

บทที่ 4

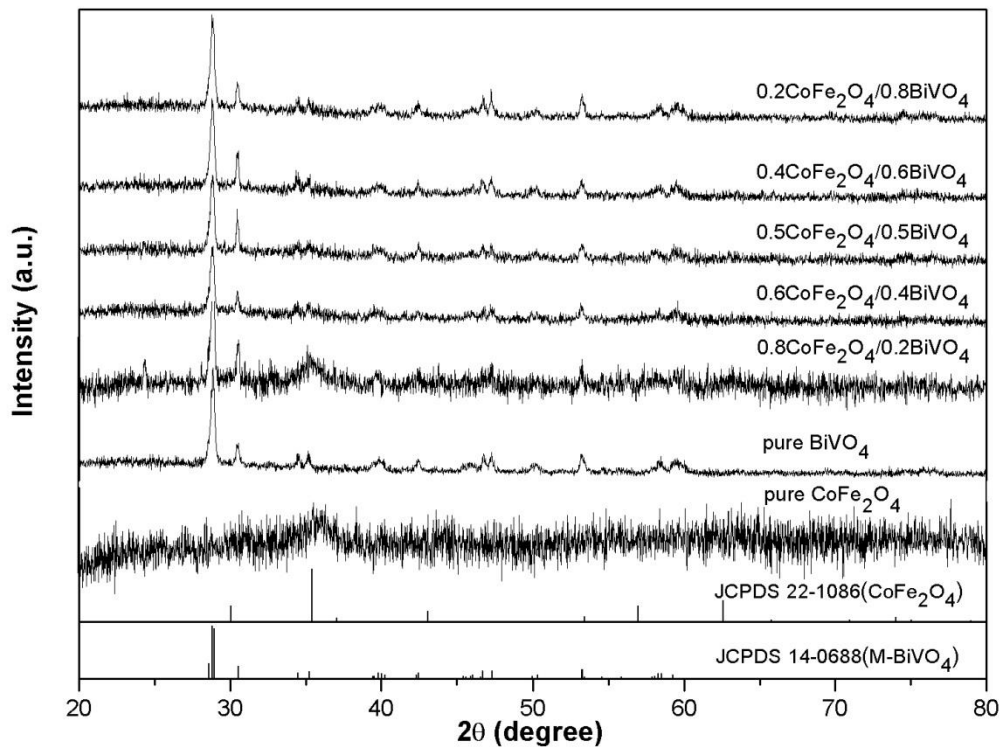
ผลการทดลองและการอภิปรายผลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

บทนี้กล่าวถึงลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ และผลความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสำหรับย่อยสลายเมทิลีนบลู โรดามีนบี เมทิลออเรนจ์ ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโมลเท่ากับ 0.2:0.8 0.4:0.6 0.5:0.5 0.6:0.4 และ 0.8:0.2 จากการศึกษาพบว่า ฟิสิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ มีฟิสิกหลักที่ 2θ เท่ากับ 35.51° ซึ่งตรงกับระนาบ (311) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ คิวบิกสปินเนล (cubic spinel) เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ตรงกับเลขที่ 22-1086 ส่วนบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ มีฟิสิกหลักที่ 2θ เท่ากับ 28.80° , 30.47° , 34.51° , 35.09° , 42.43° , 46.74° และ 47.32° ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบ (121), (040), (200), (020), (051), (240) และ (042) ที่มีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก (M-BiVO₄) เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ตรงกับเลขที่ 14-0688 แสดงดังภาพที่ 4.1 ส่วนวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ พบว่าที่ตำแหน่งมุม 2θ จะตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 22-1086 และ 14-0688 ตามลำดับ จากการทดลองสังเกตได้ว่าฟิสิกรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์มีความเข้มฟิสิกที่ต่ำ และฐานฟิสิกค่อนข้างกว้างจึงคาดว่าผลึกจะมีขนาดเล็ก ส่วนบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์จะมีความเข้มฟิสิกค่อนข้างสูงและมีฐานฟิสิกแคบ ซึ่งคาดว่าผลึกจะมีขนาด

ค่อนข้างใหญ่ มากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ ในส่วนของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตพบทั้งพีคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และพีคของบิสมัทวานาเดต



ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ และ วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยเทคนิคBrunauer-Emmettและเทลเลอร์

พื้นที่ผิวจำเพาะของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่วัดโดยวิธีBrunauer-Emmettและเทลเลอร์ พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 204.82, 26.54 และ 36.41 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตมีค่ามากกว่า เนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ส่งผลให้วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ และจากรายงานการวิจัยพบว่าถ้าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีค่ามาก สามารถคาดคะเนได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย เนื่องจากการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงนั้นจะทำให้มีบริเวณพื้นที่ผิวสัมผัสที่สามารถ ทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่ง

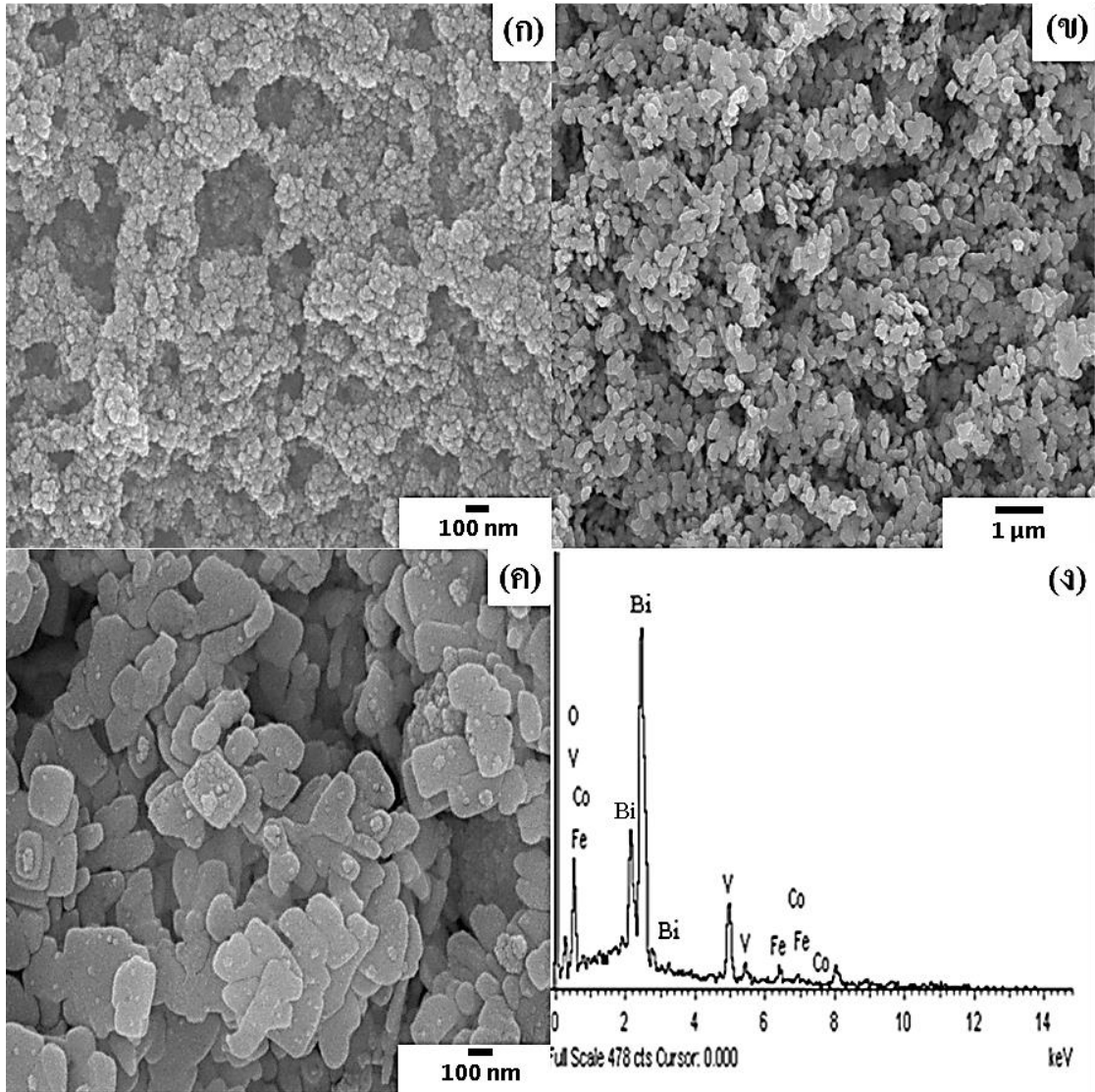
ปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงสูงชัน [83] นอกจากนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะมากจะมีตำแหน่งที่ว่องไว (active site) มากในการทำปฏิกิริยา จึงทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงมาก อย่างไรก็ตามนอกจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงแล้วยังมีปัจจัยอื่น เช่น ลักษณะสัณฐานวิทยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดกลืนแสง ความเข้มแสงที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง [84] ดังนั้นจากผลของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่า พื้นที่ผิวจำเพาะมากมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง ซึ่งต้องพิจารณาจากปัจจัยอื่นๆ ที่จะกล่าวต่อไป

ตารางที่ 4.1 ค่าพื้นที่ผิวของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.8\text{BiVO}_4$

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
Pure BiVO_4	26.54
Pure CoFe_2O_4	204.82
$0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.8\text{BiVO}_4$	36.41

4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาค โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี บิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.8\text{BiVO}_4$ การตรวจสอบและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี มีลักษณะรูปร่างคล้ายทรงกลมค่อนข้างเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 5-20 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.2ก ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคบิสมัทวานาเดตบริสุทธี มีลักษณะรูปร่างคล้ายแผ่น โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 0.2-0.5 ไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 4.2ข และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน 0.2:0.8 มีลักษณะรูปร่างคล้ายแผ่นสี่เหลี่ยม ทรงกลม และในส่วนวัสดุผสม นั้นพบว่าอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์อยู่ร่วมกับอนุภาคบิสมัทวานาเดต โดยมีขนาดอนุภาคเช่นเดียวกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและบิสมัทวานาเดต บริสุทธี แสดงดังภาพที่ 4.2ค และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์พบธาตุ บิสมัท วานาเดียม โคบอลต์ เหล็ก และออกซิเจน ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีเฟสทั้งสองของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและบิสมัทวานาเดตบริสุทธีแสดงอยู่ในวัสดุผสม แสดงดังภาพที่ 4.2ง



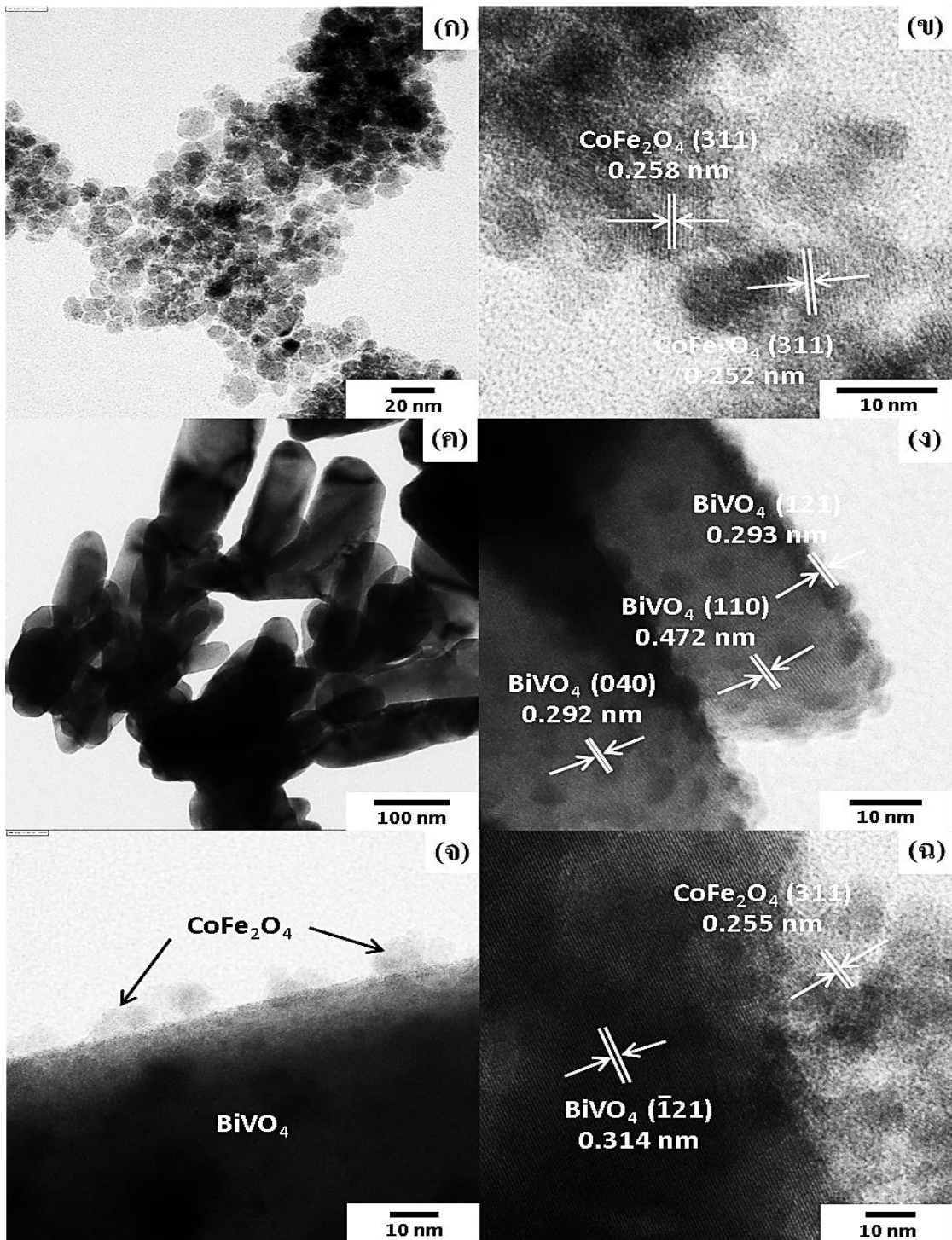
ภาพที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ (ข) อนุภาคบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (ค) วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.8\text{BiVO}_4$ (ง) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.8\text{BiVO}_4$

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ มีลักษณะรูปร่างคล้ายทรงกลมค่อนข้างเล็กโดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 5–10 นาโนเมตร รีฟของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.258 นาโนเมตร และ 0.252 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของคิวบิกสปิเนลระนาบ (311) แสดงดัง

ภาพที่ 4.3ก-ข ส่วนบิสมัทวานาเดต บริสุทธิ์ มีลักษณะรูปร่างคล้ายแผ่น โดยมีขนาดประมาณ 200–400 นาโนเมตร รีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.292, 0.293 และ 0.472 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของโมนอกลิติก ระนาบ (040), (121) และ (110) ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.3ค-ง และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต มีลักษณะรูปร่างที่เกิดจากบิสมัทวานาเดตแบบแผ่นและโคบอลต์เฟอร์ไรต์แบบทรงกลม โดยที่โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีลักษณะทรงกลมเกาะที่บริเวณพื้นผิวของบิสมัทวานาเดต โดยมีขนาดอนุภาคเช่นเดียวกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และอนุภาคบิสมัทวานาเดต บริสุทธิ์ พบว่าระยะห่างของรีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.255 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของคิวบิกสปิเนล ระนาบ (311) และระยะห่างของรีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.314 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของโมนอกลิติก ระนาบ (121) แสดงดังภาพที่ 4.3จ-ฉ



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก-ข) อนุภาคและริ้วของระนาบแลตทิซ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ (ค-ง) อนุภาคและริ้วของระนาบแลตทิซบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ (จ-ฉ) อนุภาคและริ้วของระนาบแลตทิซวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.5\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.5\text{BiVO}_4$

4.4 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงโดยเทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโคปีโตเมตริก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโคปีโตเมตริก ของอนุภาค บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 แสดงดังภาพที่ 4.4ข-ง โดยค่าของสเปกตรัมของการ ดูดกลืนสามารถหาได้จากการวัดการสะท้อนกับ Kubellka-Munk ดังสมการ 4.1

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - (R_{\infty}))^2}{2R_{\infty}} \quad (4.1)$$

เมื่อ $F(R_{\infty})$ คือ ฟังก์ชัน Kubellka-Munk
 R_{∞} คือ ค่าการสะท้อน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสดีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโคปีโตเมตริก ของ บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 พบว่าร้อยละการสะท้อนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.4ก ค่าการดูดกลืนแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธีเท่ากับ 492 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.4ข โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 956 นาโนเมตร แสดงดัง ภาพที่ 4.4ค และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 มี ค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 486 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4.4ง

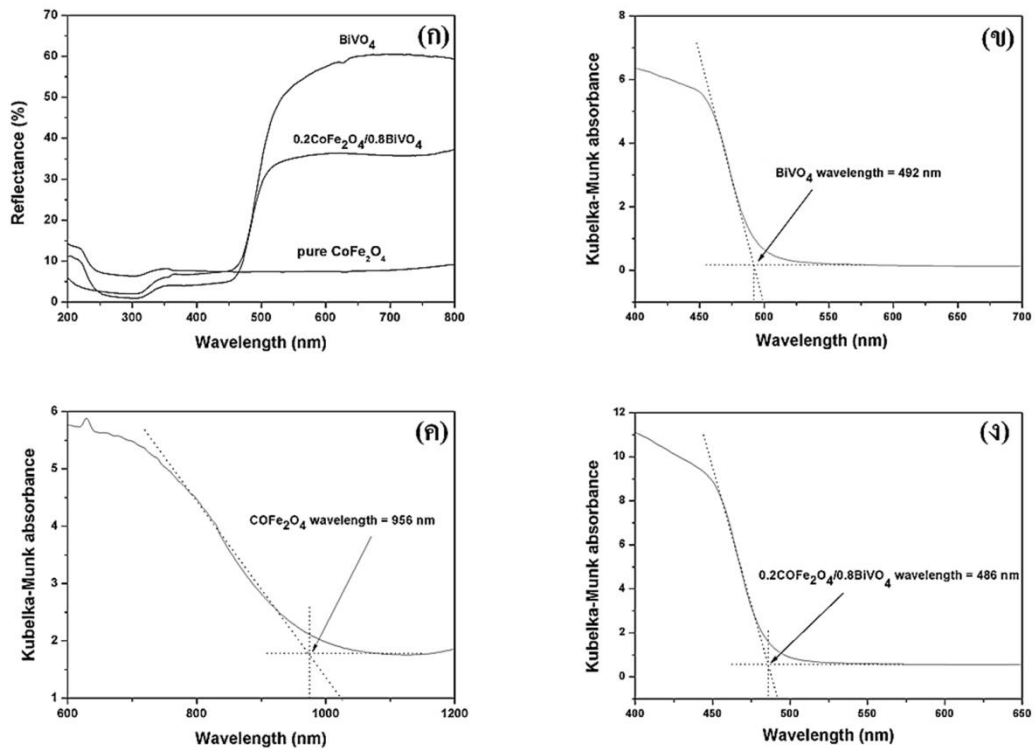
ค่าแถบช่องว่างพลังงานของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี บิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต สามารถหาจากความสัมพันธ์กับความยาวคลื่นแสง ดังสมการ 4.2

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

เมื่อ E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (นาโนเมตร)
 ν คือ ความถี่แสง (เฮิรตซ์)
 h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (6.67×10^{-34}) (จูลต่อวินาที)
 c คือ ความเร็วแสง (2.998×10^8) (เมตรต่อวินาที)

λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)

จากการคำนวณ หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของบิสมัธวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 พบว่า บิสมัธวานาเดตบริสุทธี มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.52 อิเล็กตรอนโวลต์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 1.29 อิเล็กตรอนโวลต์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.55 อิเล็กตรอนโวลต์ จะเห็นได้ว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิล ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญ โดยคาดว่าจะทำให้ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงภายใต้แสงวิสิเบิล มีประสิทธิภาพมากขึ้น [85-87]

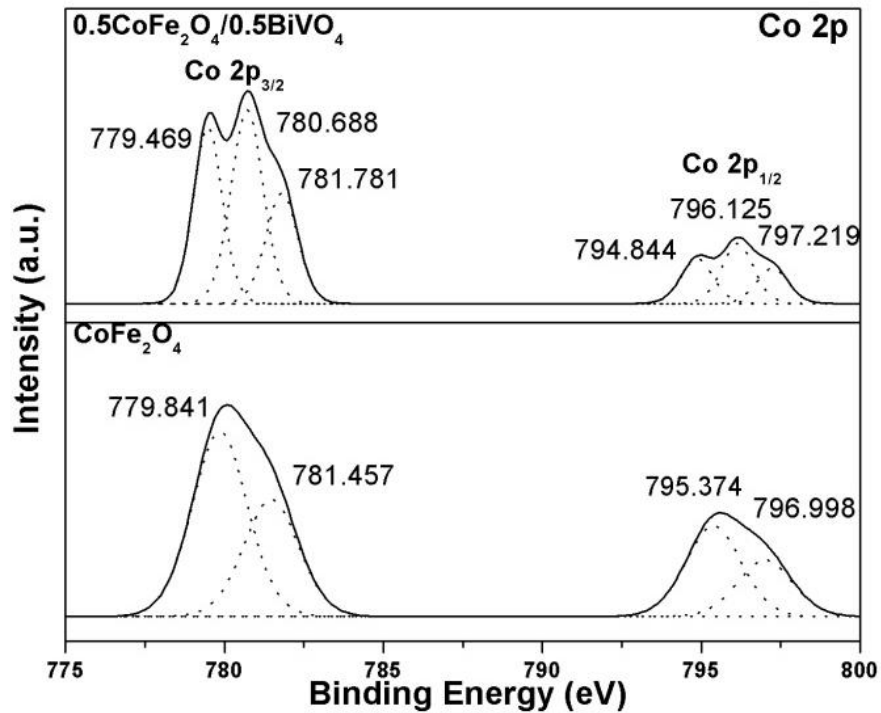


ภาพที่ 4.4 (ก) ร้อยละการสะท้อนของแสง (ข) การดูดกลืนแสงของบิสมัธวานาเดตบริสุทธี (ค) การดูดกลืนแสงของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี (ง) การดูดกลืนแสงของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2CoFe₂O₄:0.8BiVO₄

4.5 ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของธาตุ เลขออกซิเดชันด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

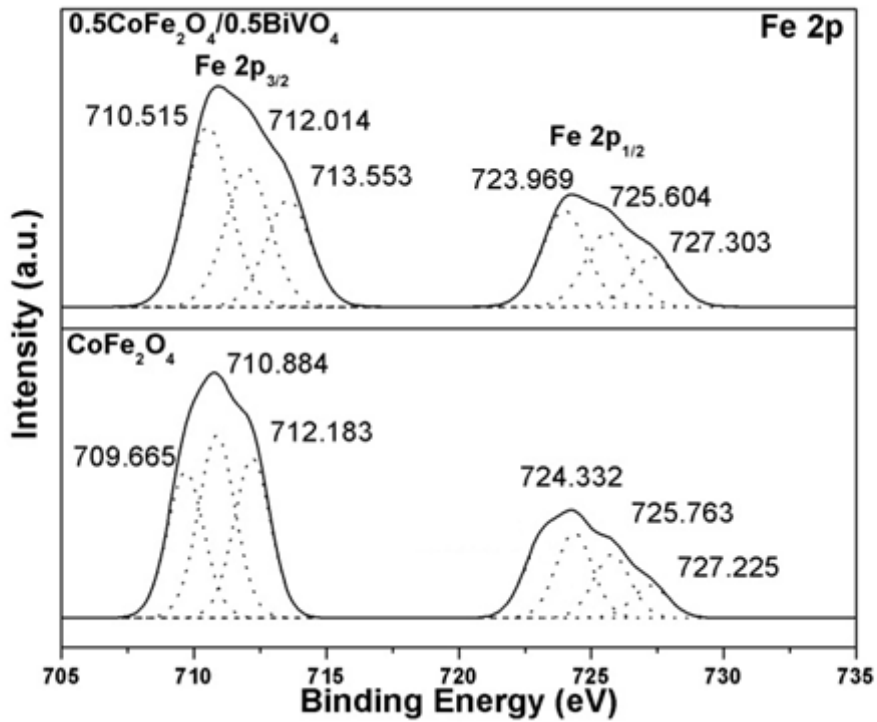
ธาตุโคบอลต์ เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุโคบอลต์ พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 779 และ 794 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ได้คือ $2+$ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 780 และ 796 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ได้คือ $2+$ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงสี่หน้า นอกจากนี้อาจเกิดสารประกอบ CoO โดยวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต อาจมี CoO เกิดขึ้น เพราะสังเกตจากพีคที่เกิดขึ้นและเกิดจากโครงสร้างที่ซับซ้อนมากขึ้นใน CoO การปลดปล่อยเนื่องจากแสงเป็นผลโดยตรงทางธรรมชาติของแถบเวเลนซ์ที่ถูกผลิตโดยการเชื่อมกันของโครงสร้างทรงแปดหน้าและออกไซด์ Co^{2+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนสูง และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 781 และ 797 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ได้คือ $2+$ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงสี่หน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แสดงดังภาพที่ 4.5 [88-90]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 4.5 สเปกตรัมของธาตุโคบอลต์ ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.5:0.5

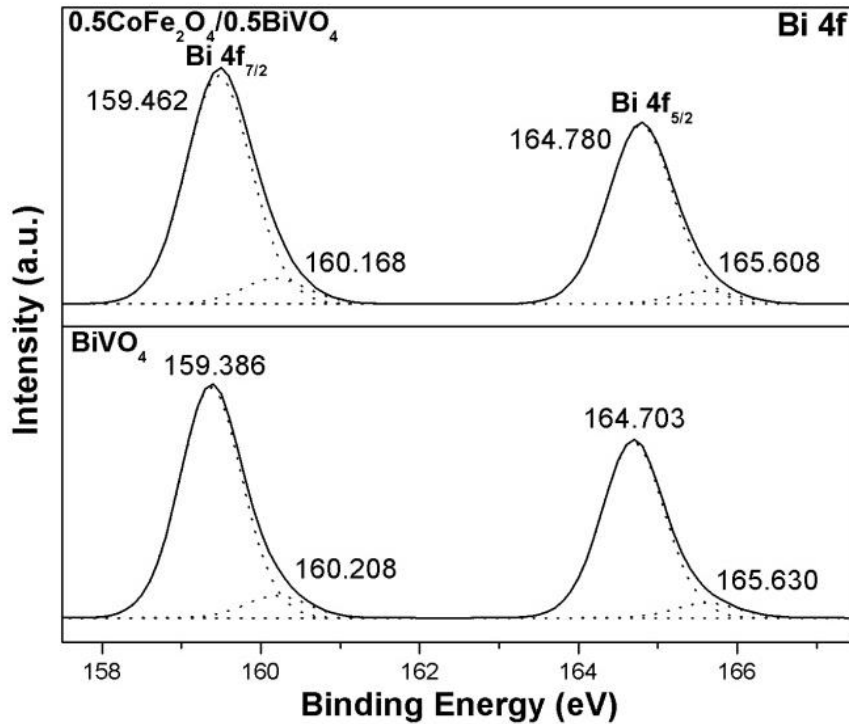
ธาตุเหล็ก เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุเหล็กพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 709 และ 724 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 2+ โดยอาจเกิดสารประกอบแมกนีไซต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 710 และ 724 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 3+ โดยอะตอมของเหล็กแทรกอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 712 และ 725 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 3+ โดยเหล็กอาจเกิดสารประกอบ แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) หรืออาจเกิดสารประกอบ FeO ผสมกับแมกนีไซต์ และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 713 และ 727 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 3+ โดยอะตอมของเหล็กแทรกอยู่ในช่องว่างทรงสี่หน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แสดงดังภาพที่ 4.6 [91-92]



ภาพที่ 4.6 สเปกตรัมของธาตุเหล็ก ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.5:0.5

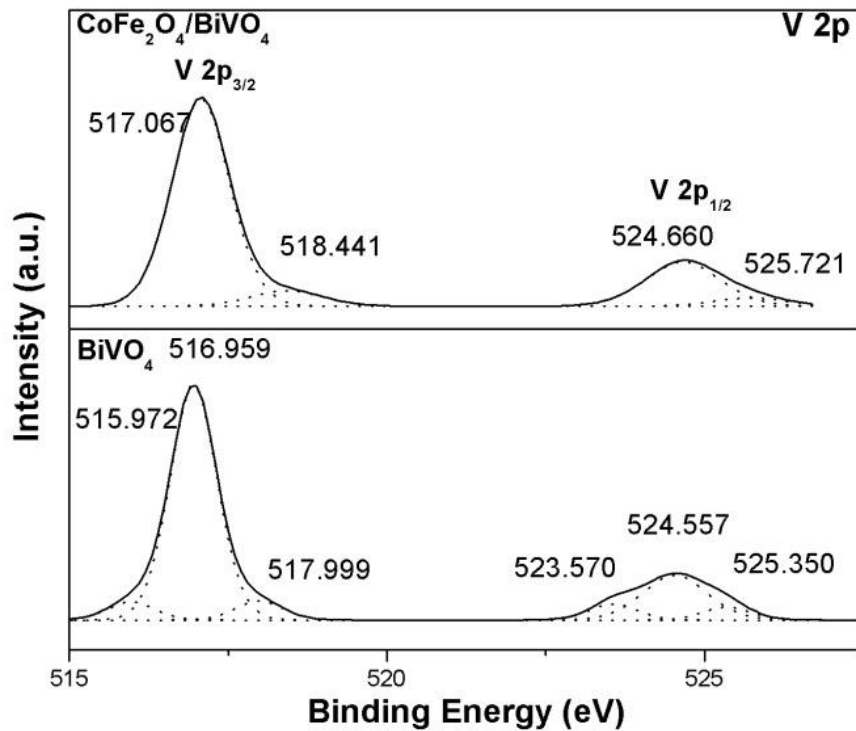
ธาตุบิสมัธ เป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของธาตุบิสมัธพบว่า ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 159 และ 164 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $4f_{7/2}$ และ $4f_{5/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของบิสมัธได้คือ 3+ โดยเป็นบิสมัธที่อยู่ในโครงสร้างของบิสมัธวานาเดต และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 160 และ 165 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $4f_{7/2}$ และ $4f_{5/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของบิสมัธได้คือ 3+ โดยบิสมัธอาจเกิดสารประกอบ Bi_2O_3 [93-93]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



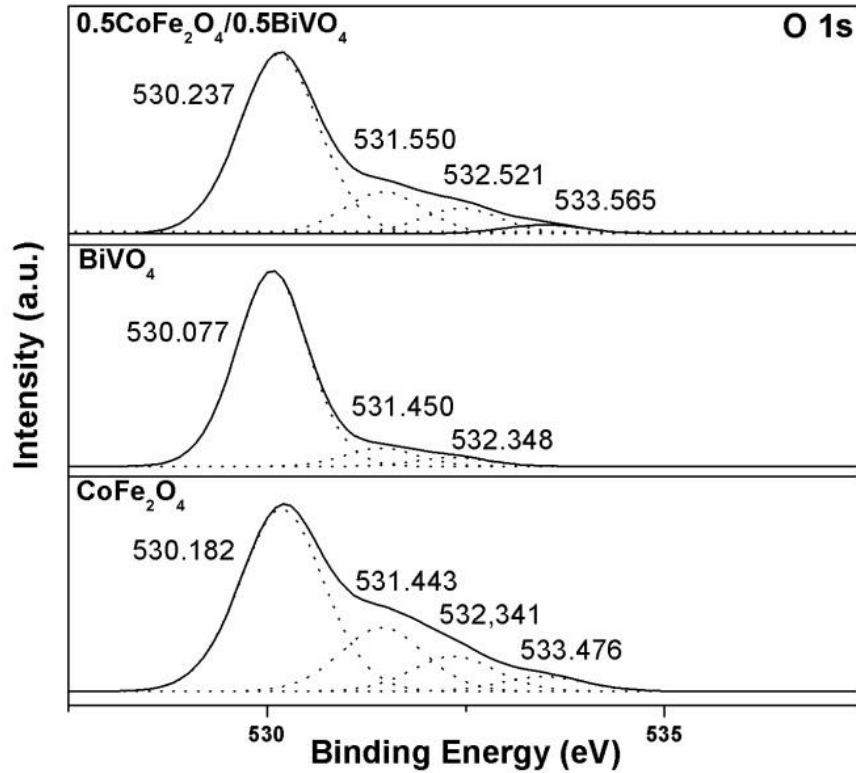
ภาพที่ 4.7 สเปกตรัมของธาตุบิสมัท ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของบิสมัทวานาเดต บิรุตัทและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.5:0.5

ธาตวนาเดียม เป็นองค์ประกอบในบิสมัทวานาเดตบิรุตัทและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตวนาเดียม พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 515 และ 523 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของวานาเดียมได้คือ $4+$ โดยเป็นวานาเดียมที่อยู่ในโครงสร้างของบิสมัทวานาเดต ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 516 และ 524 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของวานาเดียมได้คือ $4+$ โดยวานาเดียมอาจเกิดสารประกอบ VO_2 ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 517 และ 525 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของวานาเดียมได้คือ $5+$ โดยเป็นวานาเดียมที่อยู่ในโครงสร้างของบิสมัทวานาเดต และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 518 และ 525 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของวานาเดียมได้คือ $3+$ โดยอาจเกิดสารประกอบ V_2O_3 [95]



ภาพที่ 4.8 สเปกตรัมของธาตุวานาเดียม ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.5:0.5

ธาตุออกซิเจน เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของธาตุออกซิเจน พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 530 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงออกซิเจนเกิดพันธะกับโลหะในแลตทิซของโลหะออกไซด์ (O_{latt}) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 531 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงการดูดซับของออกซิเจนอะตอม (O_{ads}) เช่น O^- , O_2^{2-} และ O_2^- ที่อยู่บนพื้นผิวเหล็กหลังจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในไอน้ำ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 532 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงการเกิดการดูดซับของหมู่ไฮดรอกซิล (OH_{ads}) ที่อยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่างและที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 533 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- โดยบ่งบอกถึงการดูดซับของน้ำ (H_2O_{ads}) [96]



ภาพที่ 4.9 สเปกตรัมของธาตุออกซิเจน ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.5:0.5

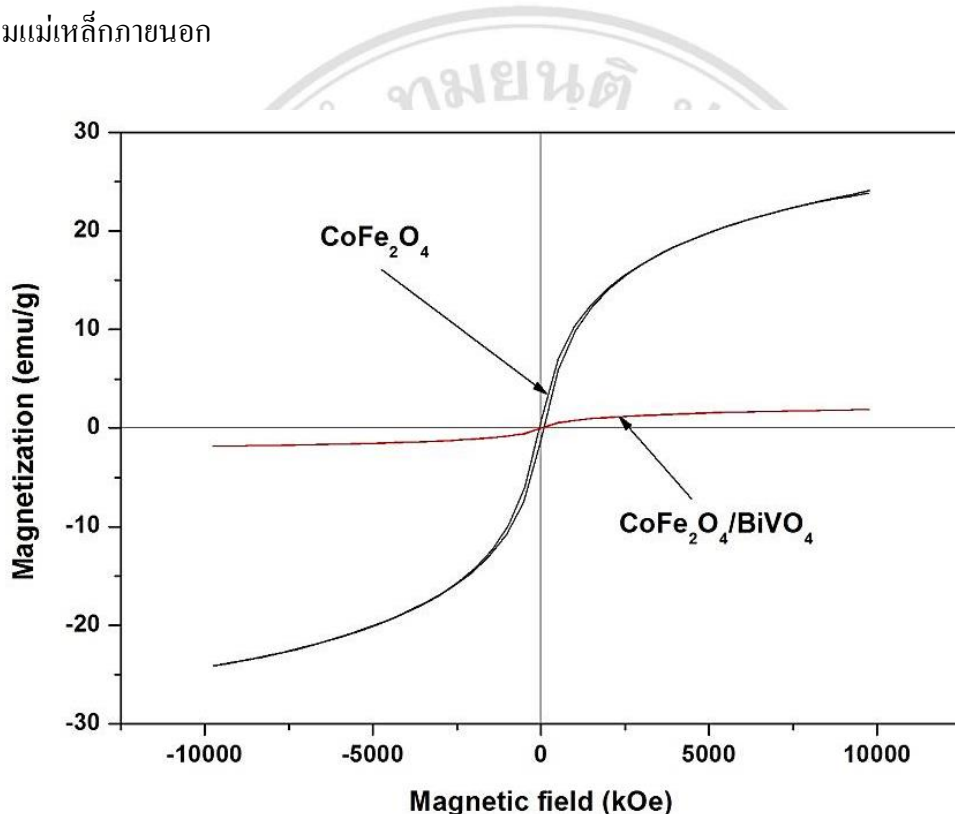
เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดพันธะที่แข็งแรงระหว่างโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ในวัสดุผสม ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดวัสดุผสมในวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต

4.6 ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กโดยเทคนิคเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น

จากกราฟวงวนฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็ก แสดงดังภาพที่ 4.10 มีลักษณะเป็นแม่เหล็กแบบอ่อน โดยมีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.2:0.8 เท่ากับ 24.16, 1.87 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม ตามลำดับ และมีค่า สภาพลบข้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 71.74, 22.96 กิโลเอสเตด ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างกันของกราฟวงวนฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กของสาร อาจเกิดได้หลายสาเหตุเช่น ขนาด ความเป็นผลึก ปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตและการเรียงตัวของอนุภาค [97] โดยค่าสภาพแม่เหล็ก

อิมิตัวของ วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 มีค่าลดลง เนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีสมบัติทางแม่เหล็ก แต่บิสมัธวานาเดตไม่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างบิสมัธวานาเดตต่อโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ลดลงจึงเป็นผลให้ ค่าสภาพแม่เหล็กอิมิตัวลดลงตามปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่ลดลง

โดยพฤติกรรมทางแม่เหล็กของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต อาจทำให้คัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก

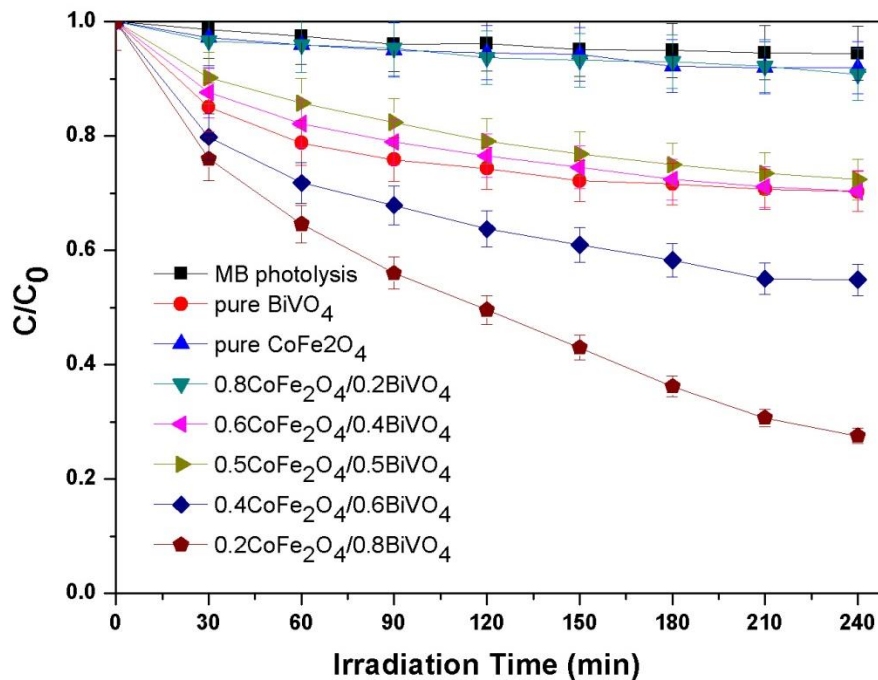


ภาพที่ 4.10 วงวนฮิสเตอร์ซีสของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8

4.7 ผลการวิเคราะห์ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

จากการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ ชนิดสี ย้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 8.09 ± 0.03 และ 29.74 ± 0.09 ตามลำดับ และวัสดุเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ เท่ากับ $0.8\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.2\text{BiVO}_4$, $0.6\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.4\text{BiVO}_4$, $0.5\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.5\text{BiVO}_4$, $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.6\text{BiVO}_4$

และ $0.2\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.8\text{BiVO}_4$ สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 9.27 ± 0.03 , 29.64 ± 0.09 , 27.64 ± 0.09 , 45.17 ± 0.14 และ 72.47 ± 0.23 ตามลำดับ พบว่าวัสดุเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน 0.2:0.8 โดยโมล มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลได้มากที่สุด แสดงดังภาพที่ 4.11



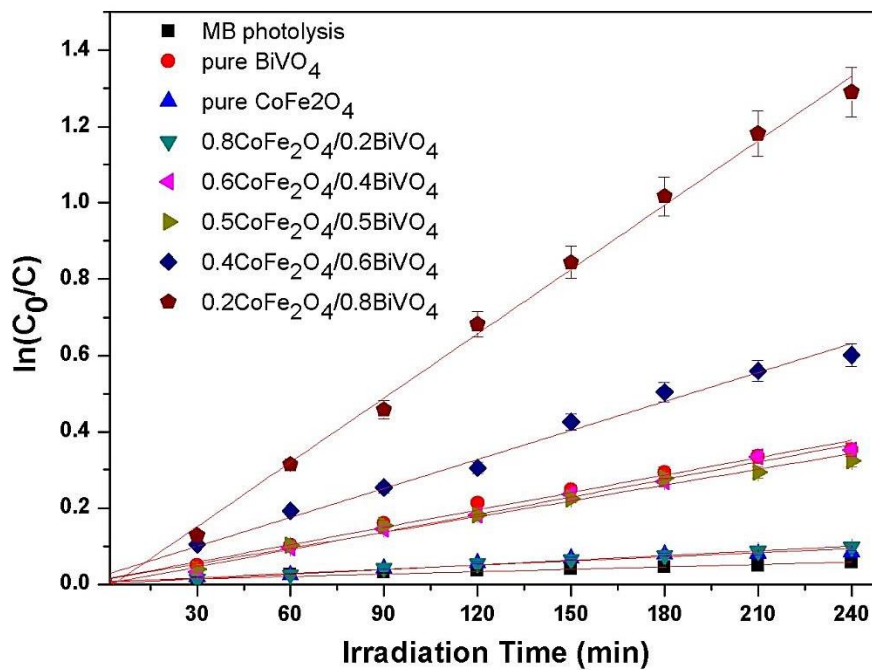
ภาพที่ 4.11 ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (C/C_0) ในการย่อยสลาย เมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

จากการตรวจสอบจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่อัตราการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อม เมทิลีนบลู ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกฟิตกับรูปแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน ดังสมการ 4.2

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (4.2)$$

- | | | | |
|-------|-------|-----|-------------------------------------|
| เมื่อ | C_0 | คือ | ความเข้มข้นของ เมทิลีนบลู เริ่มต้น |
| | C | คือ | ความเข้มข้นของ เมทิลีนบลู ณ เวลาใดๆ |
| | t | คือ | เวลาที่ใช้ในการย่อยสลาย |
| | k | คือ | เป็นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง |

พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตเท่ากับ 0.2:0.8 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสี้อมเมทิลีนบลู ได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ โดยถ้าพบว่าค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง ดังจะเห็นได้จาก โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตเท่ากับ 0.2:0.8 มีค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมากที่สุดเท่ากับ 0.0056 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 4.12 จากการทดลองพบว่า อัตราส่วนของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต มีผลต่อความสามารถการเร่งปฏิกิริยาคด้วยแสง

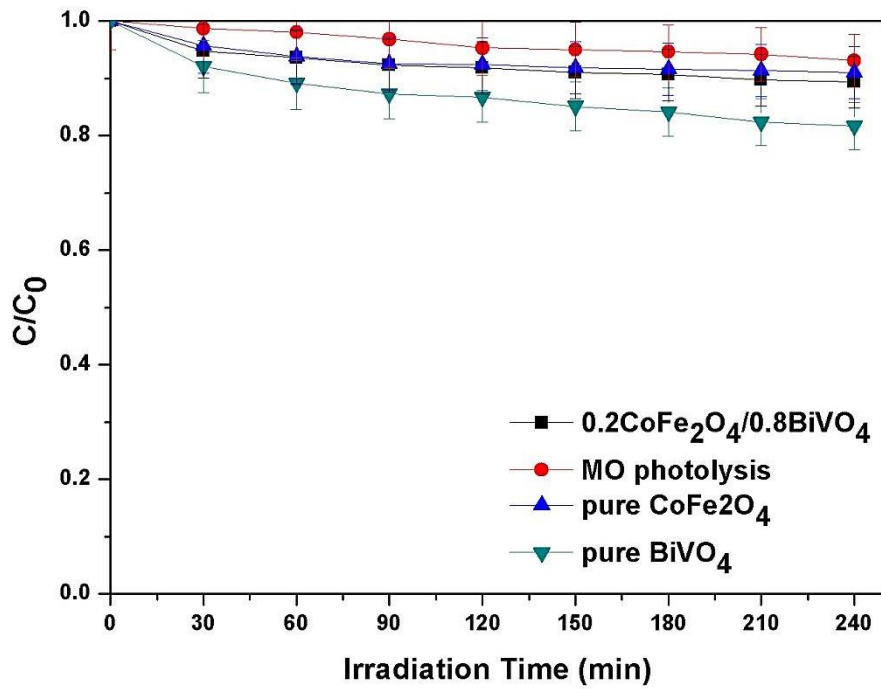


ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วน โดยโมลต่างๆ

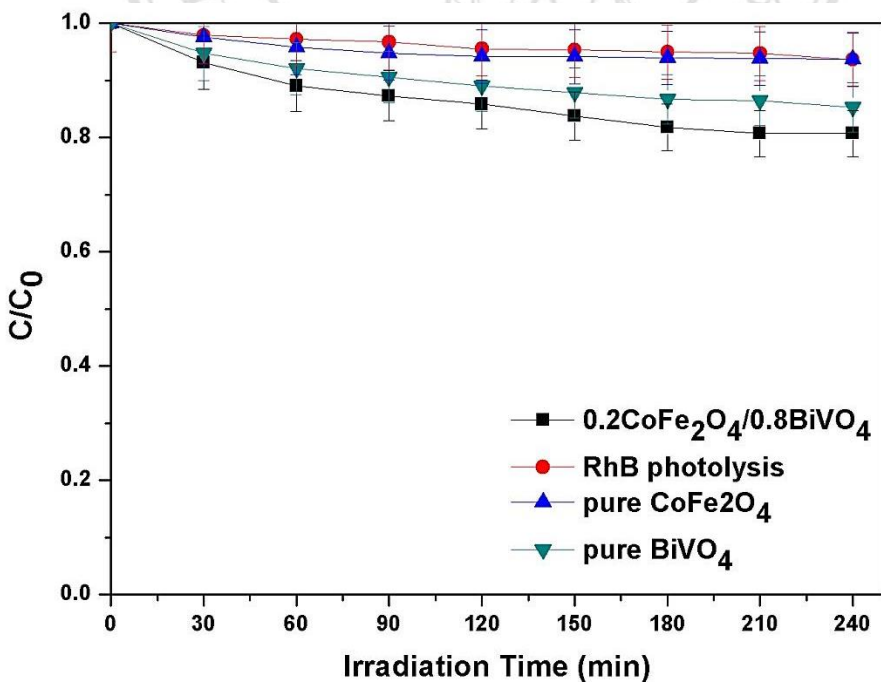
ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดย โมลต่างๆ สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที

สารตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
MB photolysis	0.9416	0.0002±0.0001
pure BiVO ₄	0.9874	0.0015±0.0001
pure CoFe ₂ O ₄	0.9582	0.0003±0.0001
0.8CoFe ₂ O ₄ /0.2BiVO ₄	0.9960	0.0016±0.0001
0.6CoFe ₂ O ₄ /0.4BiVO ₄	0.9933	0.0015±0.0001
0.5CoFe ₂ O ₄ /0.5BiVO ₄	0.9828	0.0013±0.0001
0.4CoFe ₂ O ₄ /0.6BiVO ₄	0.9888	0.0025±0.0001
0.2CoFe ₂ O ₄ /0.8BiVO ₄	0.9964	0.0056±0.0001

นอกจากนั้นการทดสอบความสามารถเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ ชนิดสีย้อมเมทิลออเรนจ์และโรดามีนบี ที่ความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิล จากการ ทดลอง พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 สามารถย่อยสลาย โรดามีนบีได้ร้อยละ 6.35 ± 0.02 , 14.72 ± 0.04 และ 19.32 ± 0.06 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.13 และสามารถย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้ร้อยละ 8.97 ± 0.03 , 18.39 ± 0.05 และ 10.67 ± 0.03 ตามลำดับ แสดง ดังภาพที่ 4.14



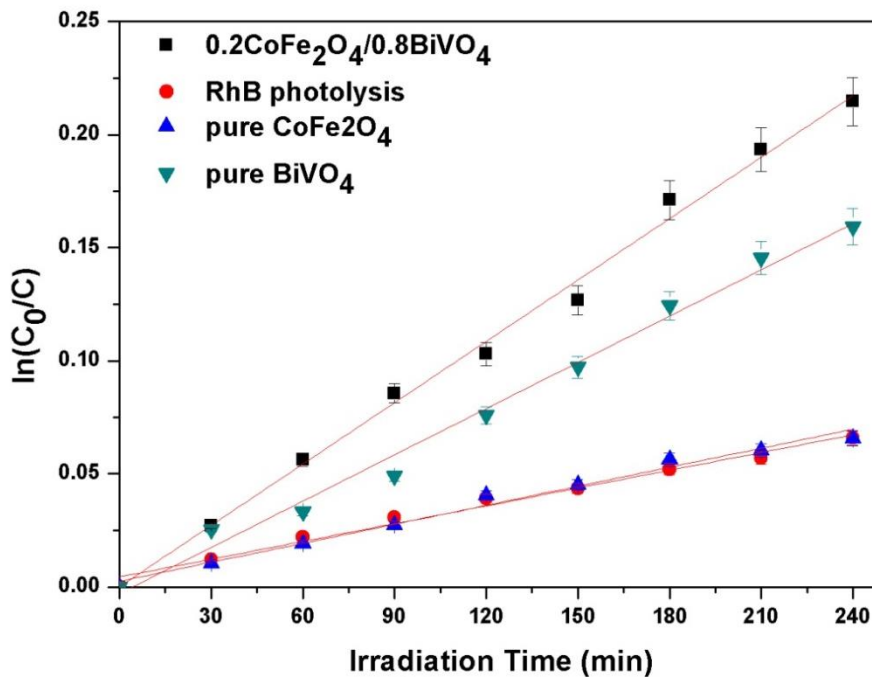
ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8



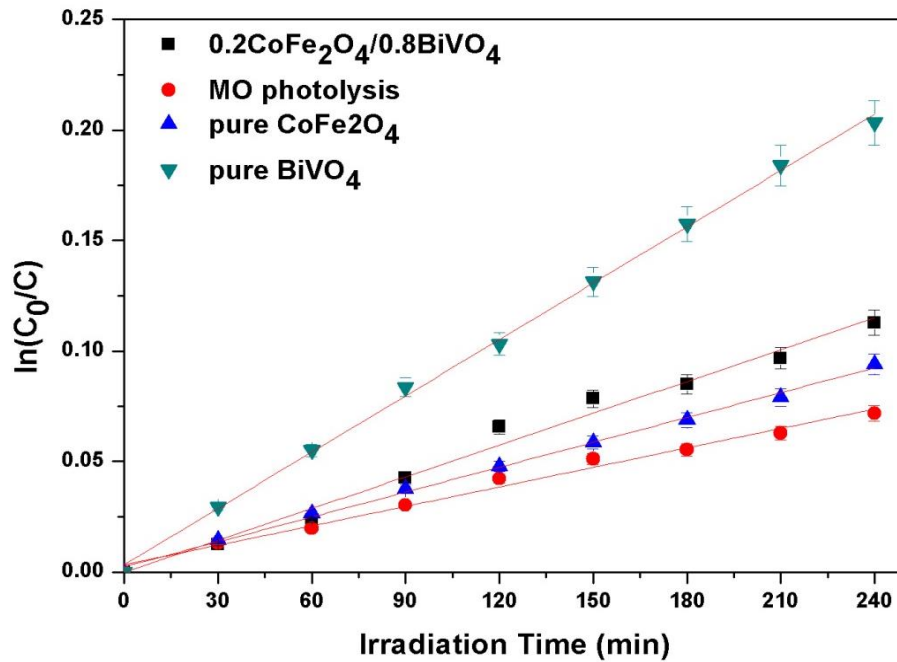
ภาพที่ 4.14 กราฟแสดงการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8

จากการตรวจสอบจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่อัตราการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมโรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกฟิตกับรูปแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนดังสมการ 4.2

พบว่าวัสดุผสม โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมโรดามีนบีได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ โดยถ้าพบว่าค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง ดังจะเห็นได้จาก วัสดุผสม โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 มีค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมากที่สุดเท่ากับ 0.0009 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 4.15 และพบว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมเมทิลออเรนจ์ได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และวัสดุผสม โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 โดยถ้าพบว่าค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง ดังจะเห็นได้จากบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ มีค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมากที่สุดเท่ากับ 0.0008 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 4.16



ภาพที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ และ วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8



ภาพที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทนาเดคบริสุทซ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดค ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8

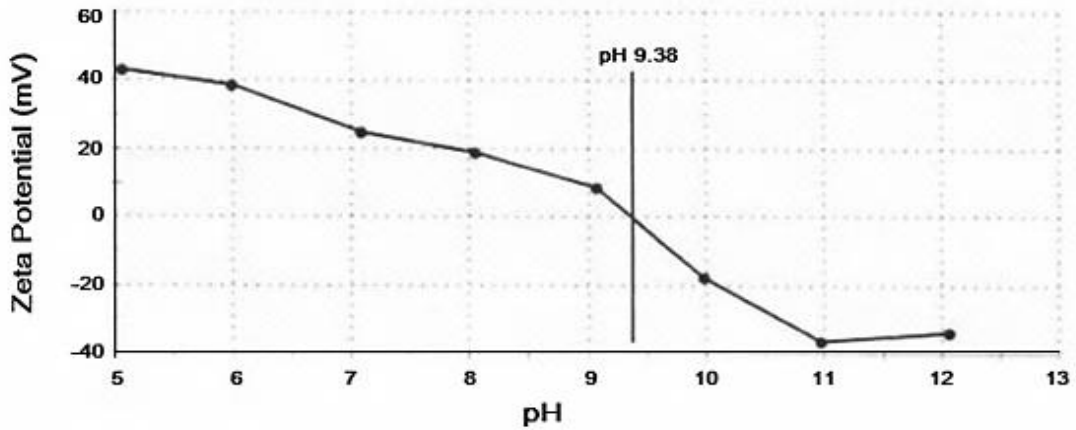
ตารางที่ 4.3 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทนาเดคบริสุทซ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดค ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที

สารตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
RhB photolysis	0.9850	0.0002±0.0001
pure BiVO ₄	0.9891	0.0006±0.0001
pure CoFe ₂ O ₄	0.9832	0.0002±0.0001
0.2CoFe ₂ O ₄ /0.8BiVO ₄	0.9942	0.0009±0.0001

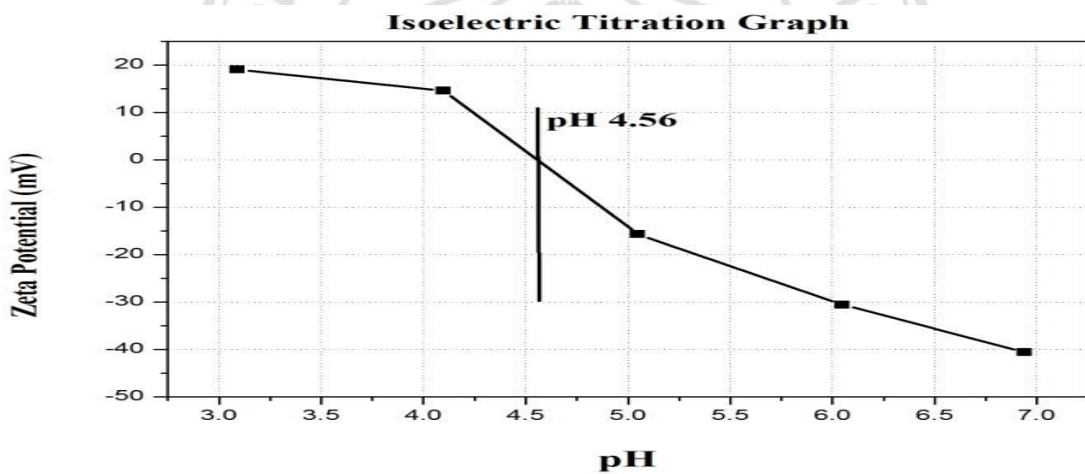
ตารางที่ 4.4 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที

สารตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
MO photolysis	0.9875	0.0002±0.0001
pure BiVO ₄	0.9984	0.0008±0.0001
pure CoFe ₂ O ₄	0.9970	0.0003±0.0001
0.2CoFe ₂ O ₄ /0.8BiVO ₄	0.9854	0.0004±0.0001

จากการทดสอบพบว่า วัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 มีความสามารถในการย่อยสลายเมทิลินบลู ได้มากกว่าโรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของเมทิลินบลู มีโครงสร้างที่ซับซ้อนน้อยกว่าโรดามีนบี ส่วนการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้น้อยกว่าเมทิลินบลู สามารถอธิบายได้จากค่า ประจุไฟฟ้าลัพท์เป็นศูนย์ (isoelectric point, IEP) ของ โคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดต ด้วยเทคนิค zeta potential ซึ่งพบว่าค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ของโคบอลต์เฟอร์ไรด์ คือที่พีเอชเท่ากับ 9.38 แสดงดังภาพที่ 4.17 และค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ของบิสมัธวานาเดต คือที่พีเอชเท่ากับ 4.56 แสดงดังภาพที่ 4.18 โดยค่า IEP หรือค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ที่ได้ นั้นบ่งบอกถึงประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตไม่มีประจุบนพื้นผิว จากการทดลองสามารถอธิบายผลของการดูดซับสีย้อมที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันนำไปสู่การเพิ่มความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดย จากการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ค่าพีเอชขณะทดสอบมีค่าเท่ากับ 5 ซึ่งเมทิลินบลูเป็นสีที่แสดงประจุบวก ดังนั้นจึงสามารถดูดซับบนพื้นผิวของบิสมัธวานาเดต ที่มีประจุบนพื้นผิวเป็นลบมากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรด์ ส่งผลให้บิสมัธวานาเดตนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลินบลูได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรด์ ในทางตรงกันข้ามสีย้อมเมทิลออเรนจ์ที่แสดงประจุลบ (anionic dye) ไม่ดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา บิสมัธวานาเดต จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง



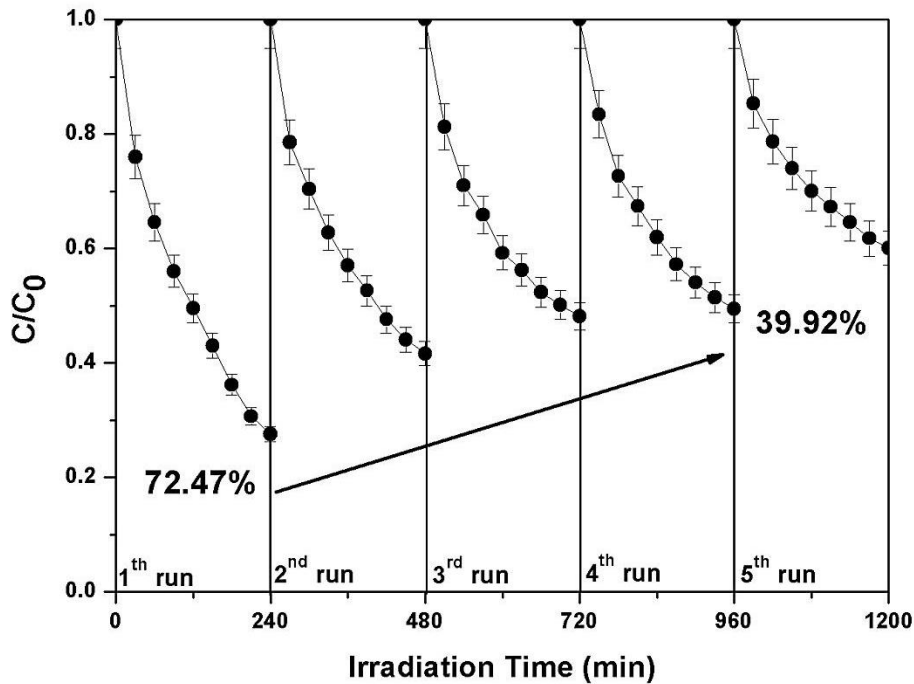
ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์บนพื้นผิวของอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์



ภาพที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์บนพื้นผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์

การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิลที่ใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน 0.2:0.8 โดยโมลในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นจำนวน 5 รอบ โดยวัดประสิทธิภาพทุกๆ 240 นาที พบว่าค่าการดูดกลืนแสงในช่วงพีคหลักของเมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตรลดลงอย่างรวดเร็วโดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูในรอบแรกได้มากถึง ร้อยละ 72.47 ± 0.23 และเมื่อถึงรอบที่ 5 พบว่าประสิทธิภาพลดลงเหลือที่ร้อยละ 39.92 ± 0.13 คาดว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ลดลงเนื่องจาก

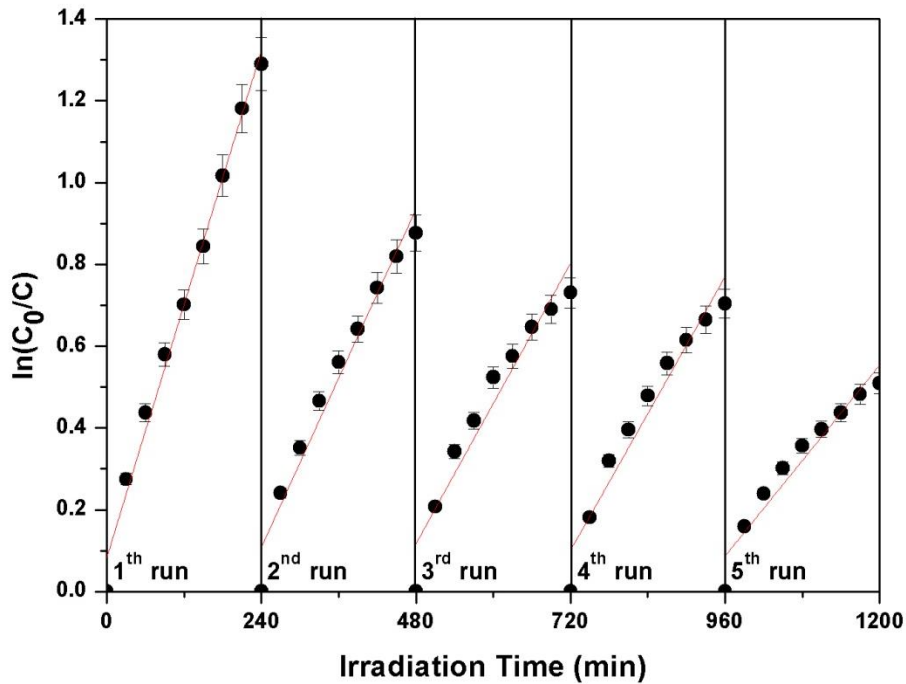
ตำแหน่งที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาลดลง ในโครงสร้างของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดต จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลู แสดงดังภาพที่ 4.19



ภาพที่ 4.19 ความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 จำนวน 5 รอบ

จากการตรวจสอบจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่อัตราการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อม เมทิลีนบลู การนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 5 รอบ ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกฟิตกับรูปแบบปฏิกิริยา อันดับหนึ่งเหมือน ดังสมการ 4.2

พบว่าที่อัตราส่วน โดย โมลของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตเท่ากับ 0.2:0.8 มีประสิทธิภาพ ในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมเมทิลีนบลู ได้ดีที่สุด ในรอบที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบกับ ในรอบต่อมา โดยถ้าพบว่าค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง ดังจะเห็นได้จาก ค่าคงที่อัตราอันดับมากที่สุดเท่ากับ 0.0056 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมีชวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 จำนวน 5 รอบ

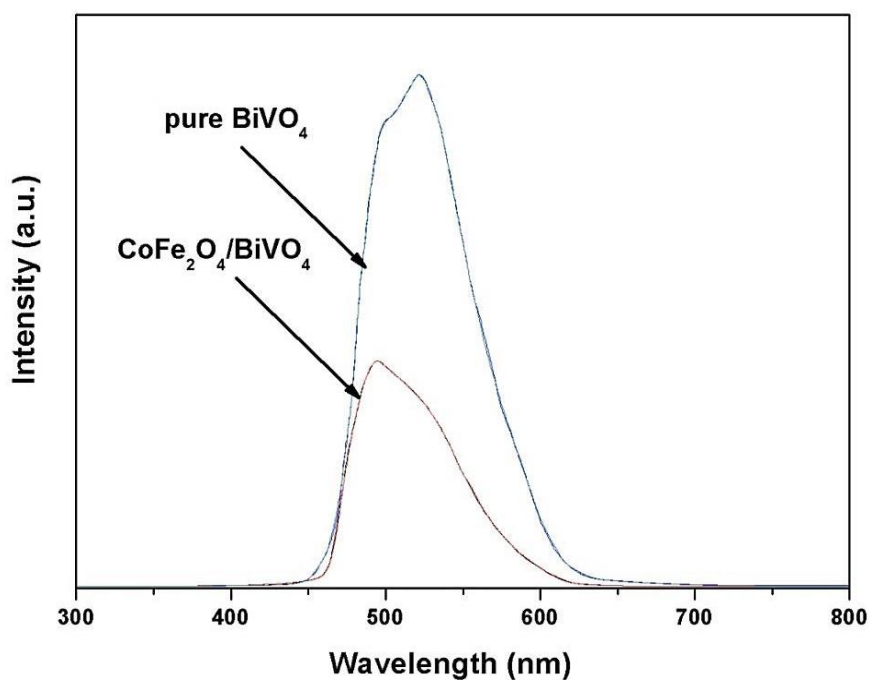
ตารางที่ 4.5 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมีชวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 สำหรับนำกลับมาใช้ใหม่จำนวน 5 รอบ

นำกลับมาใช้ใหม่	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
ครั้งที่ 1	0.9900	0.0056±0.0001
ครั้งที่ 2	0.9624	0.0034±0.0002
ครั้งที่ 3	0.9278	0.0028±0.0002
ครั้งที่ 4	0.9427	0.0027±0.0002
ครั้งที่ 5	0.9253	0.0019±0.0002

4.8 การวัดสเปกตรัมการเรืองแสงโดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี ของบิสมีชวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมีชวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8 พบว่าบิสมีชวานาเดตบริสุทธิ์มีความเข้มแสงสูงกว่าวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมีชวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.2:0.8 แสดงดังภาพที่ 4.21 เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น โดยมีการดูดกลืนโฟตอนและคายโฟตอนออกมา เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่กลับมายังสถานะ

พื้นจะมีการคายพลังงานออกมาในรูปแบบของแสงที่มีความเข้มสูง ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่มายังสถานะพื้นและรวมตัวกับโฮลได้เร็วจะทำให้เกิดการคายโฟตอนในรูปของการเรืองแสงได้มาก ความเข้มการเรืองแสงก็จะมากตามด้วย จากปรากฏการณ์ดังกล่าว ทำให้ทราบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีค่าลดลง เนื่องจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ส่วนวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต พบว่ามีความเข้มแสงต่ำกว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่กลับมายังสถานะพื้นจะรวมตัวกับโฮลได้ช้ากว่า มีการเรืองแสงที่น้อยกว่า ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดได้มากกว่า เนื่องจากคู่อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันได้ช้า กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดได้มากกว่านั่นเอง



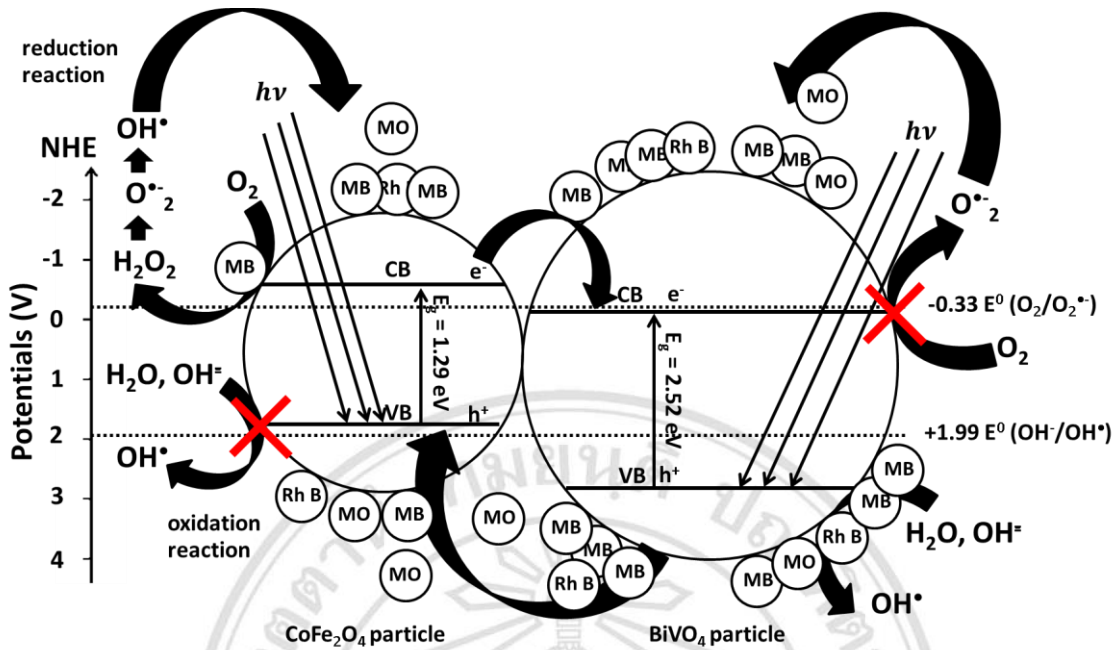
ภาพที่ 4.21 การเปล่งแสงของ บิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.2:0.8

4.9 กลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

กลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตแสดงดังภาพที่ 4.22 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันโดยโซลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) ในขณะที่อิเล็กตรอนที่แถบคอนดักชันของโคบอลต์เฟอร์ไรต์สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันของบิสมัทนาเดตได้เนื่องจากแถบพลังงานของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีค่าสูงกว่าจึงทำให้ง่ายต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน แต่จะไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แถบคอนดักชันของบิสมัทนาเดตและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เนื่องจากค่าพลังงานแถบคอนดักชันของบิสมัทนาเดตมีค่าสูงกว่าค่าพลังงาน E^0 (standard redox potential) ของ $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (-0.33 อิเล็กตรอนโวลต์) ในส่วนแถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีค่าต่ำกว่าค่าพลังงาน E^0 ของ $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$ (1.99 อิเล็กตรอนโวลต์) จึงไม่เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์ในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ ดังนั้น O_2 ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดตจะไม่ลดลง จึงไม่สามารถเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อและเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังนั้นที่แถบการนำจึงไม่เกิดอนุมูลอิสระที่สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ [98] แต่อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนและโซลที่เกิดการถ่ายโอนไปยังวัสดุแต่ละชนิด ทำให้มีการแยกกันของอิเล็กตรอนและโซล และเกิดการรวมกันของอิเล็กตรอนและโซลได้ยากขึ้น ซึ่งทำให้การเร่งปฏิกิริยาค่อยแสงดีขึ้น และทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาค่อยแสงของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดต เกิดได้มากกว่า [99]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 4.22 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และบิสมัทวานาเดต เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

พลังงานแถบคอนดักชันสามารถหาได้จากสมการ Mulliken (mulliken electronegativity theory) ดังสมการ 4.3

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0.5E_g \quad (4.3)$$

เมื่อ E_{CB} คือ พลังงานแถบคอนดักชัน (อิเล็กตรอนโวลต์)

χ คือ ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity)

E^C คือ พลังงานของอิเล็กตรอนอิสระ (มีค่าเท่ากับ 4.5 อิเล็กตรอนโวลต์)

E_g คือ พลังงานแถบช่องว่าง (อิเล็กตรอนโวลต์)

และพลังงานแถบเวเลนซ์สามารถหาได้จากสมการ 4.4

$$E_g = E_{VB} - E_{CB} \quad (4.4)$$

เมื่อ E_{VB} คือ พลังงานแถบคอนดักชัน (อิเล็กตรอนโวลต์)

พลังงานแถบคอนดักชันและพลังงานแถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์สามารถหาได้จาก

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0.5E_g$$

แทนค่า $\chi = 5.81$ อิเล็กตรอน โวลต์, $E^C = 4.5$ อิเล็กตรอน โวลต์ และ $E_g = 1.29$ อิเล็กตรอนโวลต์

ได้ค่า $E_{CB} = 0.67$ อิเล็กตรอนโวลต์

$$E_{VB} = E_g + E_{CB}$$

แทนค่า $E_g = 1.29$ อิเล็กตรอนโวลต์ และ $E_{CB} = 0.67$ อิเล็กตรอนโวลต์

ได้ค่า $E_{VB} = 1.95$ อิเล็กตรอนโวลต์

พลังงานแถบคอนดักชันและพลังงานแถบเวเลนซ์ของบิสมัทวานาเดตสามารถหาได้จาก

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0.5E_g$$

แทนค่า $\chi = 6.04$ อิเล็กตรอน โวลต์, $E^C = 4.5$ อิเล็กตรอน โวลต์ และ $E_g = 2.52$ อิเล็กตรอนโวลต์

ได้ค่า $E_{CB} = 0.28$ อิเล็กตรอนโวลต์

$$E_{VB} = E_g + E_{CB}$$

แทนค่า $E_g = 2.52$ อิเล็กตรอนโวลต์ และ $E_{CB} = 0.28$ อิเล็กตรอนโวลต์

ได้ค่า $E_{VB} = 2.80$ อิเล็กตรอนโวลต์