



ผลของสารเจือไอออนลบต่อ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิคสำหรับการสลายตัว  
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของโรดามีนบี  
Effect of Anion Doped BiOI Synthesized by Ultrasonic Method for  
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

ประกาศิต อินทพงษ์  
Prakasit Intaphong

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ ผลของสารเจือไอออนลบต่อ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิคสำหรับการ  
การสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของโรดามีนบี

ผู้เขียน นายประกาศิต อินทพงษ์

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภูเรืองรัตน์)

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช สุริวงษ์)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภูเรืองรัตน์)

.....กรรมการ  
(ดร.เมธี พรมสวัสดิ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้างู่งสูง)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มี  
ส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.อนุกร ภูเรืองรัตน์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายประกาศิต อินทพงษ์)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายประกาศิต อินทพงษ์)

นักศึกษา



ชื่อวิทยานิพนธ์	ผลของสารเจือไอออนลบต่อ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิก สำหรับการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของโรดามีนบี
ผู้เขียน	นายประกาศิต อินทพงษ์
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา	2560

### บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง BiOI F-doped BiOI และ Br-doped BiOI ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีอัลตราโซนิก สารตัวอย่างถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือก และเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี พบว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกเตตระโกนอลของ BiOI สัณฐานวิทยาของ BiOI เป็นแผ่นนาโน ส่วน F-doped BiOI และ Br-doped BiOI มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบเข็มชัตนาโน สารเจือสามารถเข้าไปแทนที่ในแลตทิซของ BiOI ได้สำเร็จ กิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงทดสอบด้วยการสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงที่มองเห็นได้พบว่า 10 wt% F-doped BiOI และ 10 wt% Br-doped BiOI มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมโรดามีนบีได้สูงที่สุดถึง 100% และ 98.88% ภายในเวลา 180 นาที

<b>Thesis Title</b>	Effect of Anion Doped BiOI Synthesized by Ultrasonic Method for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B
<b>Author</b>	Mr. Prakasit Intaphong
<b>Major Program</b>	Materials Science
<b>Academic Year</b>	2017

### **Abstract**

BiOI, F-doped BiOI and Br-doped BiOI photocatalysts were synthesized by ultrasonic method. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). They found that as-prepared samples were tetragonal BiOI phase and clearly revealed the presence of BiOI nanoplates, F-doped BiOI nanobelts and Br-doped BiOI nanobelts. Doped ions were successful incorporated in the BiOI lattice. Their photocatalytic activities were evaluated through the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. In this research, the 10 wt% F-doped BiOI and 10 wt% Br-doped BiOI have the highest photocatalytic activity of almost 100% and 98.88% within 180 min.

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ก็ด้วยความอนุเคราะห์และน้ำใจจากบุคลากรหลายๆ ท่าน ผู้จัดทำงานวิจัยขอกราบขอบพระคุณในความกรุณาของทุกท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อนุกร ภูเรือรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย ที่ให้ความช่วยเหลือในทุกๆ อย่าง ด้วยความเอาใจใส่และเมตตาต่อผู้จัดทำงานวิจัย จนกระทั่งงานวิจัยนี้บรรลุผลสำเร็จเป็นอย่างดี และได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรทุกท่านในหลักสูตรวัสดุศาสตร์และภาควิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ ทำให้การทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบุพการีผู้ให้ทุกสิ่งทุกอย่างกับผู้จัดทำงานวิจัย และคณาจารย์ผู้ประสิทธิ์ประสาทวิชา ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ ขอคุณความดีและกุศลที่พึงบังเกิดมีจากงานวิจัยเล่มนี้บังเกิดแก่ท่านทั้งหลายนี้

ประกาศิต อินทพงษ์

## คำนำ

งานวิจัยเรื่องผลของสารเจือไอออนลบต่อ BiOI ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิก สำหรับการสลายตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของโรดามีนบี จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุโดยการเจือธาตุไอออนลบ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง รวมทั้งศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง นอกจากนี้ยังมีเนื้อหาของทฤษฎีในส่วนที่เกี่ยวข้องที่จะทำให้เกิดความเข้าใจในงานวิจัยนี้มากขึ้น

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อให้ผู้ที่สนใจในงานวิจัยเล่มนี้ สามารถใช้ความรู้และการทดลองที่เรียนมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัย ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยเล่มนี้จะเป็นประโยชน์กับผู้สนใจศึกษาได้เป็นอย่างดี และหากมีข้อผิดพลาดประการใดต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ประกาศิต อินทพงษ์

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(5)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
คำนำ	(8)
สารบัญ	(9)
สารบัญภาพ	(10)
รายงานผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ	(12)
สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความ	(13)
สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์บทความ	(15)
บทนำ	1
ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
ทฤษฎีและหลักการ	3
กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก	3
ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	3
การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพื่อเพิ่มกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	4
วิธีอัลตราโซนิก	7
ทบทวนวรรณกรรม	8
วัตถุประสงค์	10
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	
ผลการทดลองที่ 1	11
ผลการทดลองที่ 2	20
ผลการทดลองที่ 3	27
สรุปผลการทดลอง	34
บรรณานุกรม	35
ภาคผนวก	39
ประวัติผู้เขียน	53

## สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ	3
รูปที่ 2 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ $\text{TiO}_2$ ที่เจือด้วย Cu	5
รูปที่ 3 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมแบบเชื่อมต่อของ CdS- $\text{TiO}_2$	6
รูปที่ 4 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมแบบคลุมของ $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$	7
รูปที่ 5 ฟองสุญญากาศขนาดเล็กจี้ระเบิดเข้าภายใน	8
รูปที่ 6 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่ pH 2 ถึง pH 12	12
รูปที่ 7 ภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM ของ BiOI (a, b) pH 8 (c, d) pH 10 และ (e, f) pH 12	12
รูปที่ 8 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 (a) Bi 4f (b) O 1s และ (c) I 3d	13
รูปที่ 9 โครงสร้างเตตระโกนอลของ BiOI	14
รูปที่ 10 (a) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 300 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12	15
รูปที่ 11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ BiOI	16
รูปที่ 12 ผล LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 150 นาที และ (c) 300 นาที	18
รูปที่ 13 กลไกการสลายตัวของ RhB โดยเทคนิค LC-MS	19
รูปที่ 14 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% BiOI ที่เจือด้วย F (F-doped BiOI)	21
รูปที่ 15 ภาพ TEM และ SAED pattern (a, b) BiOI (c, d) 5 wt% และ (e, f) 10 wt% F-doped BiOI	21
รูปที่ 16 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI (a) Bi 4f (b) O 1s (c) I 3d และ (d) F 1s	22
รูปที่ 17 (a) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI	23
รูปที่ 18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ F-doped BiOI	24
รูปที่ 19 LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 90 นาที และ (c) 180 นาที	26

### สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 20 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10wt% BiOI ที่เจือด้วย Br (Br-doped BiOI)	28
รูปที่ 21 ภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM (a, b) BiOI (c, d) 5 wt% และ (e, f) 10 wt% Br-doped BiOI	28
รูปที่ 22 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI (a) Br 3d (b) Bi 4f (c) O 1s และ (d) I 3d	29
รูปที่ 23 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI	30
รูปที่ 24 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Br-doped BiOI	31
รูปที่ 25 LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 90 นาที และ (c) 180 นาที	33

## รายงานผลงานตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ

### 1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

Prakasit Intaphong, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, **Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst**, Mater. Lett. 213 (2018) 88–91.

Prakasit Intaphong, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, **Synthesis of visible-light-driven F-doped BiOI for photodegradation of rhodamine B dye**, Dig. J. Nanomater. Bios. 13(1) (2018) 177-183.

### 2. การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Effect of pH on formation of BiOI synthesized by sonochemical method and its photocatalytic activities for degradation of rhodamine B วันที่ 5-9 พฤศจิกายน 2560 ณ Taipei Nangang Exhibition Hall เมืองไทเป ประเทศไต้หวัน

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Synthesis and Characterization of F-doped BiOI as visible-light-driven photocatalyst by sonochemical method วันที่ 5-9 พฤศจิกายน 2560 ณ Taipei Nangang Exhibition Hall เมืองไทเป ประเทศไต้หวัน

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ the 35th International Conference of The Microscopy Society of Thailand (MST35) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Sonochemical synthesis and characterization of Br-doped BiOI as photocatalyst and its photocatalytic activities วันที่ 30 มกราคม - 2 กุมภาพันธ์ 2561 ณ โรงแรม ดิอิมพีเรียลแม่ปิง จ.เชียงใหม่



## สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์บทความในวารสารวิชาการ



ประกาศิต อินทพงษ์ &lt;boychemmju@gmail.com&gt;

**Fwd: Your Submission MLBLUE-D-17-04876****Anukorn Phuruangrat** <phuruangrat@gmail.com>  
ถึง: ประกาศิต อินทพงษ์ <boychemmju@gmail.com>

20 มิถุนายน 2561 15:35

----- Forwarded message -----

From: **A.F.W. Willoughby** <eesserver@eesmail.elsevier.com>  
Date: Fri, Nov 3, 2017 at 4:11 PM  
Subject: Your Submission MLBLUE-D-17-04876  
To: [phuruangrat@gmail.com](mailto:phuruangrat@gmail.com)Ref.: Ms. No. MLBLUE-D-17-04876  
Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst  
Materials Letters

Dear Dr. Phuruangrat,

I am pleased to tell you that your work has now been accepted for publication in Materials Letters.

Comments from the Editor and Reviewers can be found below.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department and work will begin on creation of the proof. If we need any additional information to create the proof, we will let you know. If not, you will be contacted again in the next few days with a request to approve the proof and to complete a number of online forms that are required for publication.

Thank you for submitting your work to this journal.

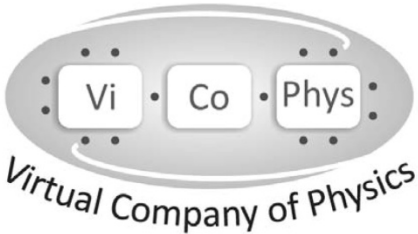

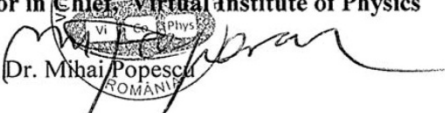
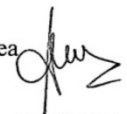
With kind regards

Professor A.F.W. Willoughby  
Editor  
Materials Letters

Comments from the Editor and Reviewers:

Reviewer #2: Good work - recommend accept without change.

สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์บทความในวารสารวิชาการ

		 Virtual Institute of Physics		
<b>PROFORMA INVOICE no.22/29.01.2018</b>				
<b>Supplier:</b>		<b>Customer:</b>		
Beneficiary: "Virtual Company of Physics" Beneficiary Address: Lăteța Gheorghe Str., No. 16, C36 Building, 9 <sup>th</sup> Floor, Ap. 111, Sector 6, Bucharest, Romania Reg. com. no. J40/3255/13.03.2013 CUI: RO31356688 Bank Name: Banca Comerciala Romana Bank Address: 1 Mai Bld., No. 15, Sector 6, Bucharest, Romania Account Type: IBAN RO26 RNCB 0725 1317 1564 0001; (RON) RO96 RNCB 0725 1317 1564 0002; (EUR) RO69 RNCB 0725 1317 1564 0003; (USD) Swift code: RNCBROBU		Anukorn Phuruangrat  Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand  E-mail: phuruangrat@hotmail.com		
ITEM	CODE - DESCRIPTION	Qty pcs	UNIT PRICE	AMOUNT EURO
1.	Article: "Synthesis of visible-light-driven F-doped BiOI for photodegradation of rhodamine B dye" accepted for publication in Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Volume 13, No. 1, January - March 2018 (publication tax)	1	300	300
<b>TOTAL</b>				<b>300 EURO</b>
<b>BANK CHARGES COVERED BY CUSTOMER</b>				
<b>THIS PROFORMA IS AVAILABLE FOR PAYMENT ONLY ONE MONTH</b>				
<b>Signatures and stamp</b>				
Editor in Chief Prof. Dr. Mihai Popescu 		Chief Accountant Weinerich Andreea 		

## สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ



Prakasit Intaphong <intaphong.p@gmail.com>

---

### Invitation Letter

IUMRS-ICA 2017 <no-reply@conf.tw>  
Reply-To: IUMRS-ICA 2017 <iumrsica2017@gmail.com>  
To: intaphong.p@gmail.com

Sat, Oct 28, 2017 at 7:54 PM

## Invitation Letter

Dear Mr. Prakasit Intaphong,

It is our honor to invite you join 2017, 18<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia, IUMRS-ICA 2017. I am pleased to inform you that the abstract entitled "Effect of pH on formation of BiOI synthesized by sonochemical method and its photocatalytic activities for degradation of rhodamine B" which presented by Mr. Prakasit Intaphong has been accepted by the 2017, IUMRS-ICA Committee after review for merits. The number of the abstract is 0029 in session D5.

The program book is now available on the conference website. Please check your presentation time and it is a mandatory requirement that you attend the conference to present your work. Please make the necessary travel arrangements and VISA /Taiwan Entry Permit applications as early as possible. Your participation is the key for the success of the IUMRS-ICA 2017.

We sincerely look forward to meeting you in the conference.

Best Regards,

IUMRS-ICA Organizing Committee, MRS-Taiwan  
Dr. Alex Peng  
President, Materials Research Society-Taiwan  
E-mail: [iumrsica2017@gmail.com](mailto:iumrsica2017@gmail.com)

สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ



Prakasit Intaphong <intaphong.p@gmail.com>

---

### Invitation Letter

---

IUMRS-ICA 2017 <no-reply@conf.tw>  
Reply-To: IUMRS-ICA 2017 <iumrsica2017@gmail.com>  
To: intaphong.p@gmail.com

Sat, Oct 28, 2017 at 7:54 PM

## Invitation Letter

Dear Mr. Prakasit Intaphong,

It is our honor to invite you join 2017, 18<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia, IUMRS-ICA 2017. I am pleased to inform you that the abstract entitled "Synthesis and Characterization of F-doped BiOI as visible-light-driven photocatalyst by sonochemical method" which presented by Mr. Prakasit Intaphong has been accepted by the 2017, IUMRS-ICA Committee after review for merits. The number of the abstract is 0028 in session B2.

The program book is now available on the conference website. Please check your presentation time and it is a mandatory requirement that you attend the conference to present your work. Please make the necessary travel arrangements and VISA /Taiwan Entry Permit applications as early as possible. Your participation is the key for the success of the IUMRS-ICA 2017.

We sincerely look forward to meeting you in the conference.

Best Regards,

IUMRS-ICA Organizing Committee, MRS-Taiwan  
Dr. Alex Peng  
President, Materials Research Society-Taiwan  
E-mail: [iumrsica2017@gmail.com](mailto:iumrsica2017@gmail.com)

สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ



The 35<sup>th</sup> International Conference  
of the Microscopy Society of Thailand (MST35)

30 January 2018 – 2 February 2018, Imperial Mae Ping Hotel, Chiang Mai, Thailand  
Co-organized by Faculty of Science, Maejo University and The Microscopy Society of Thailand

20 June 2018

Dear Mr. Prakasit Intaphong

This is an official notification to inform you that your extended abstract entitled “Sonochemical synthesis and characterization of Br-doped BiOI as photocatalyst and its photocatalytic activities.” has been accepted as “Oral Presentation” in Physical Science session in the 35<sup>th</sup> International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35).

The details of the conference can be found on the conference website (<http://www.microscopythailand.org/mst35/>).

We are looking forward to seeing you.

Best regards,

Associate Professor Dr. Thapanee Sarakonsri  
ACADEMIC CHAIR (Physical Science)

Associate Professor Dr. Wisuit Pradidarcheep  
ACADEMIC CHAIR (Biological Science)

## บทนำ

### ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

น้ำถือว่าเป็นสิ่งที่จำเป็นและสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์และสิ่งที่มีชีวิตบนโลกอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันพบว่าคุณภาพของแหล่งน้ำบนโลกไม่เพียงพอต่อความต้องการของมนุษย์ เนื่องจากปริมาณน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่เพียงพอต่อการบริโภคและการปนเปื้อนของแหล่งน้ำทำให้เกิดอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม โดยเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การเพิ่มขึ้นของประชากร กิจกรรมทางการเกษตร และการปล่อยสิ่งปฏิกูลจากบ้านเรือนต่างๆ แต่ปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการเกิดมลพิษทางน้ำเป็นอย่างมากมาจากสารปนเปื้อนในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งในอุตสาหกรรมสิ่งทอจะมีการใช้สีย้อมหลายประเภท สีย้อมนี้จะถูกใช้สำหรับการย้อมในอุตสาหกรรมสิ่งทอ แต่สีย้อมเหล่านี้ที่ปนเปื้อนในแหล่งน้ำจะมีผลกระทบที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม<sup>[1]</sup>

ในปัจจุบันมีวิธีการบำบัดสีย้อมที่ปนเปื้อนนี้ได้โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysis process) เพื่อลดการปนเปื้อนของน้ำ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงมีการใช้วัสดุสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและนำมาย่อยสลายสิ่งปฏิกูลหรือสารอินทรีย์ที่เกิดจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ สารกึ่งตัวนำมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) กว้าง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide;  $\text{TiO}_2$ )<sup>[2]</sup> ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide;  $\text{ZnO}$ )<sup>[3]</sup> และทินออกไซด์ (Tin oxide;  $\text{SnO}_2$ )<sup>[4]</sup> สารเหล่านี้ส่วนใหญ่จะถูกใช้เป็นวัสดุในการเร่งปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น มีความเสถียรทางความร้อนและเคมี ราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะ  $\text{TiO}_2$  เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นอย่างมาก ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (Electron volt, eV) นิยมนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) เมื่อได้รับแสงแล้วอิเล็กตรอน (Electron,  $e^-$ ) จากวาเลนซ์แบนด์ (Valence band, VB) จะถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ (Conduction band, CB) โดยที่วาเลนซ์แบนด์จะเกิดช่องว่างที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ออกไปแล้ว เรียกว่า โฮล (Hole,  $h^+$ ) โดยอิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำตามลำดับ เกิดเป็นอนุมูลอิสระขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม  $\text{TiO}_2$  ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานคือ ไม่สามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพเท่าที่ควร เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ( $e^-h^+$  recombination) อย่างรวดเร็ว ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพลดลงและการที่วัสดุมีค่าช่องว่างพลังงานที่กว้าง ทำให้มีการดูดกลืนแสงเฉพาะในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งมีอยู่เพียง 4% ในแสงอาทิตย์<sup>[5]</sup> ในขณะที่แสงที่มองเห็นได้ (Visible light) มีอยู่ถึง 46% จึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้

วัสดุสารกึ่งตัวนำอีกประเภทหนึ่งที่สามารถดูดกลืนช่วงแสงที่มองเห็นได้นั้นคือสารในกลุ่มบิสมัทออกซีเฮไลด์ (Bismuth oxyhalide;  $\text{BiOX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{และ} \text{I}$ )) และในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารกลุ่มเฮไลด์คือ ไอโอไดด์ (I) ซึ่งจะถูกสังเคราะห์เป็นบิสมัทออกซีไอโอไดด์ (Bismuth oxyiodide;  $\text{BiOI}$ )<sup>[6,7]</sup> เนื่องจากมีข้อดีคือ มีความเสถียรทางเคมี มีแถบช่องว่างพลังงานที่เหมาะสม (1.8-2.0 eV) มีสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูง และมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี แต่

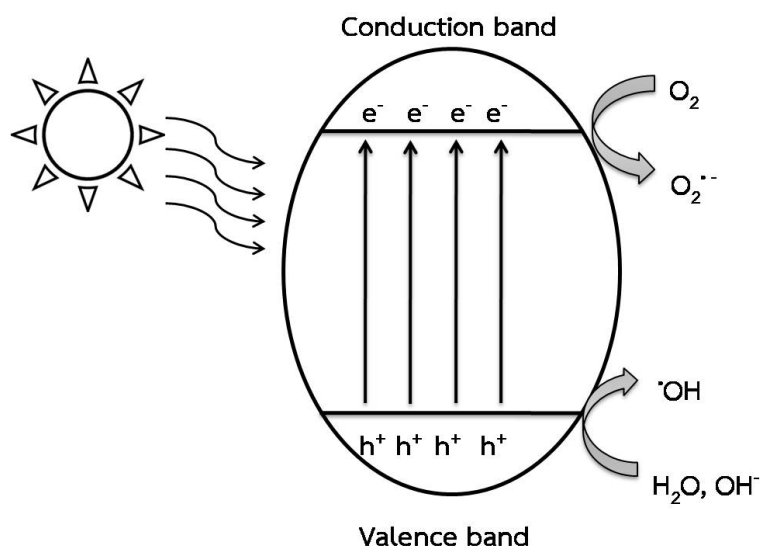
อย่างไรก็ตาม BiOI ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลอย่างรวดเร็ว ดังนั้นงานวิจัยนี้มีการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ BiOI โดยการลดค่าช่องว่างพลังงานและชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเจือ (Doping)<sup>[8]</sup> เพื่อลดค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาและชะลอการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล โดยนำสารเจือไอออนลบเจือลงใน BiOI เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ BiOI สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง BiOI มีการสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีต่างๆ มากมาย เช่น ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)<sup>[9]</sup> โซลโวเทอร์มอล (Solvothormal)<sup>[10]</sup> และไมโครเวฟ (Microwave)<sup>[11]</sup> เป็นต้น ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีอัลตราโซนิค (Ultrasonic)<sup>[12]</sup> เนื่องจากยังไม่มีมีการรายงาน BiOI สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ และวิธีนี้สามารถสังเคราะห์สารขนาดระดับนาโนได้ มีพลังงานเฉพาะที่คงที่และลดการรวมตัวกันของอนุภาคของสารได้ดีอีกด้วย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมวัสดุ BiOI ที่เจือด้วยไอออนลบ  $F^-$  และ  $Br^-$  ด้วยวิธีอัลตราโซนิค เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาทางแสง ซึ่งการศึกษาสิ่งต่างๆ นี้ล้วนเป็นการศึกษาเพื่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ทางด้านวัสดุที่ผ่านการเจือและเพื่อสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดสามารถนำไปใช้ในการกำจัดสีย้อมในโรงงานอุตสาหกรรมให้มีประสิทธิภาพต่อไปได้ในอนาคต

## ทฤษฎีและหลักการ

### กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process)

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกในการบำบัดสารอินทรีย์ต่างๆ มีกลไกดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ (ทำซ้ำ)<sup>[13]</sup>

เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากการฉายแสง อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ โดยจะเหลือช่องว่างของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ออกไปแล้วหรือเรียกว่า โฮล ที่วาเลนซ์แบนด์ โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radical,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ส่วนโฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide,  $\text{OH}^-$ ) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical,  $\text{OH}^{\cdot}$ ) แล้วเรดิคัลเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์เกิดเป็นโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์<sup>[13]</sup>

### ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตแคตาไลติก

ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตาไลติกขึ้นอยู่กับปัจจัยภายนอกและภายในต่างๆ ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปัจจัยภายนอก ได้แก่ การควบคุมสภาวะต่างๆ เช่น ความเข้มแสง (Light intensity) ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ค่าพีเอช (pH) ของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading) และอุณหภูมิ (Temperature) เป็นต้น ส่วนปัจจัยภายในและลักษณะทางกายภาพและเคมีจะเกี่ยวข้องกับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยปัจจัยภายนอกและปัจจัยภายในอธิบายได้ดังนี้



ปัจจัยภายนอก (Extrinsic parameters) ได้แก่

1. ความเข้มแสง (Light intensity) และความยาวคลื่นแสง (Wavelength) จะสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล ความยาวคลื่นแสงที่เหมาะสมในการกระตุ้นอาจอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือช่วงแสงที่มองเห็นได้ขึ้นอยู่กับแถบช่องว่างพลังงาน

2. อุณหภูมิของปฏิกิริยา (Reaction temperature) อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกสามารถเกิดในอัตราที่ต่ำหากอุณหภูมิในปฏิกิริยาสูงหรือต่ำเกินไป เนื่องจากอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮลจะเกิดได้อย่างรวดเร็วกลายเป็นความร้อนและการดูดซับบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง

3. ค่าพีเอชของสารละลาย (pH of solution) มีผลต่อการเปลี่ยนค่าประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งค่าประจุบนพื้นผิวมีผลต่อการดูดซับสารอินทรีย์ต่างๆ ค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถเพิ่มหรือลดปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อการเกิดของไฮดรอกซิลเรดิคัล นอกจากนี้แล้วค่าพีเอชยังมีผลต่อค่าความเสถียรในการกระจายตัวของสารละลายผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบอินทรีย์ (Dispersion stability)

4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading) หากมีมากเกินไปจะทำให้แสงที่ส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาตกลงเนื่องจากมีความทึบแสงมากทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง ดังนั้นเพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ดีต้องมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปริมาตรสารละลาย

ปัจจัยภายใน (Intrinsic parameters) ได้แก่

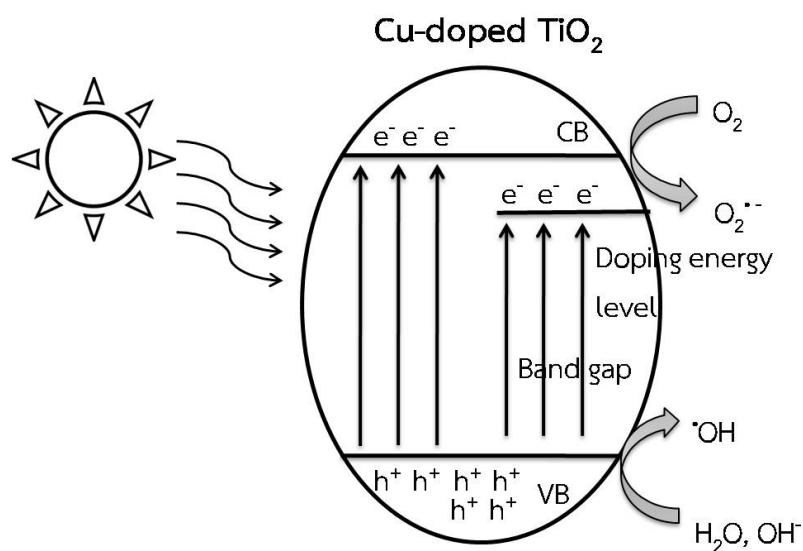
โครงสร้างผลึก (Crystal structure) ขนาดอนุภาค (Particle size) และพื้นที่ผิว (Surface area) เป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มความสามารถในกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวมาก ซึ่งเป็นข้อดีในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากสารประกอบอินทรีย์จะสามารถถูกดูดซับไว้ที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในปริมาณมากทำให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวน้อย<sup>[14]</sup>

**การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพื่อเพิ่มกิจกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง**

กระบวนการโฟโตแคตาไลติกสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น การเจือด้วยโลหะและอโลหะ (Metal/non-metal ion doping) และการทำเป็นวัสดุผสมกับสารไอออนกึ่งตัวนำชนิดอื่น (Composite semiconductors) อธิบายได้ดังนี้

1. การเจือด้วยไอออนโลหะและอโลหะ โลหะที่นำมาเจือเพื่อการปรับแต่งพื้นผิวสามารถแบ่งออกได้หลายกลุ่ม เช่น กลุ่มโลหะทรานซิชัน ได้แก่ เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) วานาเดียม (V) นิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) เป็นต้น และกลุ่มธาตุอโลหะ ได้แก่ ไนโตรเจน (N) และฟอสฟอรัส (P) จุดประสงค์ของการเจือด้วยโลหะทรานซิชันและกลุ่มธาตุอโลหะคือเพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถถูกกระตุ้นได้ในช่วงแสงที่มองเห็นได้ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร เพื่อเป็นการประหยัดพลังงานเนื่องจากในแสงอาทิตย์นั้นมีแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้อยู่มากถึง 46% โดย

ไอออนของโลหะและอโลหะสามารถช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้กระบวนการโฟโตแคตาไลติกมีประสิทธิภาพสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย เนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่ลดลง ทำให้เพิ่มความสามารถในการเกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการย่อยสลายสารอินทรีย์ ไอออนของธาตุเหล่านี้สามารถเข้าไปแทนที่ (Substitution) ในตำแหน่งของไอออนเดิมในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหากมีรัศมีไอออน (Ionic radius) ใกล้เคียงกันกับไอออนเดิม แต่หากรัศมีไอออนเล็กหรือใหญ่กว่าไอออนเดิมจะทำให้ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งเดิมของไอออนเดิมได้ แต่จะสามารถเข้าไปแทรก (Interstitial) ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้<sup>[15]</sup> ซึ่งมีกลไกดังแสดงในรูปที่ 2

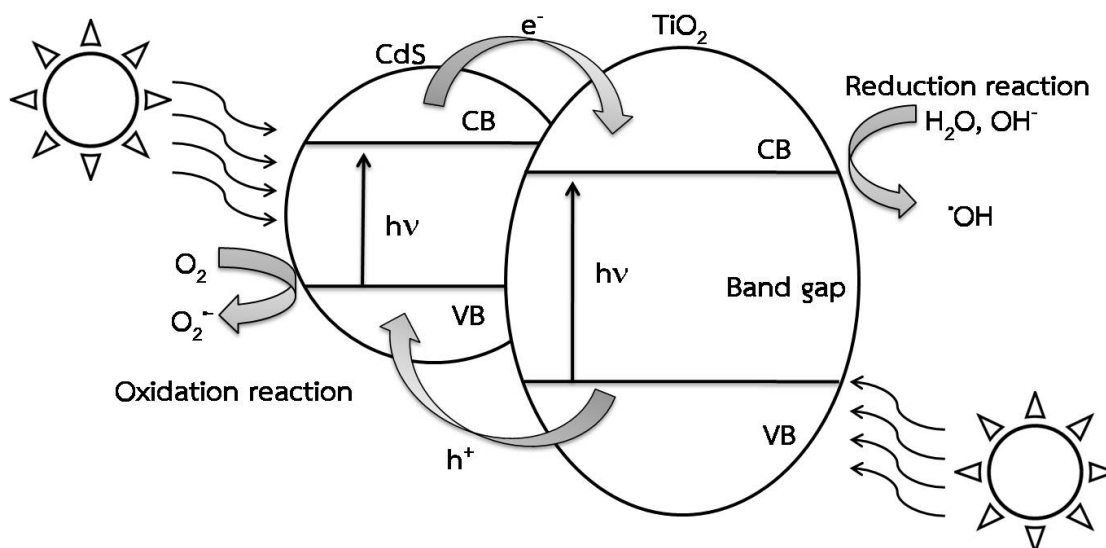


รูปที่ 2 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ  $\text{TiO}_2$  ที่เจือด้วย Cu (ทำซ้ำ)<sup>[15]</sup>

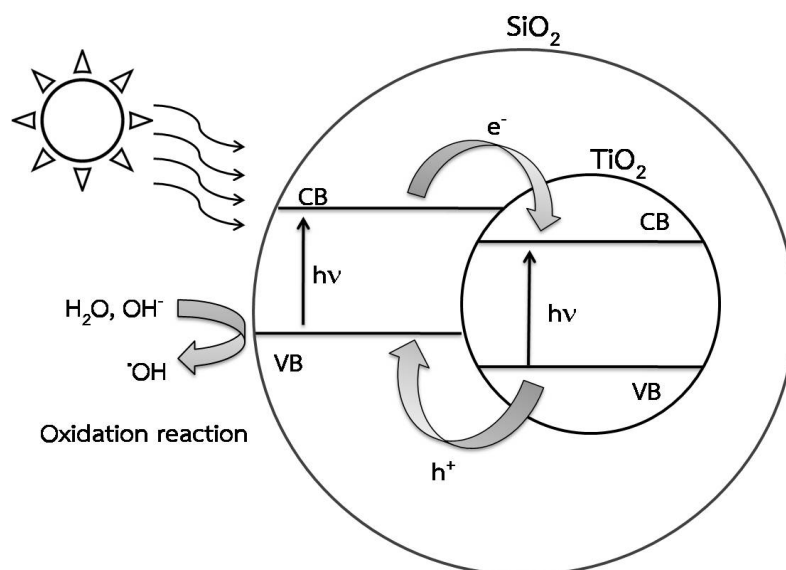
การเจือด้วยธาตุโลหะและอโลหะมีข้อดีคือ สามารถรับและให้อิเล็กตรอนได้ดีขึ้นโดยขึ้นอยู่กับชนิดของธาตุที่เจือเข้าไปด้วยว่าเป็นชนิดเอ็น (N-type) หรือชนิดพี (P-type) โดยธาตุที่เป็นโลหะหรือโลหะสามารถสร้างชั้นระดับพลังงานย่อยระหว่างวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ โดยเป็นชั้นที่เป็นข้อบกพร่อง (Defect) ที่เกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) โดยอิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังชั้นระดับพลังงานย่อยนี้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงก่อนที่จะเคลื่อนที่ต่อไปยังคอนดักชันแบนด์ ส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ลดลง โดยปกติแล้วโลหะที่เจือลงไปนี้จะทำหน้าที่ในการดักจับอิเล็กตรอนเพื่อยับยั้งการกลับไปรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกได้นานขึ้นและมีประสิทธิภาพดีขึ้นนั่นเอง

2. การทำเป็นวัสดุผสมกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น มี 2 แบบ คือ แบบการเชื่อมต่อ (Coupled semiconductors) และแบบการคลุม (Capped semiconductors) ข้อดีของวัสดุผสมทั้งสองแบบคือ สามารถแยกอิเล็กตรอนและโฮลได้ เนื่องจากความต่างของแถบช่องว่างพลังงานที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้น

ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำที่สามารถทำเป็นวัสดุผสมแบบเชื่อมต่อ เช่น แคดเมียมซัลไฟด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (CdS-TiO<sub>2</sub>) ซิงก์ซัลไฟด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (ZnS-TiO<sub>2</sub>) ดังรูปที่ 3 เมื่อวัสดุผสมได้รับพลังงานแสงมากกระตุ้นแล้วจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล เมื่อกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกเกิดขึ้น อิเล็กตรอนและโฮลจะมีการถ่ายโอนระหว่างสารทั้งสอง เนื่องจากระดับพลังงานที่แตกต่างกันของสารทั้งสองทำให้สามารถลดอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำที่สามารถทำเป็นวัสดุผสมแบบคลุม เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกคลุมด้วยทินออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>-capped SnO<sub>2</sub>) และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่คลุมด้วยซิลิคอนไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>-capped SiO<sub>2</sub>) ดังรูปที่ 4 การเกิดวัสดุผสมในลักษณะนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกปกคลุมด้วยซิลิคอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงเกิดเพียงปฏิกิริยาออกซิเดชันในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก<sup>[16,17]</sup>



รูปที่ 3 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมแบบเชื่อมต่อของ CdS-TiO<sub>2</sub> (ทำซ้ำ)<sup>[16]</sup>



รูปที่ 4 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมแบบกลุ่มของ SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (ทำซ้ำ)<sup>[17]</sup>

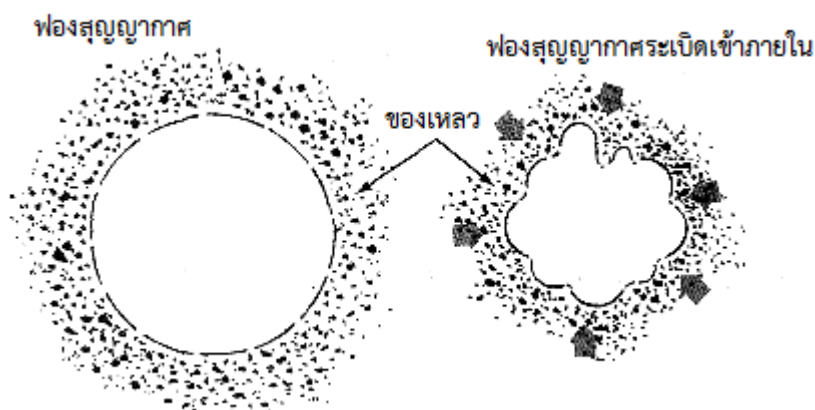
#### วิธีอัลตราโซนิค (Ultrasonic method)

วิธีอัลตราโซนิคเป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุชนิดหนึ่ง โดยคลื่นอัลตราโซนิคเป็นคลื่นเสียงที่มีความถี่สูงกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ จนถึง 10<sup>6</sup> กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่มนุษย์ไม่สามารถได้ยิน เพราะหูของมนุษย์ได้ยินเสียงในช่วงความถี่ 16 ถึง 16,000 เฮิร์ตซ์ ซึ่งความถี่ที่สูงนี้ก่อให้เกิดทั้งผลทางเคมี ทางชีววิทยา และทางฟิสิกส์ โดยคลื่นเสียงอัลตราโซนิคมีความแรงมากจะทำให้เกิดฟองอากาศ เกิดความดันสูง และเกิดความร้อนเฉพาะที่มีผลทางเคมีสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์วัสดุได้ โดยสามารถทำให้เกิดการออกซิเดชัน เกิดการสลายตัว การเปลี่ยนแปลง และการเกิดผลึกได้ เป็นต้น<sup>[18]</sup>

การเกิดปฏิกิริยาโดยวิธีอัลตราโซนิค คือการเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองในของเหลวทำให้เกิดความร้อนถึงประมาณ 5000 เคลวิน ก่อให้เกิดความดันถึงประมาณ 1000 บรรยากาศ (atm) ก่อให้เกิดการเพิ่มความร้อน (หรือการลด) ด้วยอัตรามหาศาลมากกว่า 10<sup>9</sup> เคลวินต่อวินาที (K·min<sup>-1</sup>) และเกิดคลื่นกระแทกขนาดเล็กหรือไมโครเจ็ต (Microjet) ที่ความเร็วประมาณ 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง (K·h<sup>-1</sup>) ฟองที่เกิดควาเวชัน (Cavitation) (น้ำเปลี่ยนจากของเหลวเป็นไอ) เป็นฟองของสุญญากาศ ดังรูปที่ 5 สุญญากาศจะเกิดจากการที่พื้นผิวที่เคลื่อนที่เร็ว (Fast moving surface) ด้านหนึ่งสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (Inert liquid) ทำให้เกิดผลต่างของความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลวควาเวชันอาจเกิดจากท่อเวนทอรี (Ventury tube) จากหัวฉีดความดันสูงที่มีการหมุนอย่างรวดเร็ว อัลตราโซนิคที่กล่าวมานี้พลังงานที่ถูกใช้ (พลังงานอินพุท) จะถูกเปลี่ยนเป็นความเสียดทาน ความปั่นป่วน คลื่นและควาเวชัน สัดส่วนของพลังงานอินพุทที่ถูกเปลี่ยนเป็นควาเวชันจะขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัยที่อธิบายการเคลื่อนที่ของอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดควาเวชันความเข้มของความเร่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญมากอันหนึ่งที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นควาเวชันอย่างมีประสิทธิภาพ ความเร่งที่สูงจะก่อให้เกิดผลต่างของความดันที่มากมาย โดยสิ่งนี้จะไปทำให้เกิดฟองสุญญากาศที่มากขึ้นแทนการเคลื่อนที่ผ่านของเหลว

ของคลื่นอัลตราโซนิก ดังนั้นยิ่งมีความแรงสูงๆ ก็จะมีสัดส่วนที่สูงของพลังงานและสามารถทำให้ออนุภาคเกิดการสั่นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างกันได้<sup>[19]</sup>

อัลตราโซนิกมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมี โดยมีการเพิ่มมวลและพลังงานเข้าไปในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน เพื่อให้สารตั้งต้นนั้นเกิดการกระจายเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับสารตั้งต้น จึงนำมาใช้เป็นวิธีการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้



รูปที่ 5 ห้องสุญญากาศขนาดเล็กจี้ระเบิดเข้าภายใน<sup>[19]</sup>

### ทบทวนวรรณกรรม

X. Qin และคณะ (2013)<sup>[20]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOX (X= Cl, Br and I) โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล ที่ใช้ของเหลวไอออนิกเข้าร่วมด้วย โดยการนำ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ 1-hexadecyl-3-methyl-imidazolium chloride ( $[\text{C}_{16}\text{Mim}]\text{Cl}$ ), 1-hexadecyl-3-methyl-imidazolium bromide ( $[\text{C}_{16}\text{Mim}]\text{Br}$ ) และ 1-hexadecyl-3-methyl-imidazolium iodide ( $[\text{C}_{16}\text{Mim}]\text{I}$ ) ซึ่งเป็นแหล่งผลิต Cl Br และ I ตามลำดับ ตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดมีรูปร่างเป็นแบบทรงกลมขนาดไมโครที่เกิดจากการรวมตัวกันของแผ่นขนาดนาโนที่มีความหนา 10-20 นาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 1.5-2.5, 2.5-4 และ 3-4 ไมโครเมตร สำหรับ BiOCl BiOBr และ BiOI ตามลำดับซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้นตามเลขอะตอมที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง และโครงสร้างผลึกของตัวอย่างทั้งสามมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลเหมือนกันทั้งหมด และมีความเป็นผลึกที่สูงด้วย ผลจาก DRS พบว่า BiOI มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 1.76 eV ซึ่งน้อยกว่า BiOCl และ BiOBr ที่มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.20 และ 2.72 eV ตามลำดับ ส่งผลให้ BiOI มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายตัวของ MO ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยสามารถสลาย MO ได้ภายในเวลา 60 นาที

F. Cao และคณะ (2015)<sup>[21]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ขนาดนาโนที่เกิดจากการรวมกันของแผ่นนาโน โดยใช้วิธีการสังเคราะห์สารละลายอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง (Rapid room-temperature solution synthesis) โดยใช้  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ PVP มาละลายในไอโซโพรพานอล (Isopropanol) และทำการเติม KI ลงไป สำหรับ BiOI ที่ได้มีโครงสร้าง

เป็นแบบเตตระโกนอล และมีความเป็นผลึกสูง สันฐานวิทยาของ BiOI มีรูปร่างคล้ายดอกไม้เป็นแบบสามมิติที่เกิดจากการรวมตัวกันของแผ่นนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 300-500 นาโนเมตร และมีความหนา 30-50 นาโนเมตร โดยที่แผ่นนาโนสังเกตได้ว่ามีความขรุขระอยู่ โดย PVP ที่เติมลงไปจะไปทำให้นาโนของแผ่นนาโนมีขนาดเล็กลง และทำให้พื้นที่ผิวของ BiOI เพิ่มมากขึ้น ไอโซโพรพานอลที่ใช้มีข้อดีกว่าเอทานอลชนิดอื่นและน้ำ เนื่องจากทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดของอนุภาคที่เล็กถึงขนาดนาโน และประสิทธิภาพของ BiOI ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการสลายตัวของ RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยสามารถสลาย RhB ได้ภายในเวลา 80 นาที

S. Xie และคณะ (2014)<sup>[22]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI ที่พีเอชต่างๆ ใช้สารตั้งต้นเป็น  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ละลายในเอทานอล และกวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงหยดสารละลาย KI ลงไป และปรับพีเอชเป็น 3 7 และ 11 ตามลำดับ BiOI ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลและมีความเข้มของพีคสูงขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มมากขึ้น BiOI มีรูปร่างเป็นแบบแผ่นและมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นด้วยส่วนพื้นที่ผิวนั้นที่พีเอช 11 มีมากที่สุดเท่ากับ 9.82 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีข้อดีสำหรับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

A. C. Mera และคณะ (2014)<sup>[23]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI จากสารตั้งต้นคือ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ([bmim]I) โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-48 ชั่วโมง BiOI ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดย [bmim]I ทำหน้าที่เป็นทั้งแหล่งของ I และสารเติมเพลท จึงทำให้ได้อนุภาคที่เป็นทรงกลม ที่เวลา 2-30 ชั่วโมง อนุภาคจะแน่นกว่าที่ 48 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 4-5 ไมโครเมตร ที่ประกอบจากแผ่นนาโนมาเป็นอนุภาคทรงกลม TEM ยืนยันว่าทรงกลมของ BiOI เกิดจากการประกอบกันของแผ่นนาโน การดูดซับและการคายไนโตรเจนพบว่าได้โครงสร้างเป็นแบบลักษณะเป็นรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) (2-50 นาโนเมตร) มีขนาดรูพรุนที่ลึกสุด 20 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิว BET อยู่ระหว่าง 42-58 ตารางเมตรต่อกรัม โครงสร้างของ BiOI เป็นแบบเตตระโกนอลและไม่มีพีคของสารอื่นเจือปน เมื่อนำไปทดสอบการสลายตัวของสีย้อมภายใต้แสงยูวีวีสิเบิล เมื่อใช้เวลาฉายแสง 1 ชั่วโมง พบว่า BiOI ที่เวลา 12 ชั่วโมง สามารถสลายสีย้อมได้มากที่สุดถึง 85.5 %

L. Ai และคณะ (2014)<sup>[24]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI ที่มีรูพรุน โดยการสังเคราะห์จากสารตั้งต้นคือ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ KI ในอัตราส่วนหนึ่งต่อหนึ่ง ใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอล สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟ (Microwave) ผลการทดลองพบว่า BiOI ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูปร่างทรงกลมคล้ายดอกไม้มีขนาดระหว่าง 500 นาโนเมตร ถึง 1 ไมโครเมตร โดยทรงกลมประกอบด้วยแผ่นนาโนที่มีความหนา 20 ไมโครเมตร มาประกอบกันเป็นรูปร่างทรงกลมคล้ายดอกไม้ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล คลื่นไมโครเวฟนั้นมีข้อดีทำให้เกิดการนิวเคลียสที่เร็วและเกิดการโตของผลึกได้ดี โครงสร้างของ BiOI ที่ได้คือโครงสร้างเตตระโกนอล ที่มีการโตของผลึกในทิศทาง (110) พื้นที่ผิวของ BiOI มีค่าเท่ากับ 31.5 ตารางเมตรต่อกรัม โดยใช้เทคนิค BET การสลายสีย้อมคองโกเรตโดยใช้ BiOI สามารถสลายสีย้อมคองโกเรตที่มีความเข้มข้น 60 มิลลิกรัมต่อลิตร ได้ 85 %

H. Li และคณะ (2013)<sup>[25]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI โดยใช้  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.9701 กรัม) และ KI (0.3320 กรัม) โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 433 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โครงสร้างของ BiOI ที่ได้เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล มีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 14.26 นาโนเมตร พื้นที่ผิว BET เท่ากับ 30.8 ตารางเมตรต่อกรัม BiOI ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วง 350-850 นาโนเมตร และมีค่า  $E_g$  เท่ากับ 1.75 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อทำการทดสอบการสลายสารอินทรีย์โดยใช้สีย้อม MO และ MB ภายใต้แสง UV เปรียบเทียบกับ  $\text{TiO}_2$  P25 พบว่า BiOI มีกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สูงกว่า P25 โดยมี  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}_2$  เป็นกลไกสำคัญในการสลายสีย้อม MO และ MB

Y. Long และคณะ (2016)<sup>[26]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI โดยใช้สารตั้งต้นคือ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย และเติม KI ลงไป โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม BiOI ที่ได้มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล โดยไม่มีฟิสิกของสารอื่นเจือปน สันฐานวิทยาของ BiOI เป็นทรงกลมคล้ายดอกไม้มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 400 นาโนเมตร ที่ประกอบจากแผ่นนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 100 นาโนเมตร การดูดซับและการคายไนโตรเจนพบว่า BiOI ที่ได้มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดกลาง และมีพื้นที่ผิว BET เท่ากับ 65.4 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเป็นผลดีต่อการนำไปสลายสารอินทรีย์ในน้ำที่ปนเปื้อนสีย้อมได้ โดยทดสอบกับสีย้อม RhB MB และ MO ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ พบว่าสามารถสลายสีย้อม RhB MB และ MO ได้เท่ากับ 98.7 76.9 และ 45.5 เปอร์เซ็นต์

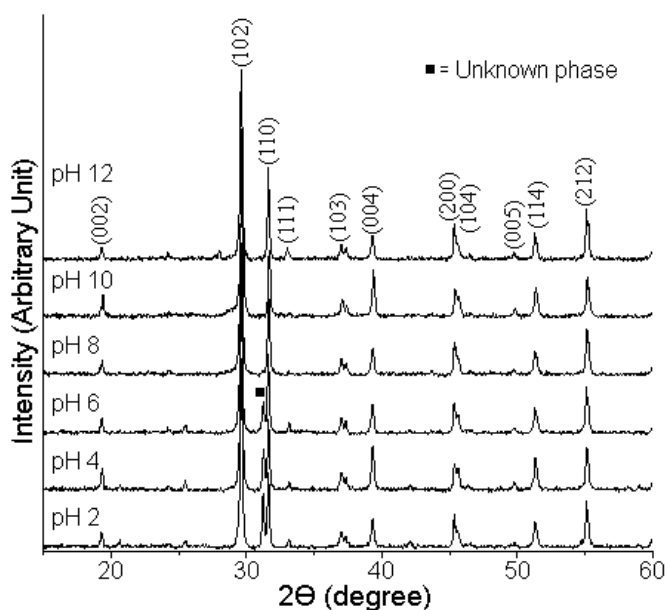
H. Li และคณะ (2017)<sup>[27]</sup> ได้ทำการสังเคราะห์ BiOI ที่เจือด้วยธาตุอินเดียม (In) โดยใช้สารตั้งต้นคือ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  KI และ  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  สัดส่วนโมลของ In:Bi เท่ากับ 1 2 และ 4 % ละลายในน้ำ DI สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผล XRD ของ In-BiOI มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลโดยไม่พบฟิสิกของสารอื่นเจือปน สันฐานวิทยาของ In-BiOI ทุกตัวอย่างมีรูปร่างเป็นแบบแผ่นนาโนหลากหลายขนาดที่มีความหนา 60 นาโนเมตร เมื่อทดสอบการสลายสีย้อม MO ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ พบว่าที่เจือ In 2 เปอร์เซ็นต์ ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด และดีกว่า BiOI บริสุทธิ์ สามารถสลายสีย้อม MO ได้ 96 % ภายในเวลา 90 นาที

### วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง BiOI และ BiOI ที่เจือด้วย  $\text{F}^-$  และ  $\text{Br}^-$  เพื่อจะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายโมเลกุลสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมโดยกระบวนการทางเคมี
2. เพื่อศึกษาและหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง BiOI และ BiOI ที่เจือด้วยไอออนลบ
3. เพื่อเรียนรู้หลักการทำงานเครื่องมือวิทยาศาสตร์ต่างๆ เพื่อศึกษาโครงสร้าง สันฐานวิทยา และปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ BiOI และ BiOI ที่เจือด้วยไอออนลบ
4. เพื่อศึกษาผลของไอออนลบที่เจือใน BiOI ต่อปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ BiOI

ผลการทดลองที่ 1

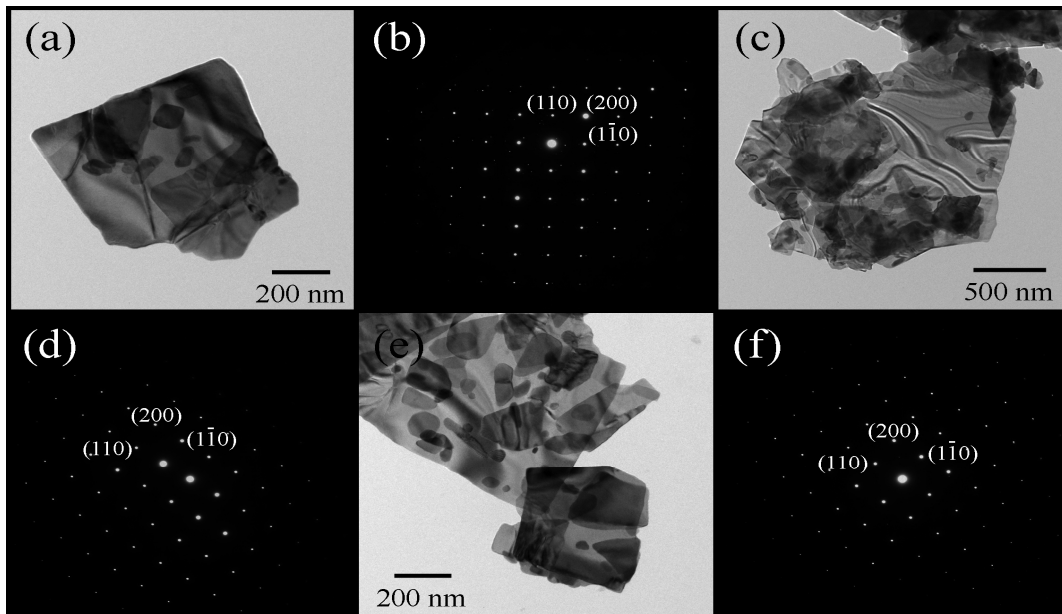




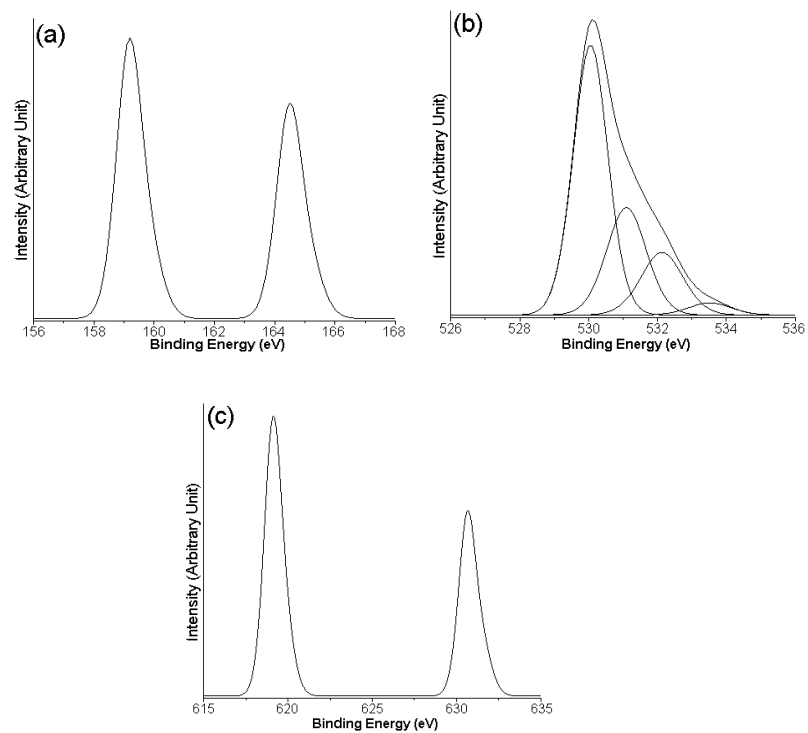
รูปที่ 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction pattern, XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่ pH เท่ากับ 2-12

การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่ pH เท่ากับ 2-12 โดยใช้เทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ BiOI เป็นโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งสอดคล้องกับเอกสารมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 10-0445<sup>[28]</sup> XRD pattern ของ BiOI ที่ pH เท่ากับ 8-12 ไม่แสดงพีคของสารเจือปน ส่วน BiOI ที่ pH เท่ากับ 2-6 จะปรากฏพีคของสารเจือปน ทำให้เกิดความไม่บริสุทธิ์ของสาร สรุปได้ว่า BiOI สามารถสังเคราะห์ได้ดีที่ pH เท่ากับ 8-12

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ TEM แสดงผลดังรูปที่ 7 (a, c, e) จะเห็นได้ว่า BiOI pH 8 ถึง pH 12 มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโน (Nanoplates) เรียงเรียงตัวซ้อนกันอยู่ เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวอย่างทั้งสามจะพบว่า BiOI pH 12 มีขนาดแผ่นเล็กที่สุด ความยาวแต่ละด้านประมาณ 300-400 นาโนเมตร (Nanometers, nm) ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุดเป็นข้อดีในการส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกได้ดีมากขึ้น ในรูปที่ 7 (b, d, f) SAED pattern ของ BiOI pH 8 ถึง pH 12 เห็นได้ว่า SAED pattern ของ BiOI ปรากฏจุดสว่างขึ้นแสดงว่าเป็นผลึกเดี่ยวที่มีความเป็นผลึกที่มาก โดยแผ่นผลึกมีระนาบด้านบน คือระนาบ (110) (200) และ (1-10) โดยผิวหน้าของแผ่นนาโนด้านบนและล่างคือระนาบ  $\pm(001)$  และที่ขอบของแผ่นนาโนคือระนาบ  $\pm(110)$

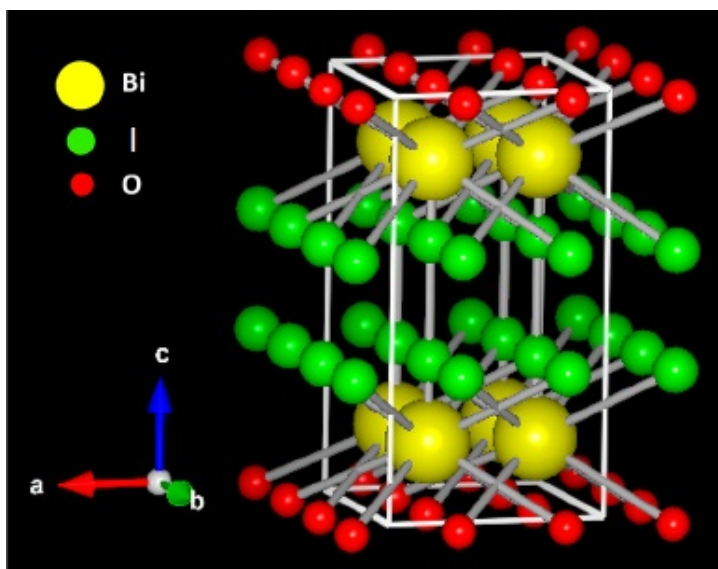


รูปที่ 7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือก (Selected area diffraction, SAED pattern) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (High resolution transmission electron microscope, HRTEM) (a, b) pH 8 (c, d) pH 10 และ (e, f) pH 12



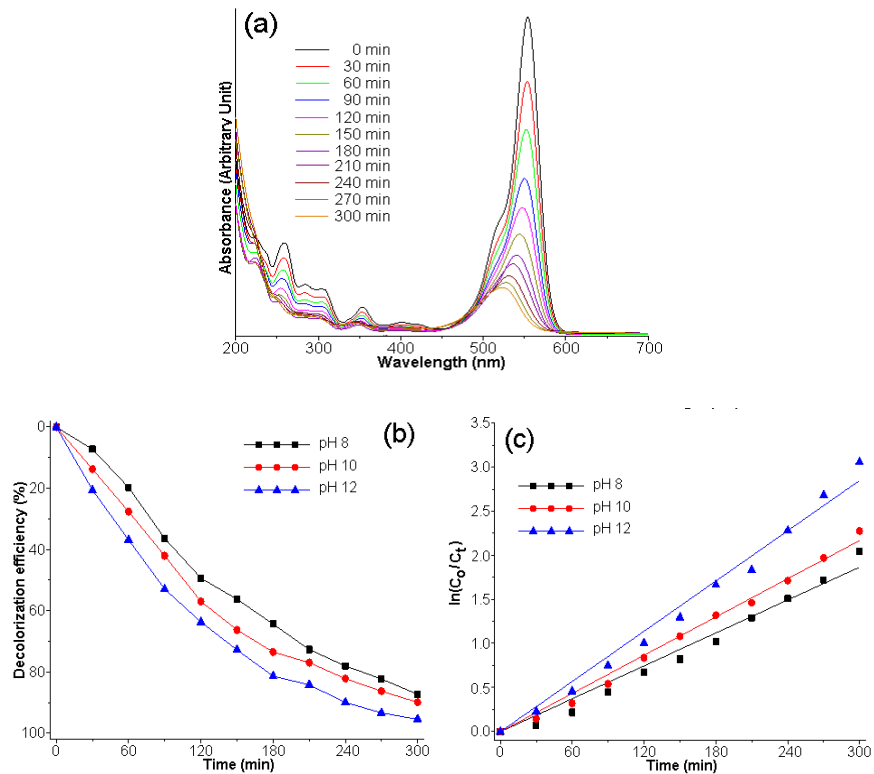
รูปที่ 8 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 (a) Bi 4f (b) O 1s และ (c) I 3d

รูปที่ 8 (a-c) แสดงสเปกตรัมจากเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยสามารถพบพีคของ Bi O และ I ในรูปที่ 8 (a) Bi  $4f_{7/2}$  and Bi  $4f_{5/2}$  แสดงในพีคที่ 159.18 และ 164.49 eV ตามลำดับ ทุกตัวของ Bi อยู่ในรูปของ  $\text{Bi}^{3+}$  ในรูปที่ 8 (b) 1 พีคของ O ประกอบด้วยหลายพีคโดยพีคที่ 530.03 eV เป็นพีคของ O ในพันธะ Bi-O ส่วนพีคอื่นๆ จะเป็นออกซิเจน ที่ดูดซับความชื้นที่ผิวหน้าออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}^-$ ) และ C-O ที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในรูปที่ 8 (c) I  $3d_{5/2}$  และ I  $3d_{3/2}$  แสดงในพีคที่ 619.12 และ 630.66 eV ตามลำดับ ซึ่งเป็น I ในแลตทิซของ BiOI แสดงให้เห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นสาร BiOI จริงที่ประกอบด้วยธาตุ Bi O และ I



รูปที่ 9 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของ BiOI<sup>[29]</sup>

BiOI เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มของ BiOX ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลดังรูปที่ 9 โดยมีอะตอมของ Bi อยู่ตรงกลาง และที่ผิวหน้าด้านหนึ่งเป็นอะตอมของ O ส่วนอีกด้านเป็นอะตอมของ I ในการจัดเรียงตัวจะจัดเรียงตัวกันแบบเป็นชั้นๆ (Layer stack) โดยผิวหน้าด้านที่เหมือนกันจะเรียงตัวเข้าหากันโดยเฉพาะอะตอมของ I ทำให้เกิดเป็นสนามไฟฟ้า (Electric field) เกิดขึ้น ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นลบ และส่งผลต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นข้อดีในการช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก จึงเลือกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ และในการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI โดยการสลายตัวของสีย้อมนั้นสามารถใช้ได้หลากหลาย แต่ในงานวิจัยนี้ใช้ RhB เนื่องจากมีการมีโครงสร้างเตตระโกนอลของ BiOI ข้างต้น ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลบ จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับสารหรือโมเลกุลที่มีประจุเป็นบวก ซึ่ง RhB เมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวได้เป็น  $\text{RhB}^+$  จึงทำให้ในงานวิจัยนี้เลือก RhB มาใช้ในการทดลอง

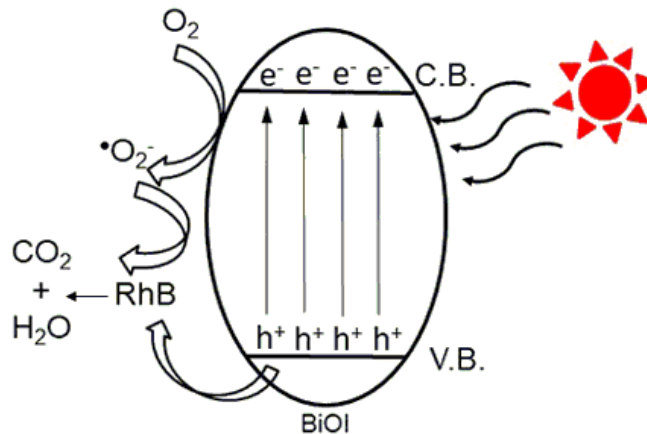


รูปที่ 10 (a) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 300 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12 (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 10 (a) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 ฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{\max}$ ) ของสีย้อม RhB มีค่า  $\lambda_{\max}$  อยู่ที่ 554 นาโนเมตร (nm) โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 300 นาที  $\lambda_{\max}$  ของสีย้อม RhB จะลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 554 nm ไปเป็น 532 nm เกิดจากปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ลดลง (Hypsochromic shift) จากการศึกษพบว่า จากการถูกกำจัดหมู่เอทิล (Deethylation) ของ RhB ที่  $\lambda_{\max}$  539 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปหนึ่งหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N,N'*-triethyl rhodamine ที่  $\lambda_{\max}$  522 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสองหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N'*-diethyl rhodamine ที่  $\lambda_{\max}$  510 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสามหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N*-ethyl rhodamine ในที่สุดที่  $\lambda_{\max}$  498 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปทั้งหมดสี่หมู่เกิดเป็นโมเลกุล rhodamine<sup>[30]</sup> นั้นเอง สามารถยืนยันได้ในผลการทดลอง LC-MS ต่อไป

จากรูปที่ 10 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12 ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 300 นาที พบว่าสีย้อม RhB เกิดการสลายตัว 82.2 88.8 และ 96.1 % สำหรับ BiOI pH 8 10 และ 12 ตามลำดับ โดย BiOI pH 12 มี

ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB สูงที่สุด เนื่องมาจาก BiOI pH 12 นั้นมีขนาดอนุภาคที่เล็ก และมีความเป็นเบสที่สูงหรือมี  $\text{OH}^-$  ที่ผิวของ BiOI ที่สูงกว่าตัวอย่างอื่นจึงสามารถให้อิเล็กตรอนกับ โสไลต์ได้มากกว่า เกิดเป็น  $\cdot\text{OH}$  ได้มากกว่า จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและสลายสีย้อม RhB ได้ดีที่สุด สามารถอธิบายได้ในกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ BiOI ดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ BiOI

จากรูปที่ 11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ BiOI เมื่อ BiOI ได้รับความกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์จะเคลื่อนที่ไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ออกซิเจนจากสารละลายจะเป็นตัวมารับอิเล็กตรอนเกิดการทำให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radicals,  $\cdot\text{O}_2^-$ ) และ  $\cdot\text{O}_2^-$  นี้จะทำปฏิกิริยากับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ในขณะที่วาเลนซ์แบนด์จะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ  $\text{CO}_2$  และน้ำ เช่นเดียวกัน

การเกิดปฏิกิริยาเหมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood)<sup>[31]</sup> ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 1

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \frac{k_{TC} C_t}{1 + k_{TC} C_0} \quad (1)$$

- โดย K คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ( $\text{L mg}^{-1}$ )  
 $k_{TC}$  คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )  
 $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ผ่านการดูดซับ ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
 $C_t$  คือ ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ ของสารละลายภายใต้การฉายแสง ( $\text{mol L}^{-1}$ )

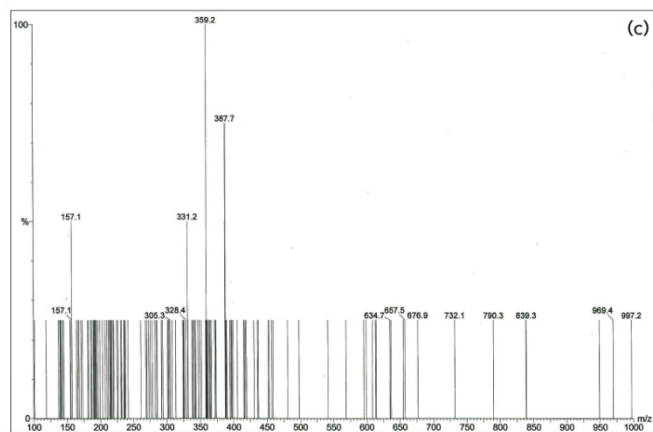
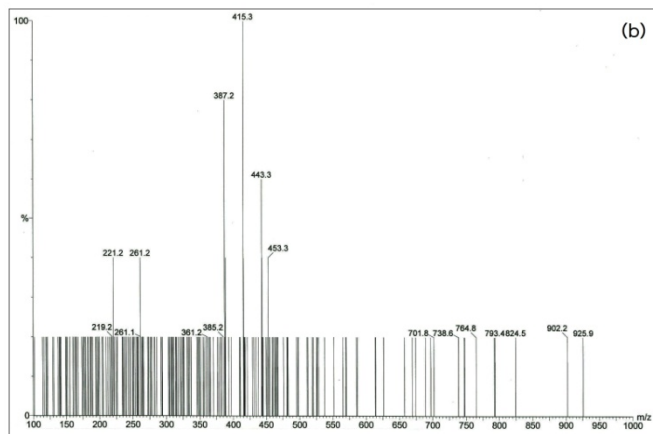
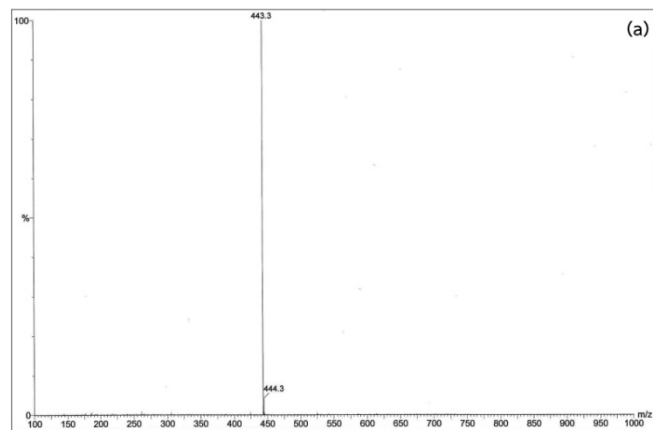
ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายที่ใช้มีค่าน้อยมาก ( $<10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) จากสมการที่ 1 จะสามารถลดรูปเหลือเป็นสมการที่ 2

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{app}t \quad (2)$$

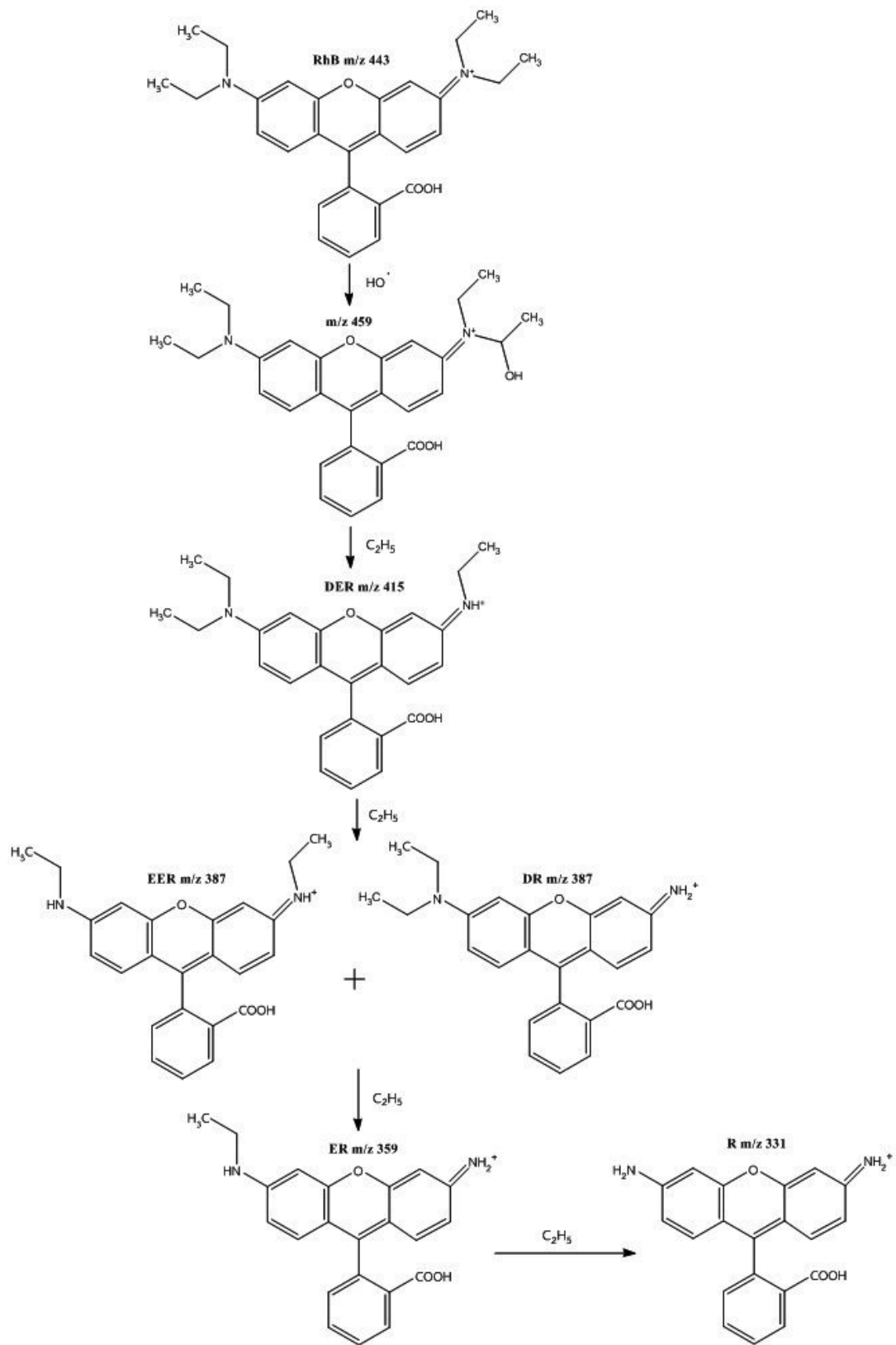
โดย  $K_{app}$  คือ ค่าคงที่ปรากฏของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (min<sup>-1</sup>)

ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 8-12 สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood) ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 2 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 10 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_0/C_t)$  กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) ซึ่ง BiOI pH 8-12 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $5.48 \times 10^{-3}$ ,  $7.00 \times 10^{-3}$  และ  $8.74 \times 10^{-3}$  min<sup>-1</sup> ตามลำดับ เห็นได้ว่า BiOI pH 12 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด

การสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ โดยการยืนยันผลการทดลองว่าเกิดการสลายตัวจาก RhB ไปเป็น Rhodamine จริงนั้น ศึกษาจากการทดลองแยกวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสารในสถานะของเหลว (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS) ได้ถูกนำเสนอในรูปแบบที่ 12 ในรูปที่ 12 แสดงผล LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% F-doped BiOI สีของ RhB จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี โดยการวิเคราะห์รายงานผลเป็นค่ามวลต่อประจุของไอออน หรือค่ามวลของไอออน (m/z) โดยไอออนแต่ละชนิดจะมีค่า m/z เฉพาะที่แตกต่างกันไป เริ่มแรกยังไม่มีการฉายแสงในรูปแบบที่ 12 (a) สีย้อมยังเป็นสีชมพู RhB m/z = 443.3 จากนั้นเมื่อเวลาการฉายแสงผ่านไป 150 นาที ในรูปที่ 12 (b) ปรากฏ m/z = 415.3 และ 387.2 ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N,N*-diethyl-*N'*-ethylrhodamine (DER) และ *N,N*-diethylrhodamine (DR) ตามลำดับ และเมื่อทำการฉายแสงผ่านไป 300 นาที (ในรูปที่ 12 (c)) ปรากฏ m/z = 359.2 และ 331.2 ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N*-ethylrhodamine (ER) และ Rhodamine (R) ตามลำดับ<sup>[32]</sup> โดยเป็นการยืนยันได้ว่า RhB เกิดการสลายตัวไปเป็น Rhodamine จริง สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของสีย้อมจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี กลไกการสลายตัวของ RhB<sup>[30]</sup> สามารถแสดงได้ในรูปที่ 13



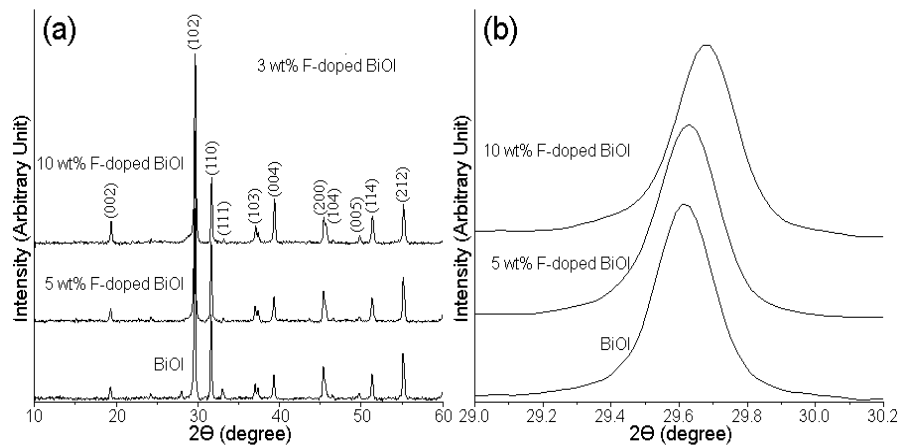
รูปที่ 12 ผล LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI pH 12 ณ เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 150 นาที และ (c) 300 นาที



รูปที่ 13 กลไกการสลายตัวของ RhB โดยเทคนิค LC-MS<sup>[30]</sup> (ทำซ้ำ)

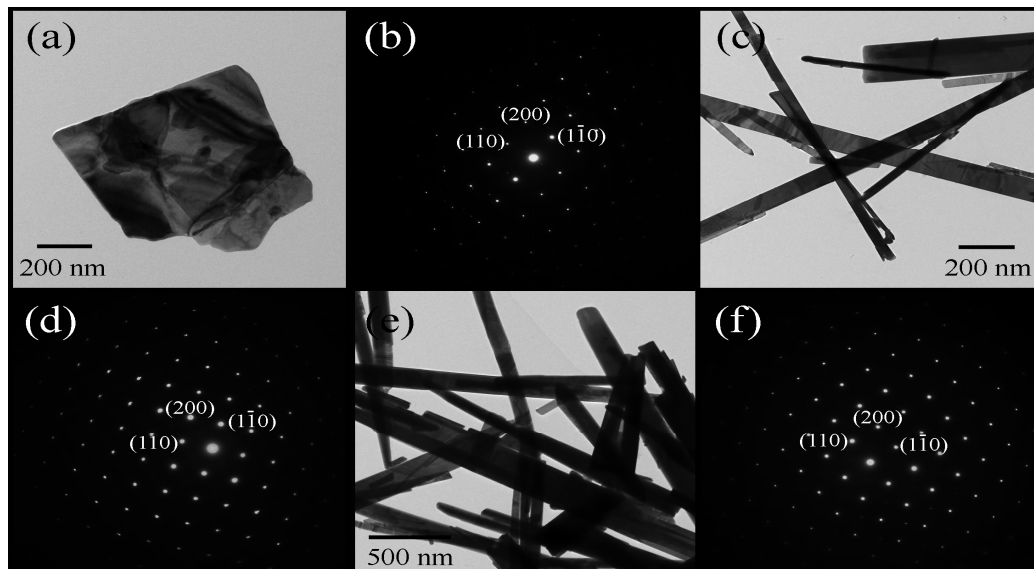


## ผลการทดลองที่ 2



รูปที่ 14 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่เจือด้วย F 0-10 wt% (F-doped BiOI)

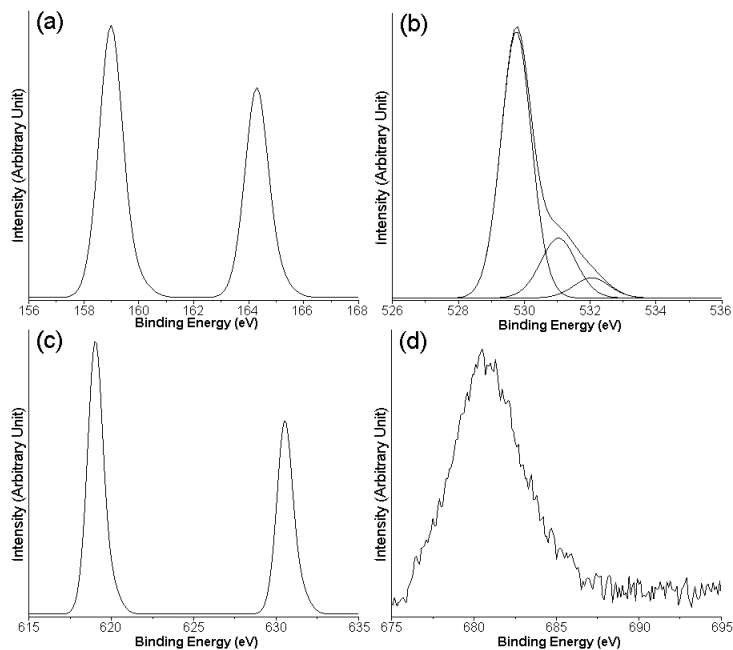
การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% F-doped BiOI โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 14 (a) จะเห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ BiOI เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลอ้างอิงได้จากเอกสาร JCPDS หมายเลข 10-0445<sup>[28]</sup> และเมื่อทำการเจือ F ลงไปทั้งสองปริมาณพบว่าพีคการเลี้ยวเบนของ F-doped BiOI ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลของ BiOI ซึ่งได้เป็นเฟสที่บริสุทธิ์ไม่มีพีคอื่นเจือปน และในรูปที่ 14 (b) เมื่อทำการขยายพีคที่มุม  $29.0^{\circ}$ - $30.2^{\circ}$  พบว่าพีค (102) มีการเลื่อนไปในทางมุมที่มากกว่า เมื่อปริมาณการเจือของ F มากขึ้น เนื่องมาจากการเข้าไปแทนที่ของไอออน F ในตำแหน่งของ I ใน BiOI ซึ่งรัศมีไอออนของ F ( $0.131 \text{ nm}$ )<sup>[33]</sup> มีขนาดเล็กกว่ารัศมีไอออนของ I ( $0.216 \text{ nm}$ )<sup>[34]</sup> ยืนยันได้ว่า F นั้นเข้าไปแทนที่ของ I ในแลตทิซของ BiOI จริง



รูปที่ 15 ภาพ TEM และ SAED pattern (a, b) BiOI (c, d) 5% และ (e, f) 10% F-doped BiOI

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ TEM จากรูปที่ 15 (a) เห็นได้ว่า BiOI มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโน โดยมีความยาวแต่ละด้านประมาณ 400-500 นาโนเมตร

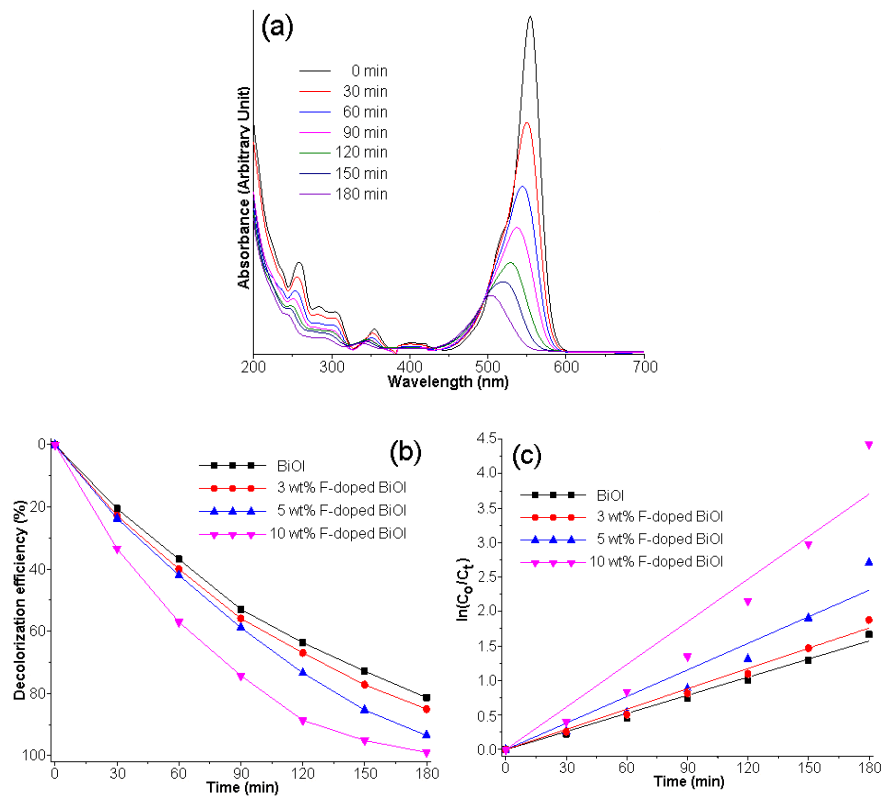
ผล SAED pattern ในรูปที่ 15 (b) เห็นได้ว่าแผ่นอนุภาคของ BiOI เป็นผลึกเดี่ยว โดยแผ่นผลึกมีระนาบ (110) (200) และ (1-10) มีการโตของผลึกในทิศทาง [00-1] และเมื่อทำการเจือ F ที่ลงไป 5 และ 10 wt% F-doped BiOI ดังแสดงในรูปที่ 15 (c, e) พบว่าสัณฐานวิทยาของ BiOI เปลี่ยนแปลงจากแผ่นเรียบไปเป็นเข็มขนาดนาโน (Nanobelts) ที่มีพื้นผิวเรียบ มีขนาดความกว้างประมาณ 100-200 นาโนเมตร และในรูปที่ 15 (d, f) SAED pattern ของ F-doped BiOI เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ BiOI เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (110) (200) (1-10) ของโครงสร้างเตตระโกนอล โดยมีการโตของผลึกในทิศทาง [001] ซึ่งสัณฐานวิทยาแบบเข็มขนาดนาโน โดย F ที่เจือลงไปใน BiOI นั้นมีพลังงานผิวหน้า (Surface energy) ที่สามารถทำให้เกิดการยับยั้งการโตของผลึก BiOI ในระนาบ (001) ส่งผลให้สัณฐานวิทยาจากที่เป็นแผ่นเรียบจึงเปลี่ยนไปเป็นเข็มขนาดนาโน สอดคล้องกับงานวิจัยของ J. G. Yu และคณะ<sup>[35]</sup> ที่มีการสังเคราะห์ TiO<sub>2</sub> ที่เจือด้วย F ซึ่งพบว่าการเจือ F ลงใน TiO<sub>2</sub> จะทำให้ผลึกของ TiO<sub>2</sub> มีการโตในทิศทาง [001]



รูปที่ 16 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI (a) Bi 4f (b) O 1s (c) I 3d และ (d) F 1s

รูปที่ 16 (a-c) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยสามารถพบพีคของ Bi O I และ F ในรูปที่ 16 (a) Bi 4f<sub>7/2</sub> และ Bi 4f<sub>5/2</sub> แสดงในพีคที่ 159.20 และ 164.52 eV ตามลำดับ ทุกตัวของ Bi อยู่ในรูปของ Bi<sup>3+</sup> ในรูปที่ 16 (b) พีคของ O พบได้หลายพีคโดยพีคที่ 530.00 eV เป็นพีคของ O ในพันธะ Bi-O ส่วนพีคอื่นๆ ที่ 530.91 และ 532.57 eV จะเป็น O ที่ดูดซับความชื้นที่ผิวหน้า ซึ่งก็คือ O ในหมู่ไฮดรอกซิล และ C-O ที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ ในรูปที่ 16 (c) I 3d<sub>5/2</sub> และ I 3d<sub>3/2</sub> แสดงในพีคที่ 619.30 และ 630.80 eV ตามลำดับ ซึ่งเป็น I<sup>-</sup> ใน

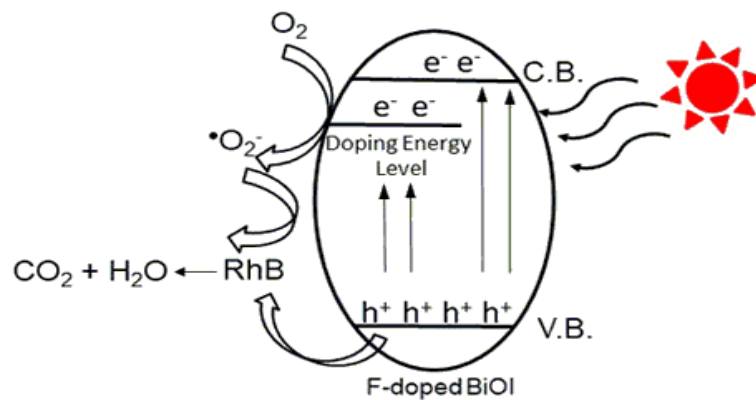
แลตทิซของ BiOI และในรูปที่ 16 (d) F 1s แสดงในพีคที่ 685.10 eV แสดงให้เห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นสาร F-doped BiOI จริงที่ประกอบด้วยธาตุ Bi O I และ F



รูปที่ 17 (a) ค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 17 (a) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI ฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่า  $\lambda_{\max}$  ของสีย้อม RhB มีค่า  $\lambda_{\max}$  อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 180 นาที  $\lambda_{\max}$  ของสีย้อม RhB จะลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 553 nm ไปเป็น 498 nm เกิดจากปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ลดลงจากการถูกกำจัดหมู่เอทิลของ RhB ที่  $\lambda_{\max}$  539 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปหนึ่งหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N,N*-triethyl rhodamine ที่  $\lambda_{\max}$  522 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสองหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N'*-diethyl rhodamine ที่  $\lambda_{\max}$  510 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสามหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N*-ethyl rhodamine ในที่สุดที่  $\lambda_{\max}$  498 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปทั้งหมดสี่หมู่เกิดเป็นโมเลกุล Rhodamine<sup>[30]</sup> นั่นเอง สามารถยืนยันได้ในผลการทดลอง LC-MS ต่อไป

จากรูปที่ 17 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีของ RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที พบว่าสีของ RhB เกิดการสลายตัว 81.19 84.18 93.32 และ 100.00 % ของ 0-10 wt% F-doped BiOI ตามลำดับ โดย 10 wt% F-doped BiOI มีประสิทธิภาพการสลายตัวของสีของ RhB สูงที่สุด ซึ่ง 10 wt% F-doped BiOI ที่ทำให้เกิดการสลายตัวของสีของ RhB มากที่สุด เนื่องจากการมีขนาดที่เล็กลงจากแผ่นนาโนมาเป็นเข็มชัตนาโนและการมีรูปร่างที่เป็นแบบหนึ่งมิติ (One-dimensional, 1D) มีข้อดีในการยับยั้งการเกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลและช่วยเพิ่มการขนส่งอิเล็กตรอน (Electron transport) ได้มากขึ้น ซึ่งเป็นผลดีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก สอดคล้องกับงานวิจัยของ J. Zhang และคณะ<sup>[36]</sup> ที่แสดงว่า CdS ที่มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบแท่งนาโน ซึ่งเป็นรูปร่างแบบหนึ่งมิติช่วยในการลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลและช่วยเพิ่มการขนส่งอิเล็กตรอนเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ F-doped BiOI ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสีของ RhB ที่กล่าวมาข้างต้นได้ถูกนำเสนอในรูปที่ 18



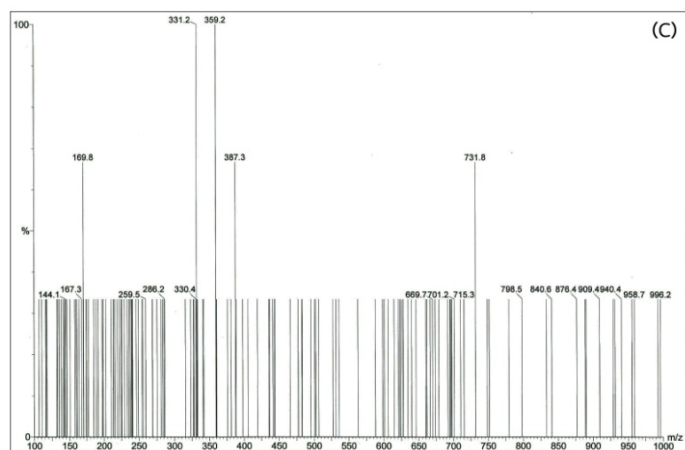
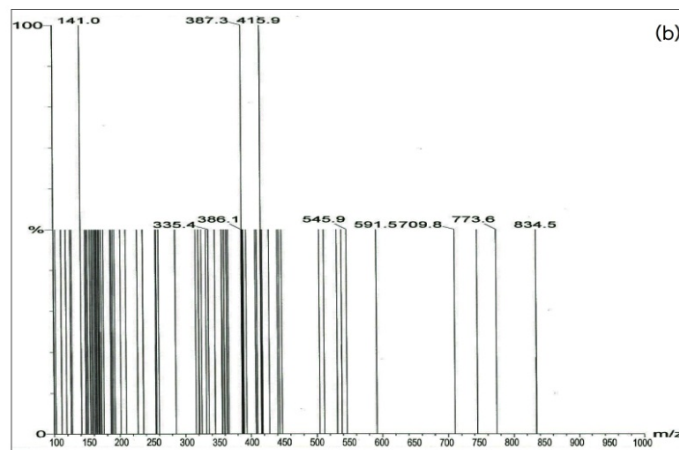
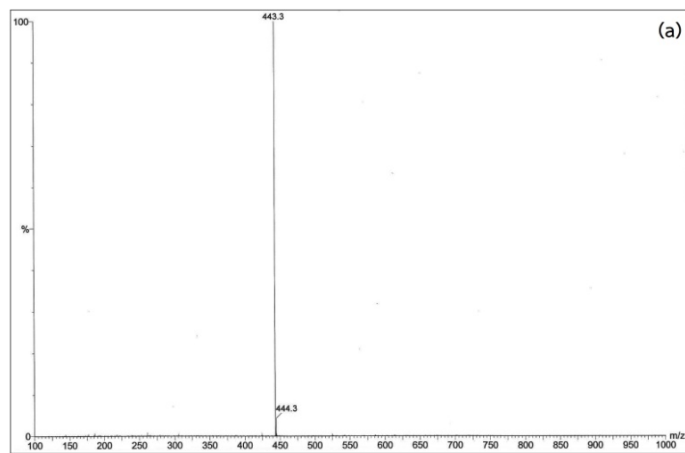
รูปที่ 18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ F-doped BiOI

จากรูปที่ 18 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ F-doped BiOI เมื่อ F-doped BiOI ได้รับการกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์และชั้นพลังงานของสารเจือ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์และชั้นพลังงานของสารเจือ จะเคลื่อนที่ไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ออกซิเจนจากสารละลายจะเป็นตัวมารับอิเล็กตรอนเกิดการทำให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็น  $\cdot\text{O}_2^-$  และ  $\cdot\text{O}_2^-$  นี้จะทำปฏิกิริยากับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ในขณะที่โฮลที่วาเลนซ์แบนด์จะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ  $\text{CO}_2$  และน้ำ เช่นเดียวกัน สารเจือ F และชั้นพลังงานของสารเจือ เป็นกลไกสำคัญในการช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล เพื่อช่วยในการปรับปรุงกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอีกด้วย

ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีของ RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% F-doped BiOI สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีของ RhB ภายใต้

สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 2 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 17 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_0/C_t)$  กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) ซึ่ง 0-10 wt% F-doped BiOI มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $8.89 \times 10^{-3}$   $9.95 \times 10^{-3}$  0.013 และ  $0.020 \text{ min}^{-1}$  ตามลำดับ เห็นได้ว่า 10 wt% F-doped BiOI มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดในการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ โดยการยืนยันผลการทดลองว่าเกิดการสลายตัวจาก RhB ไปเป็น Rhodamine จริงนั้น ศึกษาจากการทดลองแยกวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสารในสภาวะของเหลว แสดงในรูปที่ 19

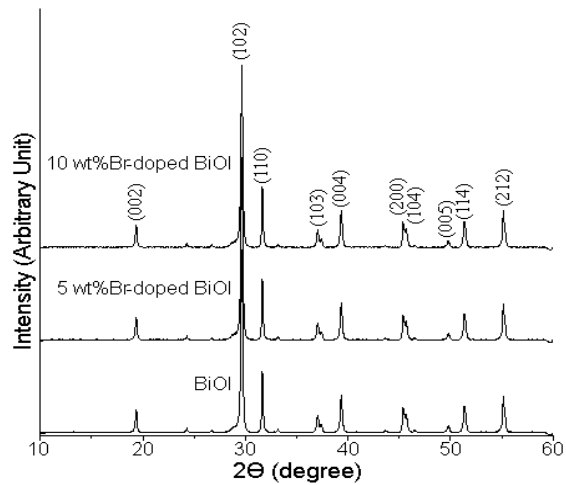
จากรูปที่ 19 แสดงผล LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI สีของ RhB จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี โดยการวิเคราะห์รายงานผลเป็นค่ามวลต่อประจุของไอออน หรือค่ามวลของไอออน (m/z) โดยไอออนแต่ละชนิดจะมีค่า m/z เฉพาะที่แตกต่างกันไป เริ่มแรกยังไม่มีการฉายแสงในรูปที่ 19 (a) สีย้อมยังเป็นสีชมพู RhB  $m/z = 443.3$  จากนั้นเมื่อเวลาการฉายแสงผ่านไป 90 นาที ในรูปที่ 19 (b) ปรากฏ  $m/z = 415.3$  และ  $387.2$  ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N,N*-diethyl-*N'*-ethylrhodamine (DER) และ *N,N*-diethylrhodamine (DR) ตามลำดับ และเมื่อทำการฉายแสงผ่านไป 180 นาที ในรูปที่ 19 (c) ปรากฏ  $m/z = 359.2$  และ  $331.2$  ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N*-ethylrhodamine (ER) และ Rhodamine (R) ตามลำดับ<sup>[30]</sup> โดยเป็นการยืนยันได้ว่า RhB เกิดการสลายตัวไปเป็น Rhodamine จริง สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของสีย้อมจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี กลไกการสลายตัวของ RhB<sup>[28]</sup> สามารถแสดงได้ในรูปที่ 13



รูปที่ 19 LC-MS ในการสลายตัวของสี้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% F-doped BiOI ณ เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 90 นาที และ (c) 180 นาที

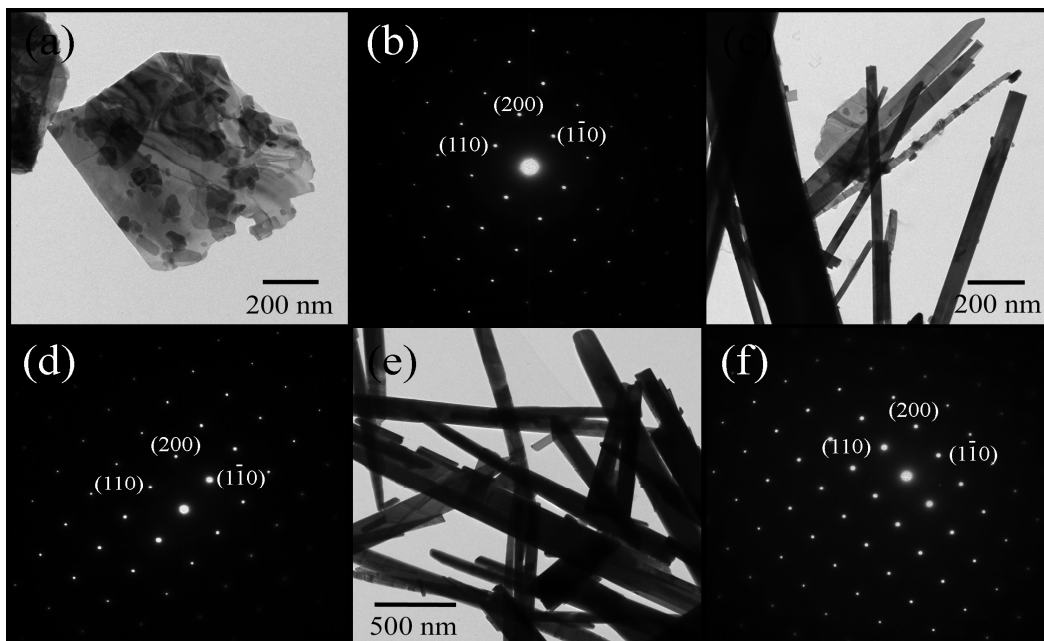
### ผลการทดลองที่ 3





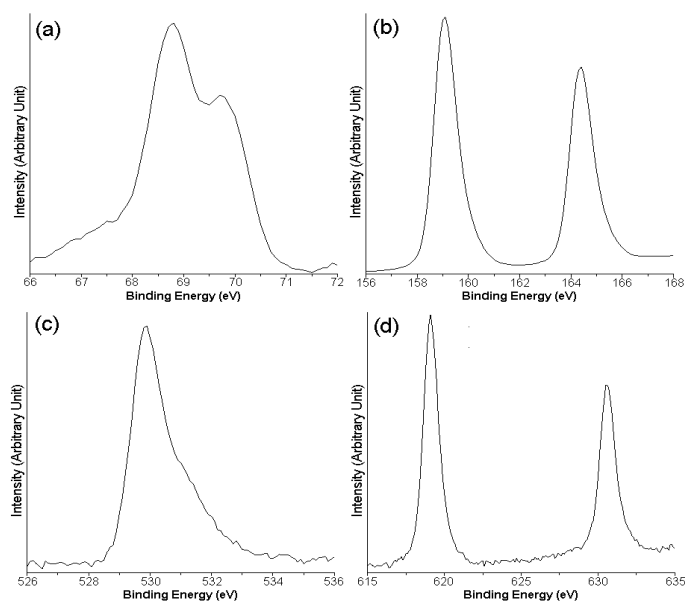
รูปที่ 20 XRD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI ที่เจือด้วย Br 0-10 wt% (Br-doped BiOI)

การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI โดยใช้ XRD ดังแสดงในรูปที่ 20 (a) จะเห็นได้ว่าพีคการเลี้ยวเบนของ BiOI เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการเจือ Br ลงไป พบว่าพีคการเลี้ยวเบนของ Br-doped BiOI ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลของ BiOI อ้างอิงได้จากเอกสาร JCPDS หมายเลข 36-1451<sup>[28]</sup> ซึ่งได้เป็นเฟสที่บริสุทธิ์ ไม่มีพีคของสารอื่นเจือปน ยืนยันได้ว่า Br นั้นเข้าไปแทนที่ของ I ในแลตทิซของ BiOI จริง



รูปที่ 21 ภาพ TEM SAED pattern และภาพ HRTEM ของ (a, b) BiOI (c, d) 5 wt% และ (e, f) 10 wt% Br-doped BiOI

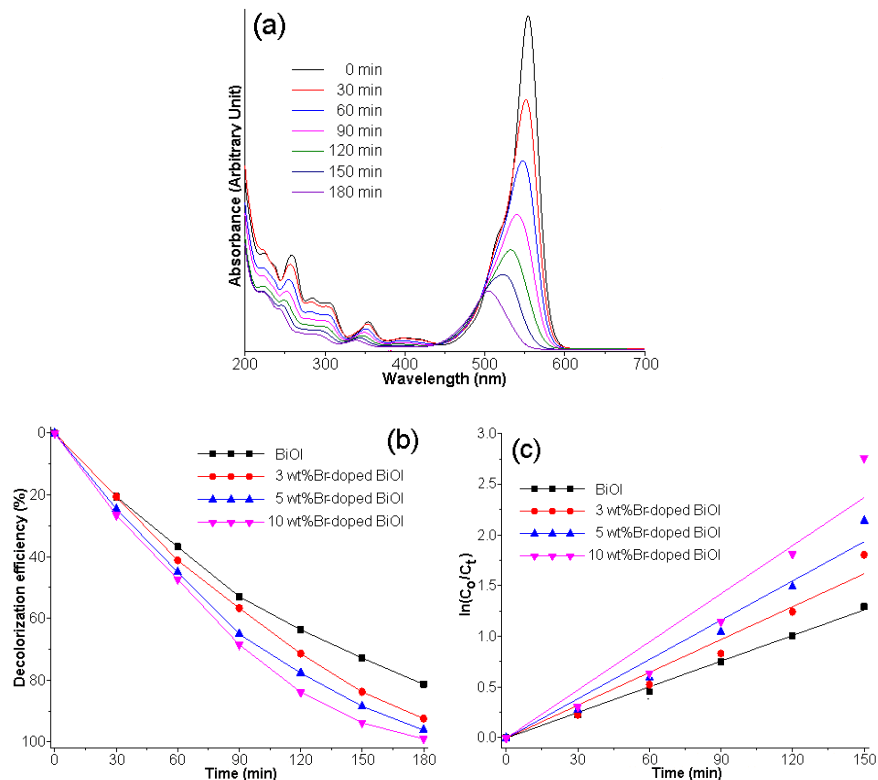
การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยใช้ TEM จากรูปที่ 21 (a) เห็นได้ว่า BiOI มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโน โดยมีความยาวแต่ละด้านประมาณ 200-400 นาโนเมตร ผล SAED pattern ในรูปที่ 21 (b) เห็นได้ว่าแผ่นอนุภาคของ BiOI เป็นผลึกเดี่ยว โดยแผ่นผลึกมีระนาบ (110) (200) และ (1-10) มีการโตของผลึกในทิศทาง [001] และเมื่อทำการเจือ Br ลงไปที่ 5 และ 10 wt% Br-doped BiOI ดังแสดงในรูปที่ 21 (c, e) พบว่าสัณฐานวิทยาของ BiOI เปลี่ยนแปลงจากแผ่นเรียบไปเป็นเข็มชัटनाโนที่ 10 wt% Br-doped BiOI ที่มีพื้นผิวเรียบ มีขนาดประมาณ 100-200 นาโนเมตร ส่วนที่ 5 wt% Br-doped BiOI มีสัณฐานวิทยาของทั้งแผ่นนาโนและเข็มชัटनाโนอยู่ และในรูปที่ 21 (d, f) SAED pattern ของ Br-doped BiOI เห็นได้ว่าแผ่นของอนุภาคของ BiOI เป็นผลึกเดี่ยวโดยแผ่นผลึกมีระนาบ (002) (110) ของโครงสร้างเตตระโกนอล โดยมีการโตของผลึกในทิศทาง [001] แสดงว่าเข็มชัटनाโนมีการโตในทิศทาง (001) ที่สูงมาก ซึ่งที่ 10 wt% Br-doped BiOI มีเข็มชัटनाโนที่เล็กอย่างเดียว ไม่มีแผ่นนาโนผสมอยู่ โดย Br ที่เจือลงไป BiOI นั้นมีพลังงานผิวหน้า (Surface energy) เช่นเดียวกับกรณีของ F ที่สามารถทำให้เกิดการยับยั้งการโตของผลึก BiOI ในระนาบ (001) ส่งผลให้สัณฐานวิทยาจากที่เป็นแผ่นเรียบจึงเปลี่ยนไปเป็นเข็มชัटनाโน สอดคล้องกับงานวิจัยของ J. G. Yu และคณะ<sup>[35]</sup> ในการสังเคราะห์ F ที่เจือลงใน TiO<sub>2</sub> เมื่อมีการเจือ F ลงใน TiO<sub>2</sub> จะทำให้หน้าผลึกของ TiO<sub>2</sub> มีการโตในทิศทาง [001]



รูปที่ 22 สเปกตรัมจาก XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI (a) Br 3d (b) Bi 4f (c) O 1s และ (d) I 3d

รูปที่ 22 (a-c) แสดงสเปกตรัม XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยสามารถพบพีคของ Bi O I และ Br ในรูปที่ 22 (a) Br 3d<sub>5/2</sub> และ Br 3d<sub>3/2</sub> แสดงในพีคที่ 68.32 และ 69.34 eV ตามลำดับ เป็น Br<sup>-</sup> ที่อยู่ในแลตทิซของ BiOI ในรูปที่ 22 (b) Bi 4f<sub>7/2</sub> and Bi 4f<sub>5/2</sub> แสดงในพีคที่ 159.0 และ 164.3 eV ตามลำดับ ทุกตัวของ Bi อยู่ในรูปของ Bi<sup>3+</sup> ในรูปที่ 22 (c) พีคของ O พบได้หลายพีค โดยพีคที่

530.00 eV เป็นพีคของ O ในพันธะ Bi-O ส่วนพีคอื่นๆ ที่ 531.15 eV จะเป็น O ที่ดูดซับความชื้นที่ผิวหน้า O ในหมู่ไฮดรอกซิล และ C-O ที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในรูปที่ 22 (d)  $3d_{5/2}$  และ  $3d_{3/2}$  แสดงในพีคที่ 619.3 และ 630.80 eV ตามลำดับ ซึ่งเป็น  $1^+$  ในแลตทิซของ BiOI แสดงให้เห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นสาร Br-doped BiOI จริงที่ประกอบด้วยธาตุ Bi O I และ Br

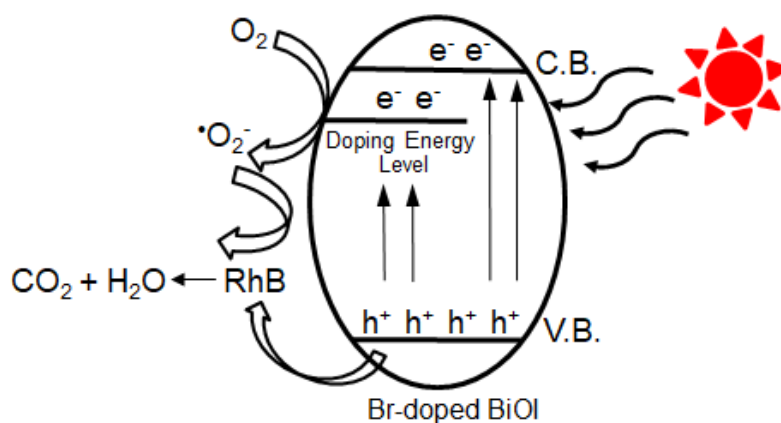


รูปที่ 23 (a) แสดงค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Br-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI (c) แสดงการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างศึกษาโดยการสลายสีย้อม RhB ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 23 (a) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI ฉายแสงที่มองเห็นได้ ณ เวลาที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่า  $\lambda_{max}$  ของสีย้อม RhB มีค่า  $\lambda_{max}$  อยู่ที่ 554 nm โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มองเห็นได้ผ่านไป 180 นาที  $\lambda_{max}$  ของสีย้อม RhB จะลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 553 nm ไปเป็น 498 nm เกิดจากปรากฏการณ์ที่เกิดจากการที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ลดลงจากการถูกกำจัดหมู่เอทิลของ RhB ที่  $\lambda_{max}$  539 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปหนึ่งหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N,N*-triethyl rhodamine ที่  $\lambda_{max}$  522 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสองหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N,N*-diethyl rhodamine ที่  $\lambda_{max}$  510 nm

เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปสามหมู่เกิดเป็นโมเลกุล *N*-ethyl rhodamine ในที่สุดที่  $\lambda_{\max}$  498 nm เป็นการกำจัดหมู่เอทิลไปทั้งหมดสี่หมู่เกิดเป็นโมเลกุล rhodamine<sup>[30]</sup> นั้นเอง สามารถยืนยันได้ในผลการทดลอง LC-MS ต่อไป

จากรูปที่ 23 (b) แสดงประสิทธิภาพในการสลายสี้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10% Br-doped BiOI ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้เป็นเวลา 180 นาที พบว่าสี้อม RhB เกิดการสลายตัว 80.19 85.11 94.22 และ 98.88% โดย 10 wt% Br-doped BiOI มีประสิทธิภาพการสลายตัวของสี้อม RhB สูงที่สุด เนื่องจากการมีขนาดอนุภาคเล็กที่เปลี่ยนแปลงจากแผ่นนาโนไปเป็นแบบเข็มชัตนาโนและการมีรูปร่างที่เป็นแบบหนึ่งมิติ มีข้อดีในการยับยั้งการเกิดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลและช่วยเพิ่มการขนส่งอิเล็กตรอนได้มากขึ้น เป็นผลดีต่อการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก สอดคล้องกับงานวิจัยของ J. Zhang และคณะ<sup>[36]</sup> ที่แสดงว่า CdS ที่มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบแท่งนาโน ซึ่งเป็นรูปร่างแบบหนึ่งมิติช่วยในการลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลและช่วยเพิ่มการขนส่งอิเล็กตรอนเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Br-doped BiOI ซึ่งมีความสำคัญต่อการสลายสี้อม RhB ที่กล่าวมาข้างต้นแสดงในรูปที่ 24



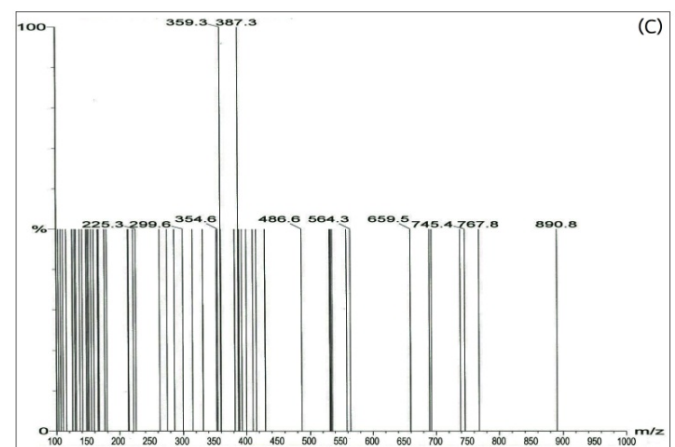
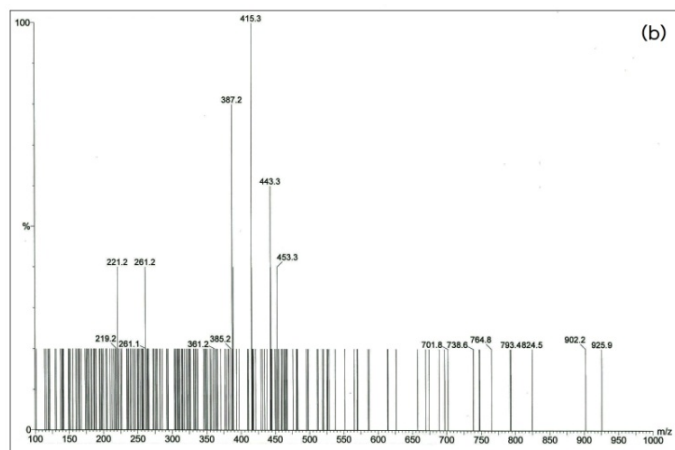
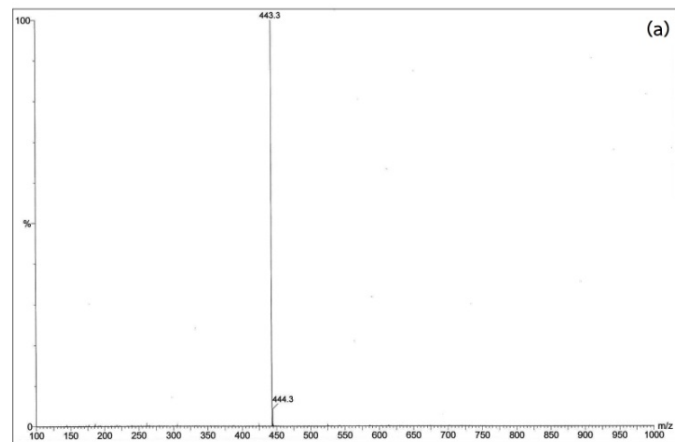
รูปที่ 24 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Br-doped BiOI

จากรูปที่ 24 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของ Br-doped BiOI เมื่อ F-doped BiOI ได้รับการกระตุ้นจากแสงที่มองเห็นได้ อิเล็กตรอนจากวาเลนซ์แบนด์ถูกกระตุ้นไปยังคอนดักชันแบนด์และชั้นพลังงานของสารเจือ ทำให้เกิดโฮลขึ้นที่วาเลนซ์แบนด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์และชั้นพลังงานของสารเจือ จะเคลื่อนที่ไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ออกซิเจนจากสารละลายจะเป็นตัวมารับอิเล็กตรอนเกิดการทำให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็น  $\cdot\text{O}_2^-$  และ  $\cdot\text{O}_2^-$  นี้จะทำปฏิกิริยากับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ในขณะเดียวกันโฮลที่วาเลนซ์แบนด์จะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ RhB เกิดการย่อยสลายสารอินทรีย์ในสารละลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายคือ  $\text{CO}_2$  และน้ำ เช่นเดียวกัน สารเจือ F และชั้นพลังงานของสารเจือ เป็นกลไกสำคัญในการช่วยลดการกลับมารวมตัว

กันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล เพื่อช่วยในการปรับปรุงกิจกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอีกด้วย

ประสิทธิภาพการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0-10 wt% Br-doped BiOI สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้สมมติฐานการเกิดปฏิกิริยาเสมือนอันดับที่ 1 จากกฎของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด ซึ่งใช้สำหรับการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการที่ 2 สามารถบ่งบอกถึงความแตกต่างของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากรูปที่ 23 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_0/C_t)$  กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (t) ซึ่ง 0-10 wt% Br-doped BiOI มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $8.45 \times 10^{-3}$   $9.94 \times 10^{-3}$   $0.0011$  และ  $0.020 \text{ min}^{-1}$  ตามลำดับ เห็นได้ว่า 10 wt% Br-doped BiOI มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดการสลายตัวของสีย้อม RhB ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ โดยการยืนยันผลการทดลองว่าเกิดการสลายตัวจาก RhB ไปเป็น Rhodamine จริงนั้น ศึกษาจากการทดลองแยกวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณสารในสถานะของเหลว แสดงในรูปที่ 25

จากรูปที่ 25 แสดงผล LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI สีย้อม RhB จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี โดยการวิเคราะห์รายงานผลเป็นค่ามวลต่อประจุของไอออน หรือค่ามวลของไอออน (m/z) โดยไอออนแต่ละชนิดจะมีค่า m/z เฉพาะที่แตกต่างกันไป เริ่มแรกยังไม่มีผลการฉายแสง ในรูปที่ 25 (a) สีย้อมยังเป็นสีชมพู RhB m/z = 443.3 จากนั้นเมื่อเวลาการฉายแสงผ่านไป 90 นาที ในรูปที่ 25 (b) ปรากฏ m/z = 415.3 และ 387.2 ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N,N*-diethyl-*N'*-ethylrhodamine (DER) และ *N,N*-diethylrhodamine (DR) ตามลำดับ และเมื่อทำการฉายแสงผ่านไป 180 นาที ในรูปที่ 25 (c) ปรากฏ m/z = 359.2 และ 331.2 ซึ่งเป็นค่ามวลของไอออนของ *N*-ethylrhodamine (ER) และ Rhodamine (R) ตามลำดับ<sup>[32]</sup> โดยเป็นการยืนยันได้ว่า RhB เกิดการสลายตัวไปเป็น Rhodamine จริง สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของสีย้อมจากสีชมพูไปเป็นใสไม่มีสี กลไกการสลายตัวของ RhB<sup>[30]</sup> สามารถแสดงได้ในรูปที่ 13



รูปที่ 25 LC-MS ในการสลายตัวของสีย้อม RhB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt% Br-doped BiOI ณ เวลาการฉายแสง (a) 0 นาที (b) 90 นาที และ (c) 180 นาที

## สรุปผลการทดลอง

1. BiOI F-doped BiOI และ Br-doped BiOI สามารถสังเคราะห์ได้สำเร็จ โดยวิธีอัลตราโซนิก
2. สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ทุกตัวเมื่อนำมาทดสอบด้วย XRD TEM และ XPS จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นคือ BiOI F-doped BiOI และ Br-doped BiOI มีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกและไม่มีพีคของสารอื่นเจือปน แสดงได้ว่าตัวอย่าง F-doped BiOI และ Br-doped BiOI เกิดการเจือขึ้นโดยไอออนของ F และ Br เข้าไปแทนที่ในแลตทิซของ BiOI จริง
3. BiOI มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่นนาโน เมื่อมีการเจือไอออนของ F และ Br สัณฐานวิทยาจะเปลี่ยนไปเป็นเข็มชัตนาโน
4. ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ของ BiOI pH 12 มีประสิทธิภาพดีที่สุด จึงใช้เป็นสารตัวอย่างที่นำไปเจือเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของ BiOI
5. ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB เห็นได้ว่า 10 wt% F-doped BiOI และ 10 wt% Br-doped BiOI มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม RhB ได้สูงที่สุดถึง 100% และ 98.88% ภายในเวลา 180 นาที โดยสารเจือไอออนลบ ( $F^-$  และ  $Br^-$ ) จะช่วยชะลอการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเพิ่มขึ้น

### บรรณานุกรม

- [1] D. Zhao, X. Wu, Nanoparticles assembled SnO<sub>2</sub> nanosheet photocatalysts for wastewater purification, *Mater. Lett.* 210 (2018) 354–357.
- [2] J. Li, X. Xu, X. Liu, C. Yu, D. Yan, Z. Sun, L. Pan, Sn doped TiO<sub>2</sub> nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis, *J. Alloy. Compd.* 679 (2016) 454-462.
- [3] Y. Chen, L. Wang, W. Wang, M. Cao, Synthesis of Se-doped ZnO nanoplates with enhanced photoelectro chemical and photocatalytic properties, *Mater. Chem. Phys.* 199 (2017) 416-423.
- [4] X. Li, T. Peng, Y. Zhang, Y. Wen, Z. Nan, A new efficient visible-light photocatalyst made of SnO<sub>2</sub> and cyclized polyacrylonitrile, *Mater. Res. Bull.* 97 (2018) 517–522.
- [5] Q. Lou, X. Li, X. Li, D. Wang, J. An, X. Li, Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile, *Catal. Commun.* 26 (2012) 239–243.
- [6] Y. Zhiyong, D. Bahnemann, R. Dillert, S. Lin, L. Liqin, Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX (X= Cl, Br), *J. Mol. Catal. A-Chem.* 365 (2012) 1–7.
- [7] X. Wang, F. Li, D. Li, R. Liu, S. Liu, Facile synthesis of flower-like BiOI hierarchical spheres at room temperature with high visible-light photocatalytic activity, *Mater. Sci. Eng. B* 193 (2015) 112–120.
- [8] S. Bhatia, N. Verma, R. Kumar, Morphologically-dependent photocatalytic and gas sensing application of Dy-doped ZnO nanoparticles, *J. Alloy. Compd.* 726 (2017) 1274-1285.
- [9] S. Huang, J. Zhong, J. Li, J. Chen, Z. Xiang, M. Li, Q. Liao, Charge separation and photocatalytic properties of BiOI prepared by ionic liquid-assisted hydrothermal method, *Mater. Lett.* 183 (2016) 248–250.
- [10] H. Lan, G. Zhang, H. Zhang, H. Liu, R. Liu, J. Qu, Solvothermal synthesis of BiOI flower-like microspheres for efficient photocatalytic degradation of BPA under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 98 (2017) 9–12.
- [11] L. Ai, Y. Zeng, J. Jiang, Hierarchical porous BiOI architectures: Facile microwave nonaqueous synthesis, characterization and application in the removal of Congo red from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 331–339.
- [12] W. Yang, B. Zhang, N. Ding, W. Ding, L. Wang, M. Yu, Q. Zhang, Fast synthesize ZnO quantum dots via ultrasonic method, *Ultrason. Sonochem.* 30 (2016) 103–112.



### บรรณานุกรม (ต่อ)

- [13] Z. Liu, B. Wu, Y. Zhao, J. Niu, Y. Zhu, Solvothermal synthesis and photocatalytic activity of Al-doped BiOBr microspheres, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5597–5603.
- [14] A. R. Abbasi, A. Morsali, Ultrasound-assisted coating of silk yarn with silver chloride nanoparticles, *Colloid. Surface. A* 371 (2010) 113–118.
- [15] P. Pongwan, K. Wetchakun, S. Phanichphant, N. Wetchakun, Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chem. Intermed.* 42 (2016) 2815–2830.
- [16] P. Zhou, Z. Le, Y. Xie, J. Fang, J. Xu, Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO<sub>2</sub> composite for photocatalysis applications, *J. Alloy. Compd.* 692 (2017) 170-177.
- [17] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *SCIENCE* 293 (2001) 269-271.
- [18] A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, Ultrasonic-assisted synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoplates and microflowers, *Mater. Design* 107 (2016) 250–256.
- [19] ชีระยุทธ สุวรรณประทีป. 50 สุดยอดสิ่งประดิษฐ์. พิสิทธ์ราชมงคล, มปป.
- [20] X. Qin, H. Cheng, W. Wang, B. Huang, X. Zhang and Y. Dai, Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation, *Mater. Lett.* 100 (2013) 285–288.
- [21] F. Cao, J. Wang, S. Li, J. Cai, W. Tu, X. Lv and G. Qin, Rapid room-temperature synthesis and visible-light photocatalytic properties of BiOI nanoflowers, *J. Alloy. Compd.* 639 (2015) 445–451.
- [22] S. Xie, K. Ouyang and X. Ma, Low temperature synthesis of plate-like BiOIs and their highly enhanced visible light photocatalytic performance, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12353–12357.
- [23] A. C. Mera, Y. Moreno, J. Y. Pivan, O. Pena and H. D. Mansilla, Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity, *J. Photoch. Photobio. A* 289 (2014) 7–13.
- [24] L. Ai, Y. Zeng and J. Jiang, Hierarchical porous BiOI architectures: Facile microwave nonaqueous synthesis, characterization and application in the removal of Congo red from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 235 (2014) 331–339.

### บรรณานุกรม (ต่อ)

[25] H. Li, Q. Jia, Y. Cui and S. Fan, Photocatalytic properties of BiOI synthesized by a simple hydrothermal process, *Mater. Lett.* 107 (2013) 262–264.

[26] Y. Long, Y. Wang, D. Zhang, P. Ju and Y. Sun, Facile synthesis of BiOI in hierarchical nanostructure preparation and its photocatalytic application to organic dye removal and biocidal effect of bacteria, *J. Colloid Interf. Sci.* 481 (2016) 47–56.

[27] H. Li, Z. Yang, J. Zhang, Y. Huang, H. Ji and Y. Tong, Indium doped BiOI nanosheets: Preparation, characterization and photocatalytic degradation activity, *Appl. Surf. Sci.* 423 (2017) 1188–1197.

[28] Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Bld., Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., (2001).

[29] A. Dash, S. Sarkar, V. N. K. B. Adusumalli, V. Mahalingam, *Langmuir*. 30(5) (2014) 1401-1409.

[30] Y. Zhang, J. Zhou, W. Cai, J. Zhou, Z. Li, Enhanced photocatalytic performance and degradation pathway of Rhodamine B over hierarchical double-shelled zinc nickel oxide hollow sphere heterojunction, *Appl. Surf. Sci.* 430 (2018) 549–560.

[31] H. Wang, X. Yang, J. Zi, M. Zhou, Z. Ye, J. Li, Q. Guan, P. Le, P. Huo, Y. Yan, High photocatalytic degradation of tetracycline under visible light with Ag/AgCl/activated carbon composite plasmonic photocatalyst, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 83-89.

[32] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, Photocatalytic degradation of rhodamine B by  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1477–1486.

[33] E. M. Samsudin, S. B. A. Hamid, T. C. Juan, W. J. Basirun, G. Centi, Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 370 (2016) 380–393.

[34] X. Xiao, M. Lu, J. Nan, X. Zuo, W. Zhang, S. Liu, Rapid microwave synthesis of I-doped  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$  with significantly enhanced visible-light photocatalysis for degradation of multiple parabens, *Appl. Catal. B: Environ.* 218 (2017) 398–408

[35] J. G. Yu, J. X. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec, Enhanced photocatalytic  $\text{CO}_2$ -reduction activity of anatase  $\text{TiO}_2$  by coexposed {001} and {101} facets, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 8839-8842.

**บรรณานุกรม (ต่อ)**

[36] J. Zhang, S. Z. Qiao, L. F. Qi, J. G. Yu, Fabrication of NiS modified CdS nanorod p-n junction photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 12088-12094.

ภาคผนวก

วารสารวิชาการ



## Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst



Prakasit Intaphong<sup>a</sup>, Anukorn Phuruangrat<sup>a,\*</sup>, Somchai Thongtem<sup>b</sup>, Titipun Thongtem<sup>c,d</sup>

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

<sup>b</sup> Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>d</sup> Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 24 September 2017

Accepted 3 November 2017

Available online 6 November 2017

#### Keywords:

BiOI nanoplates  
Sonochemical method  
Photocatalyst

### ABSTRACT

BiOI nanoplates were successfully synthesized by a simple sonochemical method. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the presence of pure tetragonal BiOI nanoplates in the solutions with the pH of 8–12. The photocatalytic activities of the BiOI nanoplates were evaluated through the degradation of rhodamine B (RhB) under xenon visible-light irradiation. Obviously, the pH of precursor solutions played an important role in the photocatalytic activities. In this research, the BiOI nanoplates synthesized in the solution with the pH of 12 showed the highest efficiency of 81.19% within 180 min.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In recent years, semiconducting photocatalysts can play an important role in degradation of environmental contamination by active radicals and creating nontoxic CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under solar radiation [1,2]. In particular, TiO<sub>2</sub> has been the most widely investigated photocatalyst for degradation of some refractory organic pollutants [2,3]. Moreover, TiO<sub>2</sub> can absorb photon only in the UV region (<4% of solar radiation) because it has a band gap of 3.2 eV [2–4]. BiOI with a narrow band gap of 1.7–1.9 eV is considered to be one of the most prospective photocatalyst due to its good photocatalytic activity under visible light irradiation (~48% of solar radiation) [1,4,5] to degrade p-chloroaniline [1], rhodamine B [2,6], 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane [4], methylene blue [6], methyl orange [6], 3,4,5-trihydroxybenzoic acid [7], etc. BiOI is a layered structure material consisting of positive [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and negative halide anionic slabs parallel to the (0 0 1) facet, connected through internal static electric field [1,2]. The unique layered structure has the benefit to separate photogenerated excitons along the [0 0 1] direction [1,2].

According to our knowledge, this is the first report on the synthesis of BiOI by sonochemical method. The effect of solution pH on phase, morphology and photocatalytic property of BiOI was stud-

ied and discussed in order to relate with the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation.

### 2. Experiment

In this research, each 0.005 mol of Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and NaI was dissolved in 100 ml deionized water under vigorous stirring till complete dissolution. Subsequently, 3 M NaOH solution was slowly added to these solutions until reaching the pH of 2–12. These solutions were processed in 35 kHz ultrasonic bath at 80 °C for 5 h. The as-synthesized precipitates were collected and dried for further characterization.

Crystallinity and crystalline phase of the synthesized nanostructures were characterized by an X-ray diffractometer (XRD, Philips X'Pert MPD) with Cu-K<sub>α</sub> radiation in the range of 15°–60°. The morphology was recorded on a transmission electron microscope (JEOL JEM-2010 TEM) at an acceleration voltage of 200 kV. The products were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Axis Ultra DLD, Kratos Analytical Ltd.) with a monochromatic source of X-rays (Al K<sub>α</sub> photon energy of 1486.6 eV). All the as-obtained spectra were calibrated w.r.t. the C 1 s peak at 285.1 eV.

The reaction was carried out by dispersing each 200 mg catalyst in 200 ml of 1 × 10<sup>-5</sup> M RhB aqueous solutions. The suspensions were kept in the dark for 30 min under magnetic stirring before visible light illumination from a Xe lamp. At a given time interval, each 5 ml solution was collected and centrifuged. The residual con-

\* Corresponding author.

E-mail address: [phuruangrat@hotmail.com](mailto:phuruangrat@hotmail.com) (A. Phuruangrat).

centration of RhB was measured at 553 nm using a UV–visible spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 25).

### 3. Results and discussion

Fig. 1a shows XRD patterns of BiOI synthesized in the solutions with different pH values by sonochemical method. XRD patterns of the as-synthesized products at the pH of 2, 4 and 6 were specified as major phase of tetragonal BiOI corresponding to the database of JCPDS No. 10-0445 [8] mixed with minor unknown phase. Upon further increasing the pH to 8, 10 and 12, all the diffraction peaks of samples can be indexed as the pure tetragonal BiOI phase with cell parameters of  $a = 3.9940 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.9940 \text{ \AA}$  and  $c = 9.1490 \text{ \AA}$  (JCPDS No. 10-0445) [8]. Furthermore, the diffraction peaks of the as-prepared BiOI are sharp and intense, indicating the presence of single phase of BiOI products with high-ordered atomic arrangement. No characteristic peaks of impurity were detected by XRD, certifying that the BiOI products can be synthesized by a one-step sonochemical method in the alkaline solutions with the pH of 8–12.

The surface component and chemical state of BiOI at the pH of 12 were investigated by XPS. The XPS spectra of Bi 4f (Fig. 1b) shows two binding energy peaks at 159.18 and 164.49 eV which are attributed to the Bi 4f<sub>7/2</sub> and Bi 4f<sub>5/2</sub>, respectively [1,6,7]. They certified that Bi<sup>3+</sup> species belong to BiOI [1,6,7]. The main binding energy of O 1s (Fig. 1c) was detected at 530.03 eV, corresponding to the lattice oxygen of Bi–O bond in BiOI sample [1,6]. Other binding energies of O 1s peaks are in accordance with oxygen of adsorbed moisture, hydroxyl group and C–O contaminant on surface of sample [1,7,9]. The XPS spectra of I 3d (Fig. 1d) show binding energy peaks at 619.12 and 630.66 eV belonged to the I 3d<sub>5/2</sub> and I 3d<sub>3/2</sub> states, certifying the existence of I<sup>−</sup> in BiOI [1,6,7].

TEM images and SAED patterns were used to specify the morphology and growth direction of the as-prepared BiOI as the results shown in Fig. 2. Clearly, the TEM images of all samples were composed of nanoplate-like particles. Their surfaces are very smooth and even. Their SAED patterns appeared as bright spots of electron diffraction, indicating the single crystalline BiOI nanoplates with high crystallinity. They can be indexed to the (1 1 0), (2 0 0) and (1  $\bar{1}$  0) planes with electron beam along the [0 0  $\bar{1}$ ] direction. They were suggested that the BiOI nanoplates were composed of  $\pm(0 0 1)$  top and bottom and  $\pm(1 1 0)$  edge surfaces.

Fig. 3a shows the temporal absorption spectral change of RhB solution caused by the as-prepared BiOI at the pH of 12 under visible light irradiation. Obviously, the primary absorption peak of RhB was at 553 nm wavelength. The starting red-pink solution gradually became paler into colorless and transparent one within 180 min, suggesting that RhB molecules were completely decomposed. At the same time, a spectral blue-shift can be ascribed to the de-ethylation process due to RhB dye photodegradation [4,10,11]. Fig. 3b shows the photocatalytic degradation efficiency of RhB by three different photocatalysts under visible light irradiation within 180 min. The photocatalytic degradation efficiencies of RhB degradation were 64.21%, 73.31% and 81.19% for BiOI synthesized in the solutions with the pH of 8, 10 and 12, respectively. Interestingly, the highest photocatalytic performance of BiOI synthesized at the pH of 12 is 1.26 and 1.11 times of the performance of BiOI synthesized at the pH of 8 and 10, respectively.

To have a better understanding of the reaction kinetics of RhB degradation, the experimental data were fitted to pseudo-first-order simplification of Langmuir–Hinshelwood kinetics, which is well established for photocatalysis at low initial pollutant concentration. The relevant equation is shown as follows.

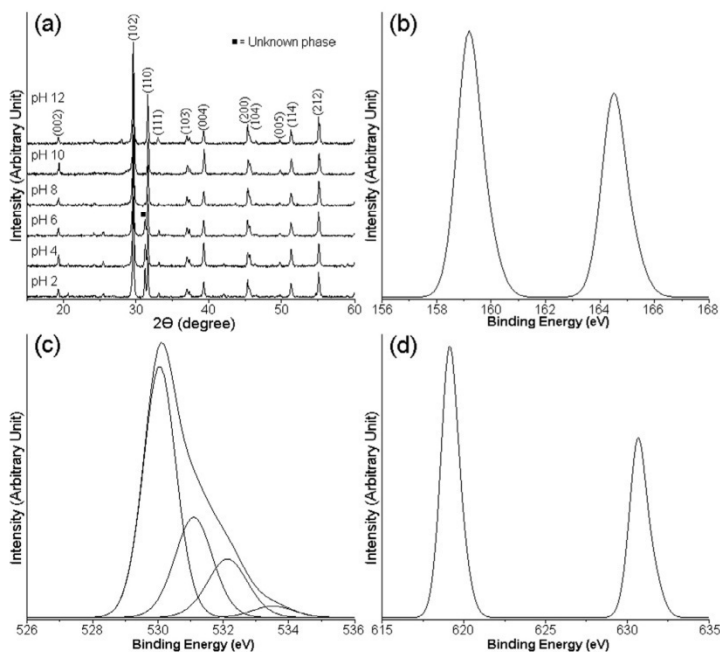


Fig. 1. (a) XRD patterns of BiOI synthesized by sonochemical method at the pH of 2, 4, 6, 8, 10 and 12. XPS spectra of (b) Bi 4f, (c) O 1s and (d) I 3d of BiOI synthesized by sonochemical method at the pH of 12.

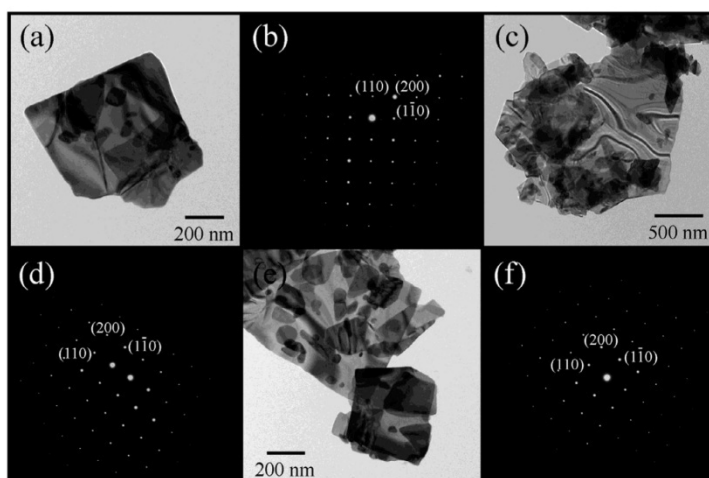


Fig. 2. TEM images and SAED patterns of BiOI synthesized by sonochemical method at (a, b) pH = 8, (c, d) pH = 10 and (e, f) pH = 12.

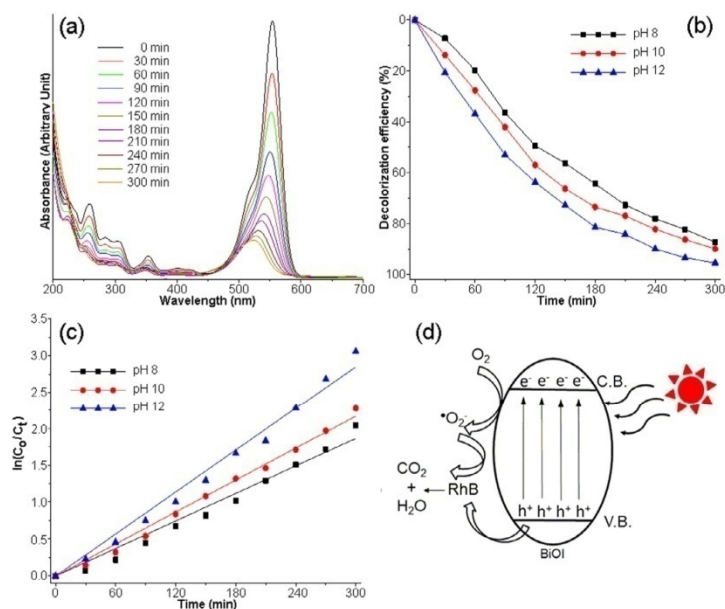


Fig. 3. (a) Absorbance of RhB solutions photocatalyzed by BiOI nanoplates synthesized in the solution with the pH of 12. (b) Photocatalytic degradation and (c) the plots of  $\ln(C_0/C_t)$  for different lengths of time by BiOI nanoplates synthesized at the pH of 8, 10 and 12. (d) Schematic illustration of BiOI photocatalyst.

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app}t,$$

where  $C_0$  and  $C_t$  are the concentrations of dye in solutions at irradiation time ( $t$ ) of 0 and  $t$ , respectively.  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) is the apparent first-order rate constant [4,10,11], obtained from the slopes of the  $\ln(C_0/C_t)$  versus  $t$  plots (Fig. 3c). These plots are very close to the linear trends, certifying that the photocatalytic reaction of all photocatalysts is pseudo-first-order reaction. In this research, the BiOI nanoplates synthesized at the pH of 12 exhibited the highest appar-

ent rate constant of  $8.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Its  $k_{app}$  is about 1.59 and 1.25 times of those of BiOI synthesized at the pH of 8 ( $k_{app} = 5.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) and 10 ( $k_{app} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), respectively.

A possible photocatalytic mechanism of BiOI in degradation of RhB is proposed and shown in Fig. 3d. Due to visible light irradiation, the electrons in valence band of BiOI are excited into the conduction band of BiOI, leading to separate the excitons in conduction and valence bands. These photoexcited electrons can be further



captured by  $O_2$  adsorbed on the surface of BiOI nanoplates to form superoxide radical ( $\cdot O_2^-$ ) anions which further decompose RhB. Concurrently, the photoinduced electron holes (holes) are able to directly oxidize RhB. Thus these active species degraded the organic dyes to form  $H_2O$  and  $CO_2$  as final nontoxic products [1,2,3,7].

#### 4. Conclusions

BiOI nanocrystals were successfully synthesized through a simple sonochemical method. The pure tetragonal BiOI nanoplates were obtained in the precursor solution with the pH of  $\geq 8$ . The as-synthesized BiOI sample at the pH of 12 showed the highest photodegradation efficiency of 81.19% within 180 min.

#### Acknowledgment

We wish to thank the Thailand's Office of the Higher Education Commission for providing financial support through the Research

Professional Development Project under the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST).

#### References

- [1] H. Li, Z. Yang, J. Zhang, Y. Huang, H. Ji, Y. Tong, *Appl. Surf. Sci.* 423 (2017) 1188.
- [2] Z. Jiang, X. Liang, Y. Liu, T. Jing, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, B. Huang, *Appl. Catal. B* 211 (2017) 252.
- [3] H. Lan, G. Zhang, H. Zhang, H. Liu, R. Liu, J. Qu, *Catal. Commun.* 98 (2017) 9.
- [4] A. Phuruangrat, A. Maneechote, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Superlatt. Microst.* 78 (2015) 106.
- [5] H. Wang, Y. Liang, L. Liu, J. Hu, P. Wu, W. Cui, *Appl. Catal. B* 208 (2017) 22.
- [6] Y. Long, Y. Wang, D. Zhang, P. Ju, Y. Sun, *J. Colloid Interf. Sci.* 481 (2016) 47.
- [7] A.C. Mera, Y. Moreno, D. Contreras, N. Escalona, M.F. Meéndrez, R.V. Mangalaraja, H.D. Mansilla, *Solid State Sci.* 63 (2017) 84.
- [8] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Bld., Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A. (2001).
- [9] S. Cui, G. Shan, L. Zhu, *Appl. Catal. B* 219 (2017) 249.
- [10] A. Phuruangrat, P. Dumrongrojthanath, B. Kuntalue, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Lett.* 196 (2017) 256.
- [11] S. Jonjana, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Lett.* 175 (2016) 75.

## SYNTHESIS OF VISIBLE-LIGHT-DRIVEN F-DOPED BiOI FOR PHOTODEGRADATION OF RHODAMINE B DYE

P. INTAPHONG<sup>a</sup>, A. PHURUANGRAT<sup>a,\*</sup>, S. THONGTEM<sup>b</sup>, T. THONGTEM<sup>c,d</sup>

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

<sup>b</sup>Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>c</sup>Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>d</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

BiOI and F-doped BiOI photocatalysts were synthesized by a sonochemical method. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) clearly revealed the presence of BiOI nanoplates and F-doped BiOI nanobelts. Their photocatalytic activities were evaluated through the degradation of rhodamine B (RhB) activated by visible radiation. In this research, the 10 wt% F-doped BiOI photocatalyst has the highest decolorization efficiency of almost 100% within 180 min.

(Received November 1, 2017; Accepted January 28, 2018)

*Keywords:* F-doped BiOI; Nanobelts; Photocatalysis

### 1. Introduction

In the past decades, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) with a wide band gap of 3.2 eV has attracted intense interest used as a semiconducting photocatalyst for removal of hazardous organic pollutants containing in wastewater due to its chemical stability, non-toxicity and low cost [1–3]. Unfortunately, the application of TiO<sub>2</sub> has disadvantage to some degree because TiO<sub>2</sub> absorbs only UV radiation (4–5 % of solar light) [1, 4]. Thus, researchers focus to develop new visible-light-driven photocatalytic materials that can be activated by visible spectrum ( $\approx$  43 % solar light) [1, 4].

BiOX (X = Cl, Br, I) as important V–VI–VII ternary compounds with unique (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layered structure and intergrown X<sup>-</sup> layers, which have excellent photocatalytic performance for degradation of organic pollutants [5, 6]. They have been believed to be the promising photocatalysts. Bismuth (III) oxide iodide (BiOI) presents the highest photocatalytic activity under visible light irradiation. It is a unique layer structure and has excellent visible light absorbance [7, 8]. Its photocatalytic efficiency is greatly limited by high recombination rate of electron-hole pairs [5, 8, 9]. To improve the photocatalytic efficiency of BiOI, ionic dopants can lead to reduce the recombination rate of electrons and holes due to the presence of charge-trapping centers [10, 11].

In this study, F-doped BiOI photocatalyst was prepared by a simple and effective method called sonochemistry. Phase, morphology and photocatalytic properties were studied and discussed according to the experimental results. Effect of different contents of F dopant on photocatalytic performance was investigated through the degradation of rhodamine B (RhB) activated by visible radiation. A photocatalytic mechanism was also proposed and discussed.

\*Corresponding author: phuruangrat@hotmail.com

## 2. Experiment

To synthesize BiOI, each 0.005 mole of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and NaI were dissolved in 100 ml deionized water under vigorous stirring until complete dissolution. Subsequently, 3 M NaOH was slowly added to the solution until pH of the solution was reached at 12. The solution was processed in 35 kHz ultrasonic bath at 80 °C for 5 h. In the end, precipitates were synthesized, collected and dried. Similarly, 1–10 wt% NaF were also added to each of the solutions and ultrasonically processed to form 1–10 wt% F-doped BiOI products.

Phase of the as-synthesized products was investigated by an X-ray diffractometer (XRD, Philips X'Pert MPD) with Cu  $K_\alpha$  radiation operating at 30 kV and  $0.02^\circ \text{s}^{-1}$  scanning rate in the  $2\theta$  range of  $10\text{--}60^\circ$ . Morphology and structure of the products were characterized by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX, Oxford instruments INCA system) operating at 35 kV and a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010) operating at 200 kV. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out through a Kratos X-ray photoelectron spectrometer–Axis Ultra DLD with a monochromated Al  $K_\alpha$  (1486.6 eV) radiation as an excitation source at 15 kV. All of spectra were calibrated with respect to 285.1 eV of C 1s electron peak.

To evaluate photocatalysis, each 200 mg catalyst was dispersed in 200 ml of  $1 \times 10^{-5}$  M RhB aqueous solution. The suspensions were kept in the dark for 30 min under magnetic stirring before xenon visible light illumination. At a given time interval, 5 ml solution was sampled and centrifuged. The residual concentration of RhB solution was measured at 553 nm by UV-visible spectroscopy (Perkin Elmer, Lambda 25). The decolorization efficiency was calculated by the equation

$$\text{Decolorization efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

, where  $C_0$  is the initial concentration of RhB and  $C_t$  is the concentration of RhB after visible light irradiation within the elapsed time (t).

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of the as-synthesized BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI. In this research, the undoped product was indexed to the pure tetragonal BiOI phase of the JCPDS database no. 10-0445 [12].

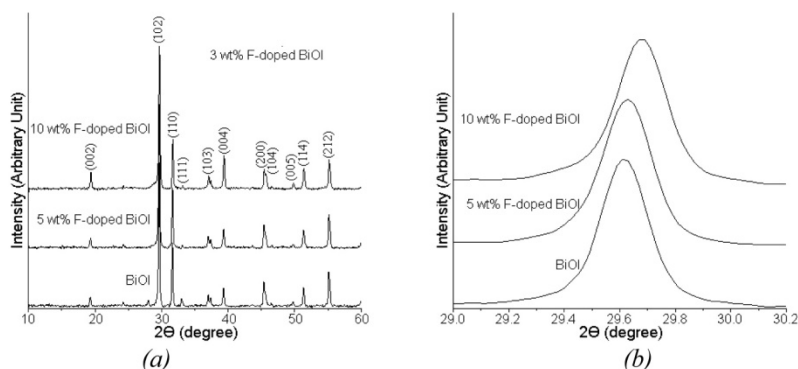


Fig. 1. XRD patterns of BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI synthesized by sonochemical method for  $2\theta$  of (a)  $10^\circ\text{--}60^\circ$  and (b)  $29.0^\circ\text{--}30.2^\circ$ .

The diffraction peaks were at  $2\theta$  of  $19.55^\circ$ ,  $29.78^\circ$ ,  $31.74^\circ$ ,  $33.15^\circ$ ,  $37.21^\circ$ ,  $39.45^\circ$ ,  $45.75^\circ$ ,  $45.76^\circ$ ,  $49.96^\circ$ ,  $51.36^\circ$  and  $55.15^\circ$  corresponding with the (002), (102), (110), (111), (103), (004), (200), (104), (005), (114) and (212) planes of tetragonal BiOI, respectively. For the 5 and 10 wt% F-doped BiOI samples, their XRD patterns were similar to that of pure tetragonal BiOI phase. They should be noted that the (102) plane of pure BiOI phase was gradually shifted to higher diffraction angle with the increase of doping concentration because the radius of  $F^-$  (0.133 nm) [10, 13] is smaller than that of  $I^-$  (0.216 nm) [14, 15]. The peak-shift indicates that  $F^-$  ions of the doped samples were incorporated into the BiOI lattice.

The XPS spectra of 10 wt% F-doped BiOI (Fig. 2) certified the presence of Bi, O, I and F containing in the sample. The high resolution XPS scan of Bi 4f shows two Bi 4f<sub>7/2</sub> and Bi 4f<sub>5/2</sub> peaks at 159.20 eV and 164.52 eV, certifying the presence of Bi<sup>3+</sup> containing in 10 wt% F-doped BiOI crystal lattice [5, 8, 10]. The O 1s peak of 10 wt% F-doped BiOI at 530.00 eV is attributed to Bi–O of BiOI lattice [5, 8]. Other O 1s peaks at 530.91 and 532.57 eV were assigned to oxygen bonds of hydroxyl groups, moisture and contaminated oxide of carbon from ambient atmosphere [5, 8, 16]. The high resolution of I 3d XPS spectrum shows two peaks centered at 619.3 and 630.8 eV corresponding to the I 3d<sub>5/2</sub> and I 3d<sub>3/2</sub> peaks of I<sup>-</sup> in BiOI lattice [5, 8], respectively. The 683.1 eV peak is a typical binding energy of the F 1s peak [10, 17].

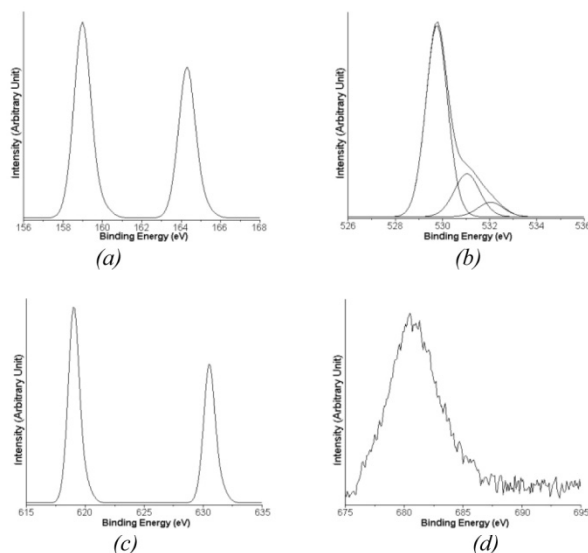


Fig. 2 XPS spectra of (a) Bi 4f, (b) O 1s, (c) I 3d and (d) F 1s of 10 wt% F-doped BiOI synthesized by sonochemical method.

The SEM was used to investigate the morphology of the as-synthesized BiOI and F-doped BiOI as the results shown in Fig. 3. SEM image of pure BiOI shows that the sample appears as irregular uniform nanoplates with edge length of 300–800 nm and thickness of 50 nm. The surfaces of BiOI nanoplates are very clear and smooth. Upon modification of the BiOI product by doping with F to form 1 wt% F-doped BiOI, the nanobelts were detected. SEM images of 5 and 10 wt% F-doped BiOI revealed that the products were consisted of a large number of uniform nanobelts orientated in different directions. For the 10 wt% F-doped BiOI nanobelts, they are 5–12  $\mu\text{m}$  long and 30 nm wide. Previously, a one-dimensional nanosemiconductor shows higher photocatalytic performance than any other morphologies, caused by rapid electronic diffusion which can lead to reduce the recombination rate of photogenerated electrons and holes during photocatalysis [18, 19]. Possibly, F-doped BiOI nanobelts promoted the photocatalytic reaction rate. EDX of 10 wt% F-doped BiOI (not shown here) certified the presence of F, Bi, O and I, including Cu of a stub.

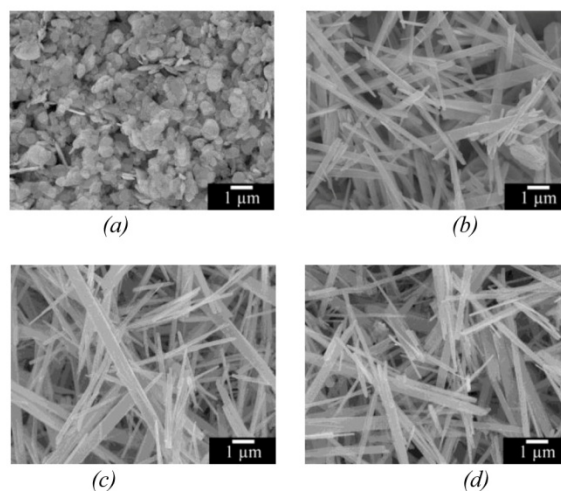


Fig. 3 SEM images of (a) BiOI, (b) 1 wt% F-doped BiOI, (c) 5 wt% F-doped BiOI and (d) 10 wt% F-doped BiOI synthesized by sonochemical method.

TEM images and SAED patterns of BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI are shown in Fig. 4. The as-synthesized BiOI sample was composed of nanoplates. The SAED pattern can be specified as the (110), (200) and  $(1\bar{1}0)$  planes with zone axis along the  $[00\bar{1}]$  direction of tetragonal BiOI structure. The top and bottom facets of the BiOI nanoplate are the (001) plane and the side facets are (110) plane. Upon doping with  $F^-$ , the morphology of the product changes from nanoplates to nanobelts. TEM images of 5 and 10 wt% F-doped BiOI show uniform nanobelts with very smooth surfaces. Their SAED patterns were recorded normal to the growth direction of each of a single nanobelt which was specified as the (110), (200) and  $(1\bar{1}0)$  planes of tetragonal BiOI structure. They were suggested to be the F-doped BiOI nanobelts growing along the xy plane.

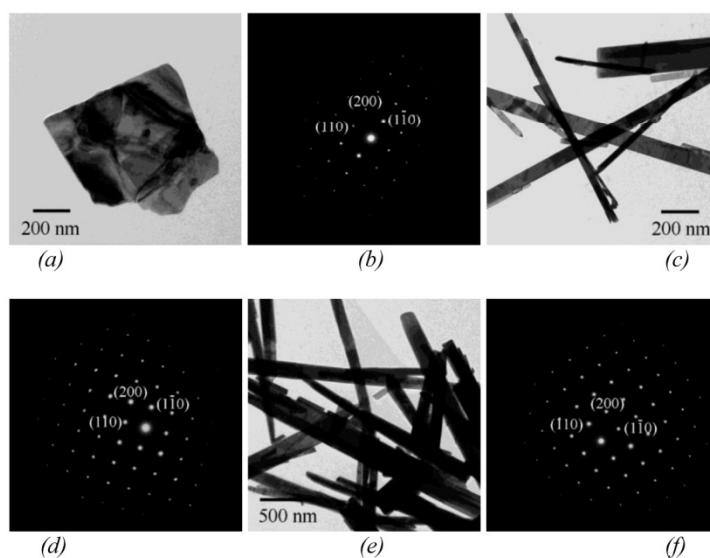


Fig. 4 TEM images and SAED patterns of (a, b) BiOI, (c, d) 5 wt% F-doped BiOI and (e, f) 10 wt% F-doped BiOI synthesized by sonochemical method.

Fig. 5a shows the temporal evolution of absorbance during the photodegradation of RhB by 10 wt% F-doped BiOI activated by visible radiation. The photocatalysis shows that the absorption peak at 553 nm wavelength gradually decreased with increasing in the length of irradiation time and shifted towards the blue region from 553 nm to 498 nm with the formation of deethylated RhB molecules within 180 min [20, 21]. Fig. 5b shows the decolorization efficiency of BiOI with and without F<sup>-</sup> dopant under visible light irradiation. In this research, the photocatalytic efficiency of pure BiOI nanoplates was almost 81.19 %. The decolorization efficiency was increased by F<sup>-</sup> doping modification. The photocatalytic activity of F-doped BiOI is obviously improved which is related to F<sup>-</sup> dopant in the BiOI sample. Upon increasing the content of F<sup>-</sup> dopant from 0 to 10 wt%, the efficiency for degradation of RhB was increased to almost 100 % within 180 min under visible light irradiation. Fig. 5c shows the reaction profiles of pure BiOI, 3 wt% F-doped BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI photocatalysts proposed by Langmuir–Hinshelwood by the following equation

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{Kk_{TC}C_t}{1 + k_{TC}C_0} \quad (2)$$

K is the Langmuir–Hinshelwood adsorption coefficient, and  $k_{TC}$  is the reaction rate constant [1]. If the initial concentration is sufficiently low, simplification of the reaction rate to a pseudo first-order equation is frequently given as follows

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app}t \quad (3)$$

, where  $k_{app}$  is the pseudo-first-order apparent rate constant ( $\text{min}^{-1}$ ) [10, 14]. All reactions followed the pseudo-first-order rate constant indicated by slopes of the reaction profiles [20, 21]. Calculated rate constant and half-life ( $t_{1/2}$ ) were  $8.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and 77.17 min for BiOI,  $9.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and 69.64 min for 3 wt% F-doped BiOI,  $0.013 \text{ min}^{-1}$  and 53.30 min for 5 wt% F-doped BiOI, and  $0.020 \text{ min}^{-1}$  and 34.65 min for 10 wt% F-doped BiOI. The results clearly demonstrated that 10 wt% F-doped BiOI nanobelts show the highest photocatalytic rate for the degradation of RhB dye solution activated by visible radiation.

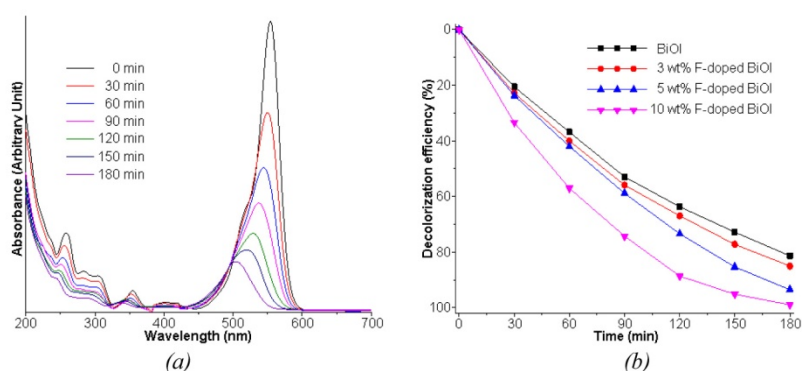


Fig. 5 (a) Absorbance of RhB solution photocatalyzed by 10 wt% F-doped BiOI. (b) Decolorization efficiency of BiOI, 3 wt% F-doped BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI for different lengths of time activated by visible radiation.



182

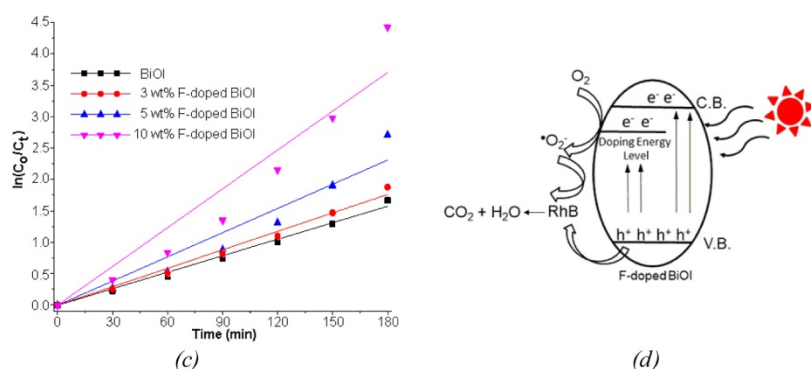


Fig. 5 c)  $\ln(C_0/C_t)$  plot of BiOI, 3 wt% F-doped BiOI, 5 wt% F-doped BiOI and 10 wt% F-doped BiOI for different lengths of time activated by visible radiation.  
 (d) Schematic illustration of photocatalytic mechanism of F-doped BiOI.

Fig. 5d shows a schematic illustration for photocatalytic mechanism of F-doped BiOI. When F-doped BiOI nanobelts were activated by visible light, the electrons in valence band were excited to conduction band and doping energy level [22]. Further, the photoinduced positive holes oxidized RhB, while the excited electrons in the conduction band and doping energy level were rapidly trapped by molecular oxygen to form superoxide anionic radicals ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). In the end, the degraded RhB molecules were transformed into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Thus, F dopant played an important role in the separation of photogenerated electrons and holes to improve the photocatalytic rate under visible light [5, 9, 22].

#### 4. Conclusions

In summary, 0–10 wt% F-doped BiOI photocatalysts were synthesized by the sonochemical method and were evaluated for photodegradation of RhB under visible radiation. The 10 wt% F-doped BiOI sample was able to degrade RhB dye of ~100 % within 180 min.

#### Acknowledgment

We wish to thank the Thailand's Office of the Higher Education Commission for providing financial support through the Research Professional Development Project under the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST).

#### References

- [1] P. Nualkaew, A. Phuruangrat, B. Kuntalue, P. Dumrongrojthanath, T. Thongtem, S. Thongtem, Russian J. Inorg. Chem. 62, 836 (2017).
- [2] T. Arshad, S.A. Khan, M. Faisal, Z. Shah, K. Akhtar, A.M. Asiri, A.A. Ismail, B.G. Alhogbi, S. Bahadar, J. Mol. Liquids 241, 20 (2017).
- [3] M. Sun, Q. Yan, Y. Shao, C. Wang, T. Yan, P. Ji, B. Du, Appl. Surf. Sci. 416, 288 (2017).
- [4] T. Huang, W. Chen, T.Y. Liu, Q.L. Hao, X.H. Liu, Inter. J. Hydro. Energy 42, 12254 (2017).
- [5] J. Xu, Y. Hu, C. Zeng, Y. Zhang, H. Huang, J. Colloid Interf. Sci. 505, 719 (2017).
- [6] X. Qin, H. Cheng, W. Wan, B. Huang, X. Zhang, Y. Dai, Mater. Lett. 100, 285 (2013).
- [7] W.W. Dai, Z.Y. Zhao, Mater. Chem. Phys. 193, 164 (2017).
- [8] Y. Zhang, S.J. Park, J. Solid State Chem. 253, 421 (2017).
- [9] Q. Yang, J. Huang, J. Zhong, J. Chen, J. Li, S. Sun, Curr. Appl. Phys. 17, 1202 (2017).

- [10] S. Zhang, D. Wang, L. Song, *Mater. Chem. Phys.* 173, 298 (2016).
- [11] E.M. Samsudin, S.B.A. Hamid, J.C. Juan, W.J. Basirun, G. Centi, *Appl. Surf. Sci.* 370, 380 (2016).
- [12] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Bld., Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., (2001).
- [13] L. Samek, *J. Mater. Sci.* 30, 5649 (1995).
- [14] X. Xiao, M. Lu, J. Nan, X. Zuo, W. Zhang, S. Liu, S. Wang, *Appl. Catal. B* 218, 398 (2017).
- [15] Y.L. Su, Y.T. Xiao, Y.X. Du, S. Fu, *Chinese Sci. Bull.* 55, 2136 (2010).
- [16] A. Phuruangrat, A. Maneechote, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Lett.* 159, 289 (2015).
- [17] Z. Pan, Y. Xiao, X. Tian, S. Wu, C. Chen, J. Deng, C. Xiao, G. Hu, Z. Wei, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17, 162 (2014).
- [18] X. Ge, K. Hong, J. Zhang, L. Liu, M. Xu, *Mater. Lett.* 139, 119 (2015).
- [19] M.W. Kadi, D. McKinney, R.M. Mohamed, I.A. Mkhaliid, W. Sigmund, *Ceram. Inter.* 42, 4672 (2016).
- [20] S. Jonjana, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Lett.* 179, 162 (2016).
- [21] A. Phuruangrat, S. Putdum, P. Dumrongrojthanath, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 34, 175 (2015).
- [22] H. Li, Z. Yang, J. Zhang, Y. Huang, H. Ji, Y. Tong, *Appl. Surf. Sci.* 423, 1188 (2017).



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายประกาศิต อินทพงษ์  
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5910220043  
 วุฒิการศึกษา  
 วุฒิ สถาบัน ปีที่สำเร็จการศึกษา  
 วิทยาศาสตร์บัณฑิต มหาวิทยาลัยแม่โจ้ 2559  
 (เคมี) เกียรตินิยมอันดับหนึ่ง

### ผลงานตีพิมพ์

Pusit Pookmanee, **Prakasit Intaphong**, Sukon Phanichplant, The characterization of bismuth vanadate powder synthesized by a modified microwave method, Adv. Mater. Res. 1103 (2015) 85-90.

**Prakasit Intaphong**, Sittikorn Jonjana, Anukorn Phuruangrat, Pusit Pookmanee, Surachai Artkla, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, Synthesis and photocatalytic properties of  $\text{CeVO}_4$  nanoparticles under UV irradiation, Dig. J. Nanomater. Bios. 10(4) (2015) 1281-1287.

**Prakasit Intaphong**, Anukorn Phuruangrat, Pusit Pookmanee, Synthesis and characterization of  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst by microwave method, Integr. Ferroelectr. 175(1) (2016) 51-58.

Jitreephan Phanmalee, **Prakasit Intaphong**, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Pusit Pookmanee, The photocatalytic degradation of methylene blue using bismuth vanadate ( $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ ) powder, Key Eng. Mat. 751 (2017) 707-712.

**Prakasit Intaphong**, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, Sonochemical synthesis and characterization of BiOI nanoplates for using as visible-light-driven photocatalyst, Mater. Lett. 213 (2018) 88-91.

**Prakasit Intaphong**, Anukorn Phuruangrat, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem, Synthesis of visible-light-driven F-doped BiOI for photodegradation of rhodamine B dye, Dig. J. Nanomater. Bios. 13(1) (2018) 177-183.

### การนำเสนอผลการวิชาการ

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2014 (GTSNN 2014) ประเภทโปสเตอร์ ชื่อเรื่อง Bismuth vanadate powder synthesized by microwave method วันที่ 14-17 ตุลาคม 2557 ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ the 8<sup>th</sup> ASEAN Microscopy Conference (AMC8) and the 32<sup>nd</sup> Annual Conference and Meeting of The Microscopy Society of Thailand (MST32) ประเภทโปสเตอร์ ชื่อเรื่อง Characterization of bismuth vanadate synthesized by microwave method วันที่ 28-30 มกราคม 2558 ณ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน จ.นครปฐม

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 10<sup>th</sup> International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT2015) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Synthesis and characterization of BiVO<sub>4</sub> photocatalyst by microwave method วันที่ 17-21 พฤศจิกายน 2558 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพลส จ.เชียงใหม่

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 7<sup>th</sup> International Conference on Material and Manufacturing Technology (ICMMT 2016) ประเภทโปสเตอร์ ชื่อเรื่อง Characterization of bismuth vanadate nanopowder prepared by microwave method วันที่ 14-16 พฤษภาคม 2559 ณ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ.เชียงใหม่

ที่ประชุมวิชาการระดับชาติ การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อเยาวชน ครั้งที่ 11 (วทท. เพื่อเยาวชน ครั้งที่ 11) ประเภทโปสเตอร์ ชื่อเรื่อง The study of photocatalytic degradation of methylene blue using bismuth vanadate powders prepared by microwave method วันที่ 10-11 มิถุนายน 2559 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา จ.กรุงเทพมหานคร

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Effect of pH on formation of BiOI synthesized by sonochemical method and its photocatalytic activities for degradation of rhodamine B วันที่ 5-9 พฤศจิกายน 2560 ณ Taipei Nangang Exhibition Hall เมืองไทเป ประเทศไต้หวัน

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Synthesis and Characterization of F-doped BiOI as visible-light-driven photocatalyst by sonochemical method วันที่ 5-9 พฤศจิกายน 2560 ณ Taipei Nangang Exhibition Hall เมืองไทเป ประเทศไต้หวัน

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ the 35th International Conference of The Microscopy Society of Thailand (MST35) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Sonochemical synthesis and characterization of Br-doped BiOI as photocatalyst and its photocatalytic activities วันที่ 30 มกราคม - 2 กุมภาพันธ์ 2561 ณ โรงแรม ดิอิมพีเรียลแม่ปิง จ.เชียงใหม่

