by 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites.

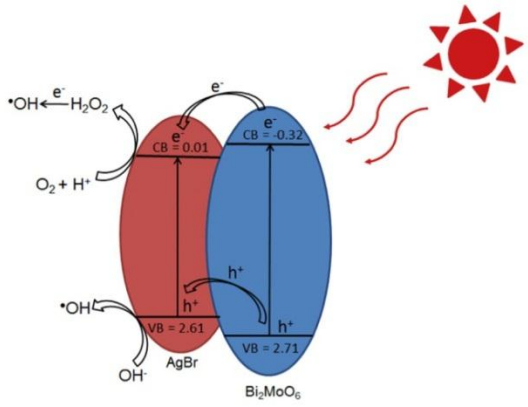


Fig. 4. Photodegradation of RhB by $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows XRD patterns of Bi_2MoO_6 and $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites. The pattern of pure product can be indexed to orthorhombic Bi_2MoO_6 (JCPDS no. 21-0102) [7]. The $AgBr/Bi_2MoO_6$ composites exhibited similar XRD patterns to that of Bi_2MoO_6, including the detection of new peaks at $2\theta = 31.00$ and 44.28° for the samples containing 5 and 10 wt% AgBr. The additional peaks were indexed to the (200) and (220) planes of cubic AgBr (JCPDS no. 06-0438) [7]. There was no change in the peak positions of $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites, comparing with pure Bi_2MoO_6. The oxidation states of elements in $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites (Fig. 1b–f) were investigated by XPS. XPS spectrum of Ag 3d presents two peaks at 373.93 and 367.89 eV assigned to Ag $3d_{3/2}$ and Ag $3d_{5/2}$ of Ag^+ ions [8], respectively. The Br 3d shows binding energy peaks of Br $3d_{3/2}$ (69.34 eV) and Br $3d_{5/2}$ (68.32 eV) [8,9]. The Bi $4f_{5/2}$ and Bi $4f_{7/2}$ of Bi^{3+} ions were detected at 164.61 and 159.29 eV [5,9]. The binding energies at 235.75 and 232.61 eV are specified as $3dMo_{3/2}$ and $3dMo_{5/2}$ of Mo^{6+} ions [5]. By Gaussian fitting, the peak of O 1s shows binding energies at 530.13, 530.94, 532.00 and 533.00 eV due to the presence of Bi–O, Mo–O, adsorbed water and O–H groups on surface of $AgBr/Bi_2MoO_6$ composites [3,5]. Thus AgBr only adsorbed on top of Bi_2MoO_6.

Morphologies of Bi_2MoO_6 and $AgBr/Bi_2MoO_6$ composites were investigated by TEM (Fig. 2). In this research, pure Bi_2MoO_6 nanoplates have edges of ca 100–160 nm. The SAED pattern of individual nanoplate appears as spots of electron diffraction array, implying that the nanoplate is single crystal. The pattern was indexed to the (060), (062) and (002) planes projected along the [100] zone axis. The morphologies of 5 and 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites present AgBr spherical nanoparticles with < 20 nm diameter supported on surface of Bi_2MoO_6 nanoplates. HRTEM image of 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites exhibits lattice fringe with $d = 0.284$ nm corresponding to the (200) plane of Bi_2MoO_6 and with $d = 0.364$ nm corresponding to the (131) plane of Bi_2MoO_6. In summary, AgBr nanoparticles adsorbed on top of the Bi_2MoO_6

nanoplates. This full connection favors electron transfer between AgBr nanoparticles and Bi_2MoO_6 nanoplates during photocatalysis.

Photocatalytic activities were determined through the photodegradation of RhB by pure Bi_2MoO_6 and $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanophotocatalysts under visible white light. Fig. 3a shows a temporal UV–vis absorption of RhB by 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ photocatalyst for 0–40 min. During exposure, the absorbance at 553 nm was gradually decreased and shifted to 496 nm due to N-demethylation of RhB molecules [1]. Fig. 3b shows the photocatalytic activities of pure Bi_2MoO_6, and $AgBr/Bi_2MoO_6$ composites under visible white light. In this research, the efficiency of Bi_2MoO_6 is less than those of $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites. With the increasing of AgBr content to 10 wt%, the decolorization efficiency is the highest at 97% within 40 min. The RhB degradation rates by pure Bi_2MoO_6 and $AgBr/Bi_2MoO_6$ composites (Fig. 3c) follow the pseudo first-order reaction [2,3,8]. The reaction rates were 6.47×10^{-3}, 3.81×10^{-2}, 8.47×10^{-2} and 9.66×10^{-2} min^{-1} for pure Bi_2MoO_6, 1 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$, 5 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ and 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ samples, respectively. Fig. 3d shows the photocatalytic recyclability by 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ within five cycles. The efficiency for photocatalytic degradation of RhB by 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ at the fifth cycle is 80%, 17% reduction w.r.t. the first.

A photomechanism based on energy bands of AgBr and Bi_2MoO_6 is proposed (Fig. 4). Under visible white light, photoexcited electrons transfer from $CB_{(Bi2MoO6)}$ to $CB_{(AgBr)}$, including generated holes from $VB_{(Bi2MoO6)}$ to $VB_{(AgBr)}$. The transfer process is faster than electron–hole recombination. The electrons of $CB_{(AgBr)}$ were released to $O_{2(adsorbed)}$ to produce $^{\bullet}OH$ radicals. Holes of $VB_{(AgBr)}$ reacted with OH^- to produce $^{\bullet}OH$ radicals. These $^{\bullet}OH$ radicals are very oxidative and subsequently transform RhB molecules into H_2O and CO_2 [10–12].

4. Conclusions

Heterostructure $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites were successfully synthesized by deposition-precipitation. The 10 wt% $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites exhibited the highest photocatalytic activity and are the promising material for a practical application in removing organic contaminants for wastewater treatment.

Acknowledgments

We wish to thank Thailand's Office of the Higher Education Commission for financial support through the National Research University Project for Chiang Mai University. Asst. Prof. Dr. Anukorn Phuruangrat wish to thank Thailand Research Fund and Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand for funding the research.

References

[1] P. Dumrongrojthanath, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Mater. Lett. 154 (2015) 180–183.
[2] F. Chen, C. Niu, Q. Yang, X. Li, G. Zeng, Ceram. Int. 42 (2016) 2515–2525.
[3] A. Phuruangrat, A. Maneechote, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Mater. Lett. 159 (2015) 289–292.
[4] Y. Gao, L. Wang, Z. Li, C. Li, X. Cao, A. Zhou, Q. Hu, Mater. Lett. 136 (2014) 295–297.
[5] H. Li, J. Liu, W. Hou, N. Du, R. Zhang, X. Tao, Appl. Catal. B 160–161 (2014) 89–97.
[6] H. Wang, D. Peng, T. Chen, Y. Chang, S. Dong, Ceram. Int. 42 (2016) 4406–4412.
[7] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12, Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.
[8] B. Krishnakumar, B. Subash, M. Swaminathan, Sep. Purif. Technol. 85 (2012) 35–44.
[9] J. Xiong, Q. Dong, T. Wang, Z. Jiao, G. Lu, Y. Bi, RSC Adv. 4 (2014) 583–586.
[10] P. Wang, T. Wu, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, Y. Li, Mater. Lett. 163 (2016) 258–261.
[11] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, H. He, Appl. Catal. B 144 (2014) 885–892.
[12] Y. Zuo, C. Wang, Y. Sun, J. Cheng, Mater. Lett. 139 (2015) 149–152.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายสิทธิกร จรจะนะ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5710220106

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	สถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Sittikorn Jonjana, Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Somchai Thongtem, Synthesis analysis and photocatalysis of $AgBr/Bi_2MoO_6$ nanocomposites, Materials Letters, 172 (2016), 11–14.

Sittikorn Jonjana, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, Synthesis of AgI/Bi_2MoO_6 heterojunctions and their photoactivity enhancement driven by visible light, Materials Letters, 175 (2016), 75–78.

Sittikorn Jonjana, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, Preparation and enhanced photocatalytic performance of $AgCl/Bi_2MoO_6$ heterojunction, Materials Letters, 179 (2016), 162–165.

Sittikorn Jonjana, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Orawan Wiranwetchayan, Titipun Thongtem, Preparation and characterization of Ag_3VO_4/Bi_2MoO_6 nanocomposites with highly visible-light-induced photocatalytic properties, Materials Letters, 180 (2016), 93–96.