

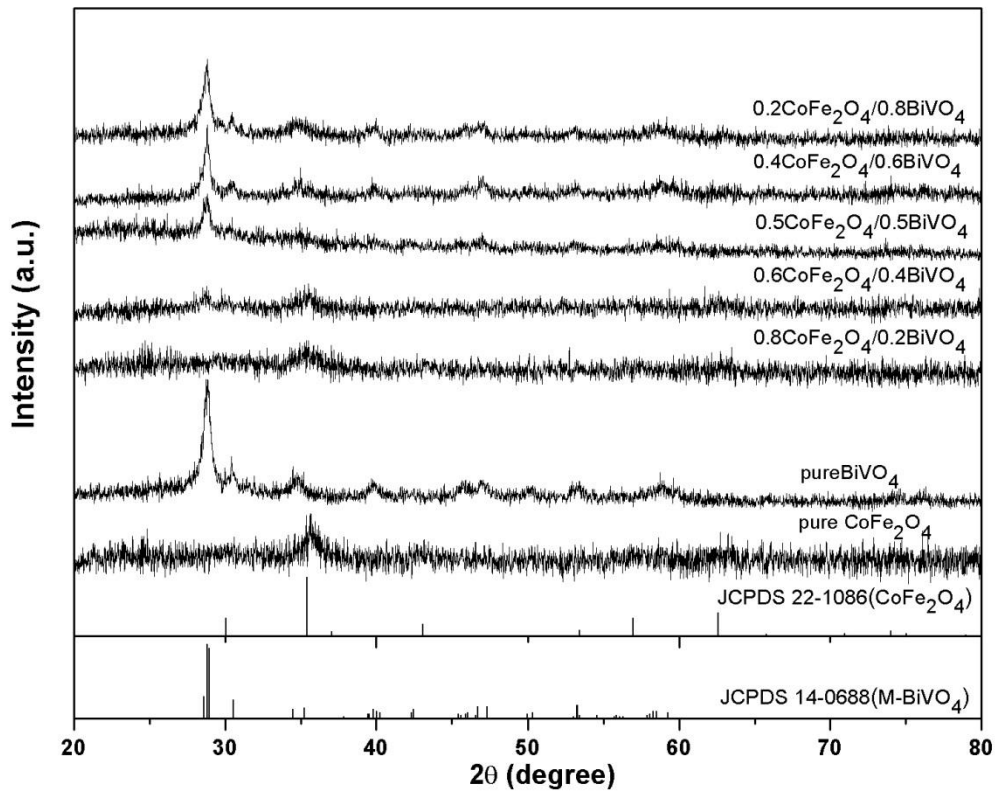
บทที่ 5

ผลการทดลองและอภิปรายผลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิส്മัธวานาเดต ที่สังเคราะห์โดยวิธีเผาไหม้สารละลายร่วมกับไฮโดรเทอร์มอล

บทนี้กล่าวถึงลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิส്മัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ และผลความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปสำหรับย่อยสลายเมทิลีนบลู โรดามีนบี เมทิลออเรนจ์ ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิส്മัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

5.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิส്മัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิส്മัธวานาเดตที่ถูกเตรียมโดยกระบวนการเผาไหม้สารละลายที่อัตราส่วนโมลเท่ากับ 0.2:0.8 0.4:0.6 0.5:0.5 0.6:0.4 และ 0.8:0.2 จากการศึกษาพบว่า พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ จะมีพีคหลักที่ 2θ เท่ากับ 35.59° ซึ่งตรงกับระนาบ (311) ปรากฏว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ จะมีเฟสเป็นแบบคิวบิกสปินเนล (cubic spinel) เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS จะตรงกับเลขที่ 22-1086 ส่วนบิส്മัธวานาเดต บริสุทธิ์ จะมีพีคหลักที่ 2θ เท่ากับ 28.86° , 30.44° , 34.76° , 45.90° และ 46.91° ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบ (121), (040), (020), ($\bar{1}$ 32) และ (240) ปรากฏว่าบิส്മัธวานาเดต บริสุทธิ์ จะมีเฟสเป็นแบบโมนอกลิติก (M-BiVO₄) เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS จะตรงกับเลขที่ 14-0688 แสดงดังภาพที่ 5.1 ในส่วนวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิส്മัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ พบว่าตำแหน่งมุม 2θ จะตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 22-1086 และ 14-0688 ตามลำดับ จากการทดลอง พบว่าวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิส്മัธวานาเดตที่นั่น พบทั้งพีคของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และพีคของบิส്മัธวานาเดต



ภาพที่ 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

5.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller

พื้นที่ผิวจำเพาะของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่วัดโดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller พบว่า โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ และวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 204.82, 51.67 และ 48.05 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตมีค่ามากกว่าเนื่องจากโคบอลต์เฟอร์ไรต์มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ส่งผลให้วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ และจากรายงานการวิจัยพบว่าถ้าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสงมีค่ามาก สามารถคาดคะเนได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริяд้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีค่ามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย เนื่องจากการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงนั้นจะทำให้มีบริเวณพื้นที่ผิวสัมผัสที่สามารถ ทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสงสูงขึ้น นอกจากนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะมากจะมีตำแหน่งที่ว่างไว้ (active site)

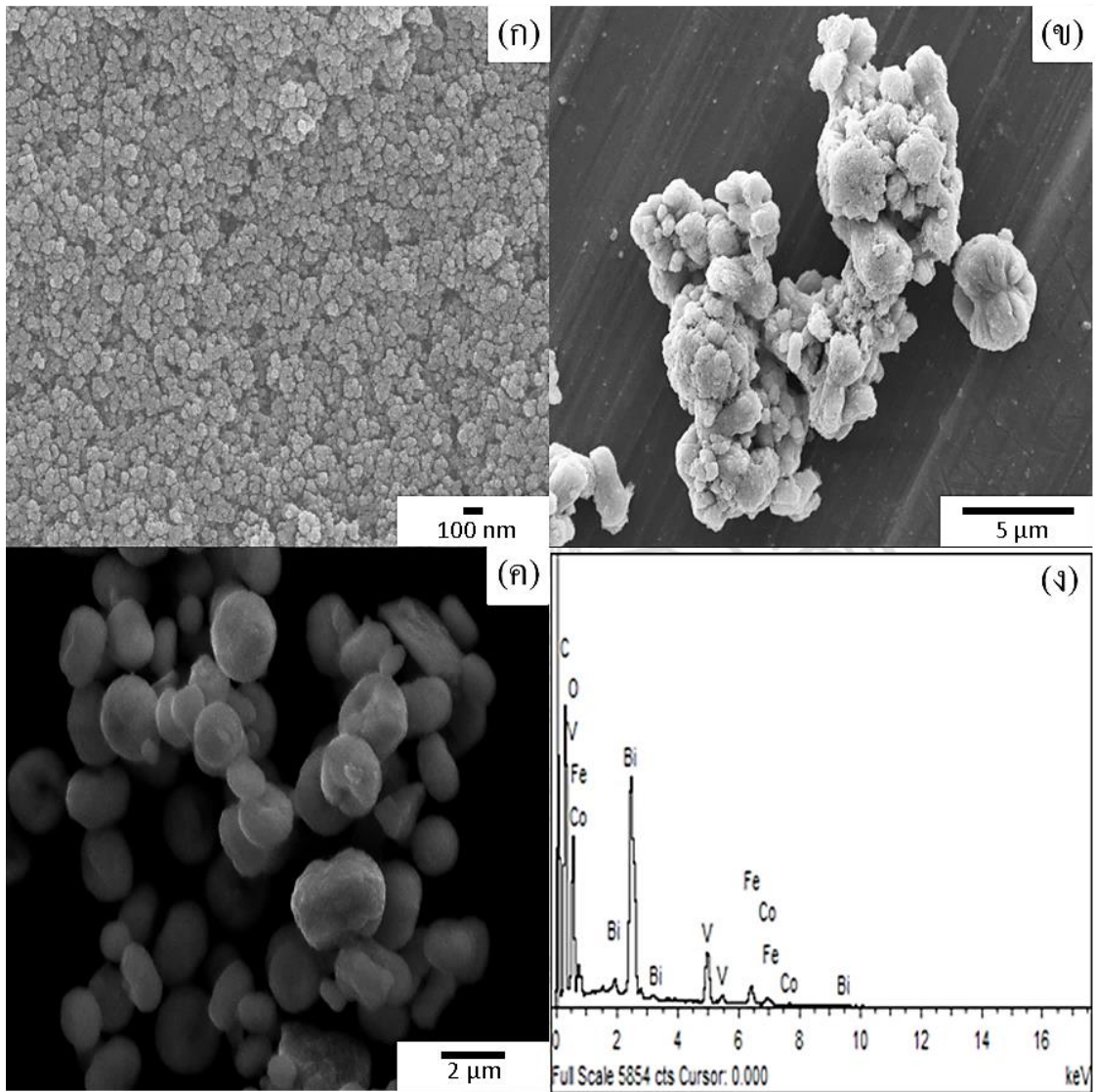
มากในการทำปฏิกิริยา จึงทำให้มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมาก อย่างไรก็ตามนอกจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงแล้วยังมีปัจจัยอื่น เช่น ลักษณะสัณฐานวิทยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดกลืนแสง ความเข้มแสงที่มีผลต่อความสามารถเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมาก ดังนั้นจากผลของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่า พื้นที่ผิวจำเพาะมากมีผลต่อความสามารถเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างมาก ซึ่งต้องพิจารณาจากปัจจัยอื่นๆ ที่จะกล่าวต่อไป

ตารางที่ 5.1 ค่าพื้นที่ผิวของตัวอย่าง บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
Pure BiVO_4	51.67
Pure CoFe_2O_4	204.82
$0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.6\text{BiVO}_4$	48.05

5.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธี บิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$ การตรวจสอบและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธี มีลักษณะรูปร่างคล้ายทรงกลมค่อนข้างเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 5-30 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 5.2ก ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคบิสมัทวานาเดตบริสุทธี มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและจับตัวกันเป็นก้อน โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 0.5-4 ไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 5.2ข และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 จะมีลักษณะรูปร่าง ทรงกลม และพบว่าบิสมัทวานาเดตอยู่ร่วมกับอนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรด์ โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 0.5-2 ไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 5.2ค และการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์พบธาตุบิสมัท วานาเดียม โคบอลต์ เหล็ก และ ออกซิเจน ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีเฟสทั้งสองของโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธีและบิสมัทวานาเดตบริสุทธีแสดงอยู่ในวัสดุผสม แสดงดังภาพที่ 5.2ง



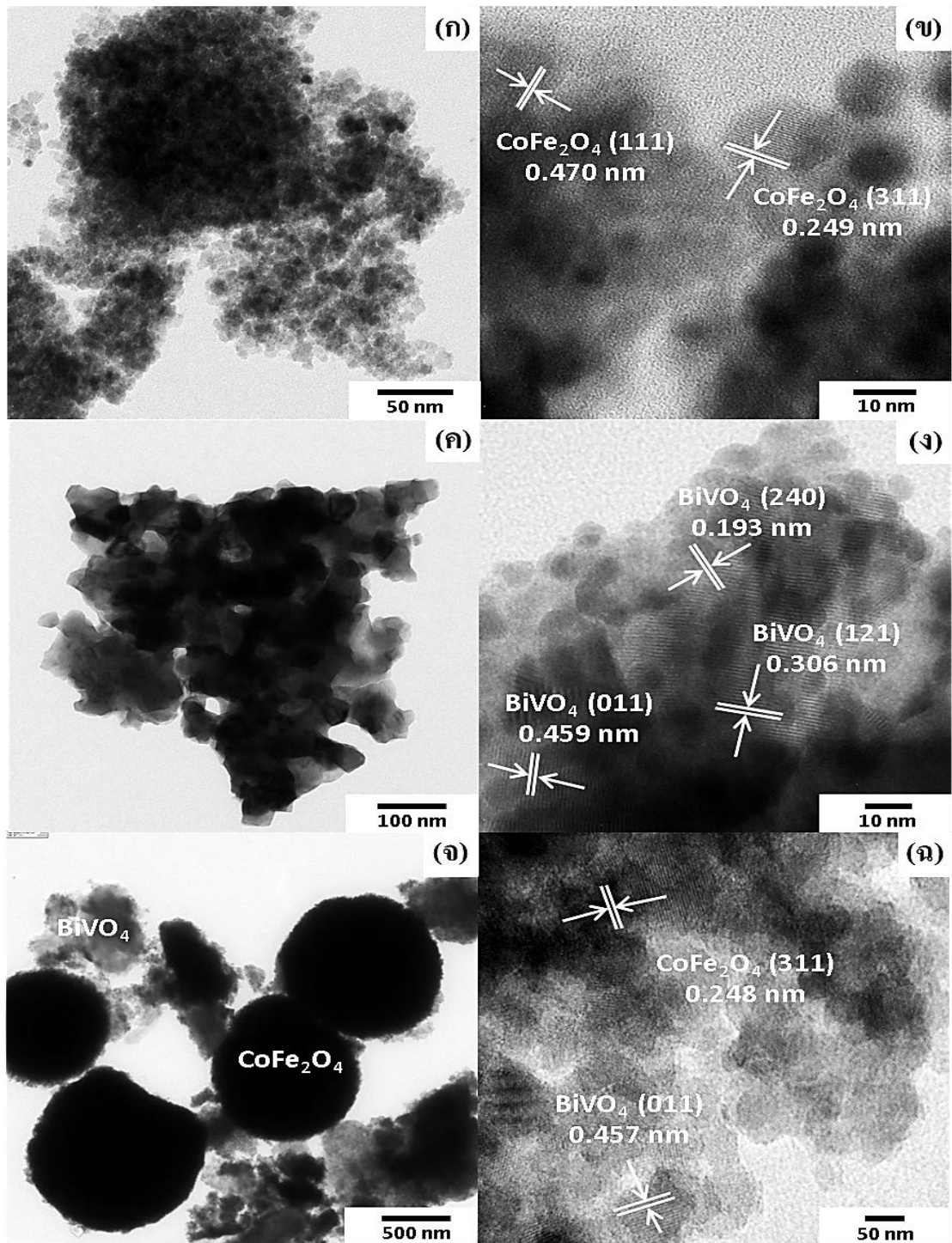
ภาพที่ 5.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) อนุภาคโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ (ข) อนุภาคบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (ค) วัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$ (ง) สเปกตรัมการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ มีลักษณะรูปร่างคล้ายทรงกลมค่อนข้างเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 5-15 นาโนเมตร รั้วของระนาบแลตทิซเท่ากับ 2.49 นาโนเมตร และ 4.70 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของคิวบิกสปินเนลระนาบ (111) และ (311)

ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.3ก-ข ส่วนบิสมัธวานาเคตบิสูทรี มีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและจับตัวกันเป็นก้อน โดยมีขนาดประมาณ 200-500 นาโนเมตร รีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.193, 0.306 และ 0.459 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของโมนอกลิติก ระนาบ (240), (121) และ (011) ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.3ค-ง และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเคต มีลักษณะรูปร่างที่เกิดจาก โคบอลต์เฟอร์ไรต์แบบทรงกลมและบิสมัธวานาเคตไปเกาะบนพื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ พบว่ารีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.248 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของคิวบิกสปีเนลระนาบ (311) และระยะห่างของรีวของระนาบแลตทิซเท่ากับ 0.457 นาโนเมตร ตรงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl) จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของโมนอกลิติก ระนาบ (011) แสดงดังภาพที่ 5.3จ-ฉ



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



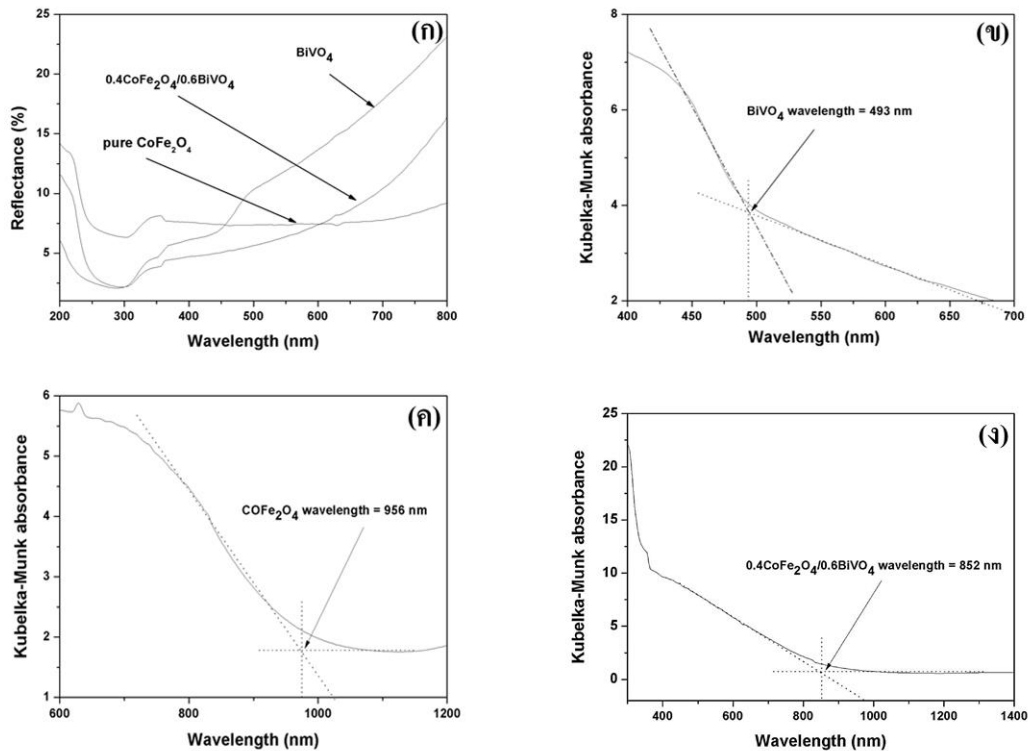
ภาพที่ 5.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก-ข) อนุภาคและรี้วของระนาบแลตทิซ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ (ค-ง) อนุภาคและรี้วของระนาบแลตทิซบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ (จ-ฉ) อนุภาคและรี้วของระนาบแลตทิซวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$

5.4 ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนโดยเทคนิคยูวีวิสตีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโกปีโตเมตริก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสตีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโกปีโตเมตริก ของอนุภาค บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 แสดงดังภาพที่ 5.4ข-ง โดยค่าของสเปกตรัมของการ ดูดกลืนสามารถหาได้จากการวัดการสะท้อนกับ Kubellka-Munk ดังสมการ 4.1

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวีวิสตีฟฟิวส์รีเฟรคแทนสเปกโทรสโกปีโตเมตริก ของ บิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 พบว่าร้อยละการสะท้อนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 5.4ก ค่าการดูดกลืนแสงของ บิสมัทวานาเดตบริสุทธีเท่ากับ 493 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 5.4ข โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี มีค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 956 นาโนเมตร แสดงดัง ภาพที่ 5.4ค และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 มี ค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับ 852 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 5.4ง

ค่าแถบช่องว่างพลังงานของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี บิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต สามารถหาจากความสัมพันธ์กับความยาวคลื่นแสง ดังสมการ 4.2 จากการคำนวณ หาค่าแถบช่องว่างพลังงานของบิสมัทวานาเดตบริสุทธี โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธี และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 พบว่า บิสมัทวานาเดตบริสุทธี มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.51 อิเล็กตรอน โวลต์ โคบอลต์เฟอร์ไรต์ บริสุทธี มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 1.29 อิเล็กตรอน โวลต์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.4:0.6 มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 1.45 อิเล็กตรอน โวลต์ จะเห็นได้ว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัทวานาเดต มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิล ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญ โดยคาดว่าจะทำให้ ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงภายใต้แสงวิสิเบิล มีประสิทธิภาพมากขึ้น

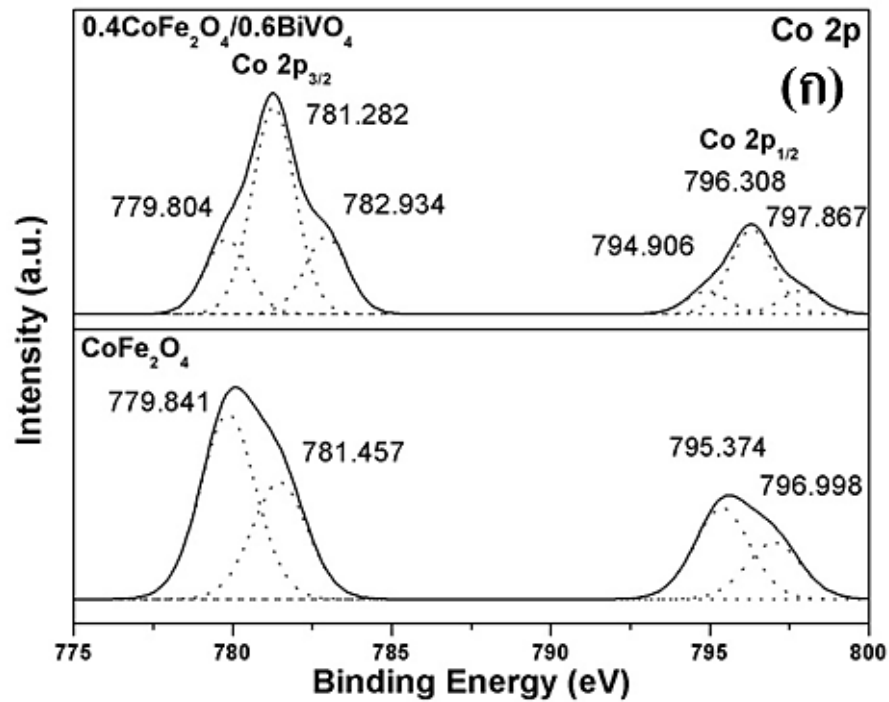


ภาพที่ 5.4 (ก) ร้อยละการสะท้อนของแสง (ข) การดูดกลืนแสงของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ (ค) การดูดกลืนแสงของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ (ง) การดูดกลืนแสงของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วน โดย โมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$

5.5 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ เลขออกซิเดชันด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

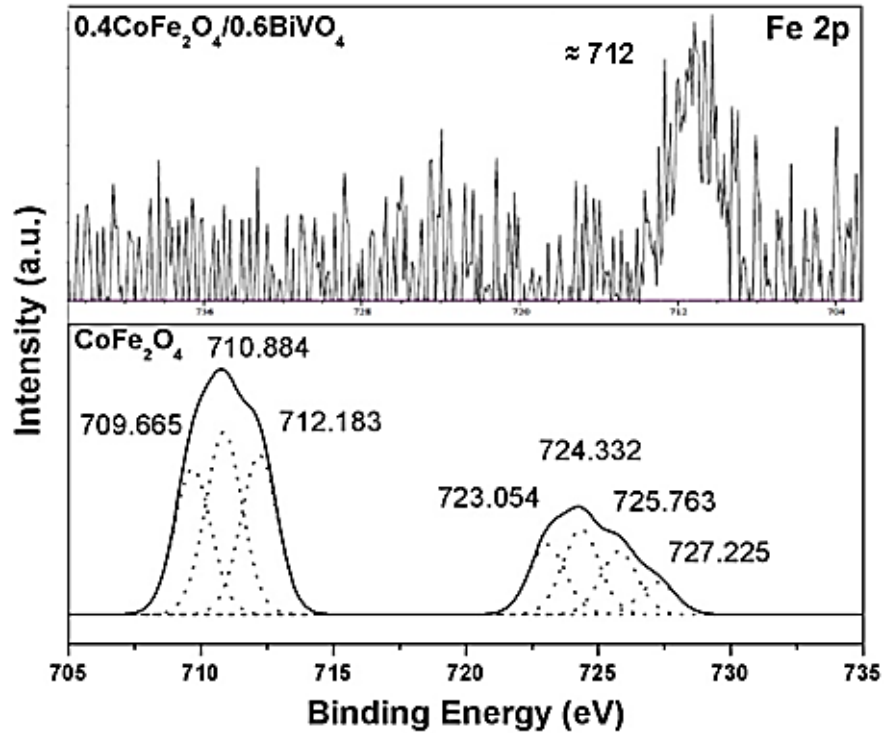
ธาตุโคบอลต์ เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุโคบอลต์ พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 779 และ 794 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ได้คือ $2+$ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 781 และ 797 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของโคบอลต์ได้คือ $2+$ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงสี่หน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 782 และ 797 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ $2p_{3/2}$ และ $2p_{1/2}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชัน

ของโคบอลต์ได้คือ 3+ โดยอะตอมของโคบอลต์แทรกอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ แสดงดังภาพที่ 5.5



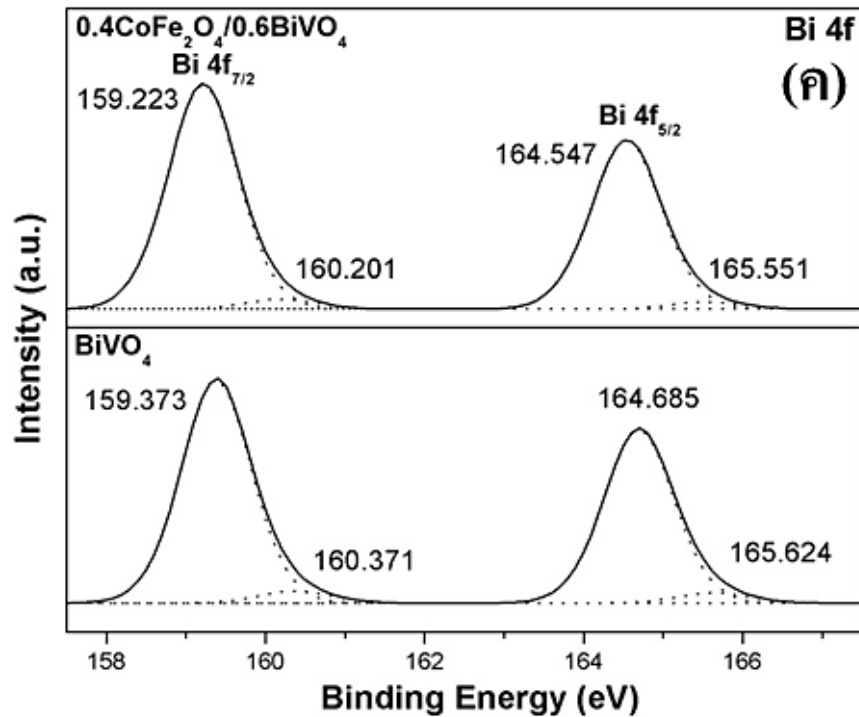
ภาพที่ 5.5 สเปกตรัมของธาตุโคบอลต์ ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาแคตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

ธาตุเหล็ก เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาแคต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของธาตุเหล็กพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 709 และ 724 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ 2p_{3/2} และ 2p_{1/2} ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 2+ โดยอาจเกิดสารประกอบแมกนีไซต์ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 710 และ 724 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ 2p_{3/2} และ 2p_{1/2} ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 3+ โดยอะตอมของเหล็กแทรกอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 712 และ 725 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ 2p_{3/2} และ 2p_{1/2} ตามลำดับ สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของเหล็กได้คือ 3+ โดยเหล็กอาจเกิดสารประกอบแมกนีไทต์หรืออาจเกิดสารประกอบ FeO ผสมกับแมกนีไซต์ แสดงดังภาพที่ 5.6



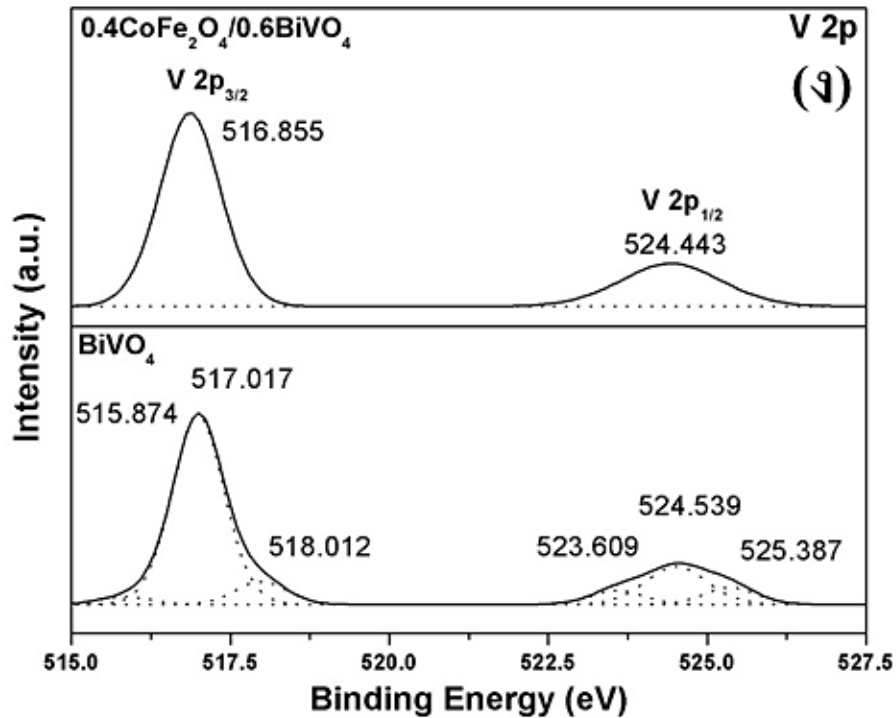
ภาพที่ 5.6 สเปกตรัมของธาตุเหล็ก ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

ธาตุบิสมัธ เป็นองค์ประกอบในบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของธาตุบิสมัธพบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 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 แสดงดังภาพที่ 5.7



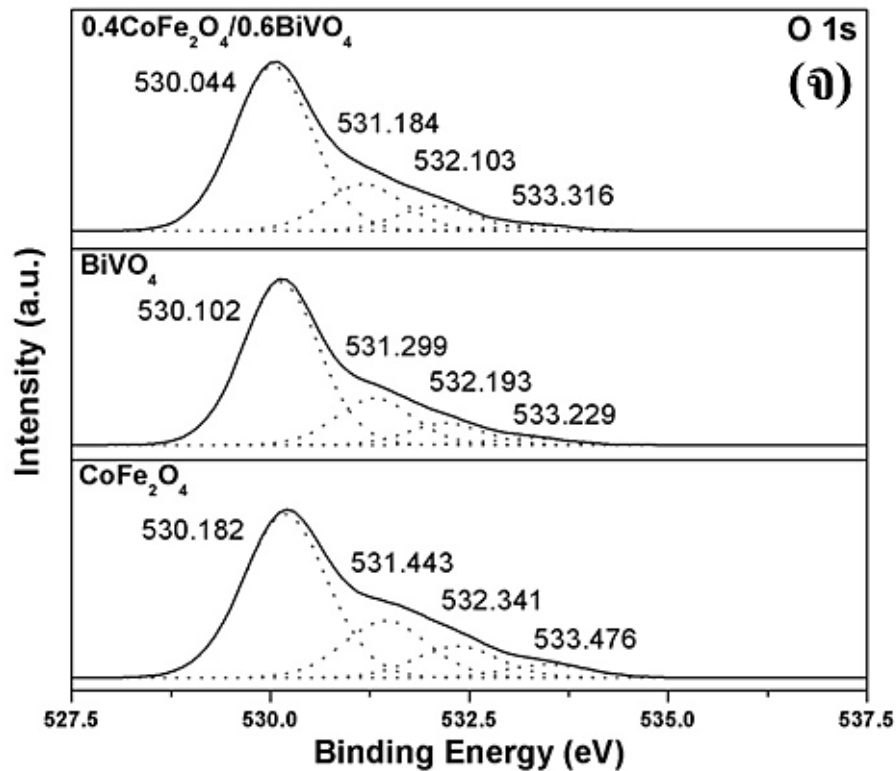
ภาพที่ 5.7 สเปกตรัมของธาตุบิสมัท ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของบิสมัทวานาเดต บริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.4:0.6

ธาตวนาเดียม เป็นองค์ประกอบในบิสมัทวานาเดตบริสุทธีและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต 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 524 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 แสดงดังภาพที่ 5.8



ภาพที่ 5.8 สเปกตรัมของธาตุวานาเดียม ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของบิสมัธวานาเดคบริสุทธิและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดคที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

ธาตุออกซิเจน เป็นองค์ประกอบในโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ บิสมัธวานาเดคบริสุทธิและวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดค จากสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของธาตุออกซิเจน พบว่าที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 530 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงออกซิเจนเกิดพันธะกับโลหะแลตทิซของโลหะออกไซด์ (O_{latt}) ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 531 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงการดูดซับของออกซิเจนอะตอม ($O_{(ads)}$) เช่น O^- , O_2^{2-} และ O_2^- ที่อยู่บนพื้นผิวเหล็ก หลังจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในไอน้ำ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 532 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- บ่งบอกถึงการเกิดการดูดซับของหมู่ไฮดรอกซิล ($OH_{(ads)}$) ที่อยู่บนพื้นผิวของสารตัวอย่าง และที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 533 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งตรงกับระดับพลังงานที่ O 1s สามารถอธิบายเลขออกซิเดชันของออกซิเจนได้คือ 2- โดยบ่งบอกถึงการดูดซับของน้ำ ($H_2O_{(ads)}$) แสดงดังภาพที่ 5.9



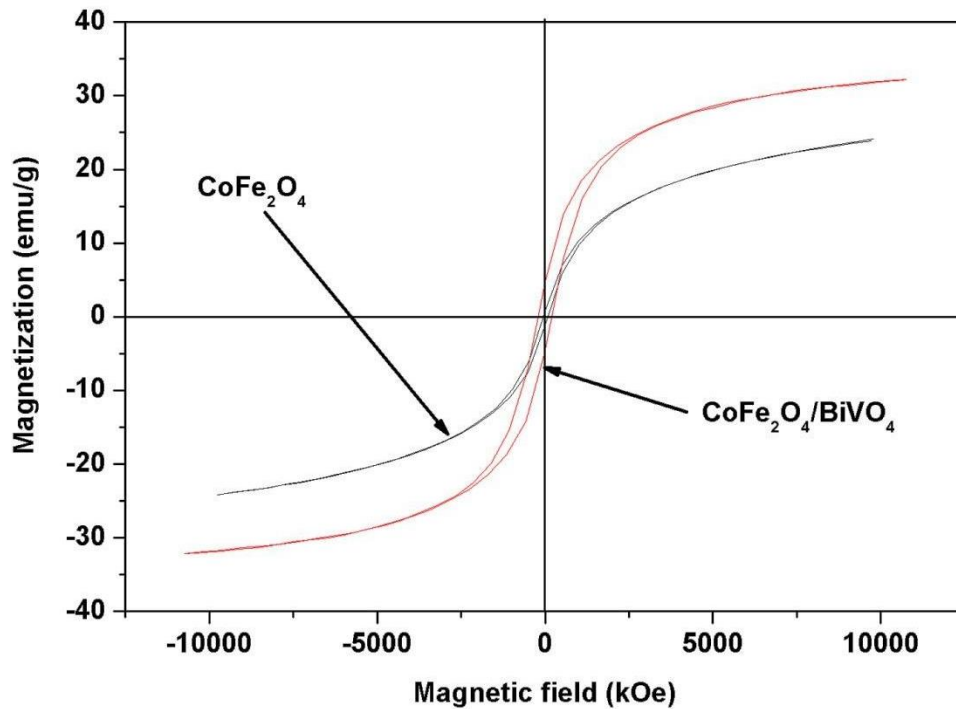
ภาพที่ 5.9 สเปกตรัมของธาตุออกซิเจน ระหว่างพลังงานยึดเหนี่ยวและความเข้มของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.4:0.6

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดพันธะที่แข็งแรงระหว่างโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตในวัสดุผสม ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดวัสดุผสมในวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต

5.6 ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กโดยเทคนิคเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กแบบตัวอย่างสั้น

จากกราฟวงวนฮีสเทอรีซิสแม่เหล็ก แสดงดังภาพที่ 5.10 มีลักษณะเป็นแม่เหล็กแบบอ่อน โดยมีค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน โดยโมล 0.4:0.6 เท่ากับ 24.16, 32.18 อีเล็กโตแมกเนติกต่อกรัม ตามลำดับ และมีค่าสภาพลบข้างทางแม่เหล็ก เท่ากับ 71.74, 199.79 กิโลเอสเตด ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างกันของกราฟวงวนฮีสเทอรีซิสแม่เหล็กของสาร อาจเกิดได้หลายสาเหตุเช่น ขนาด ความเป็นผลึก ปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต และการเรียงตัวของอนุภาค

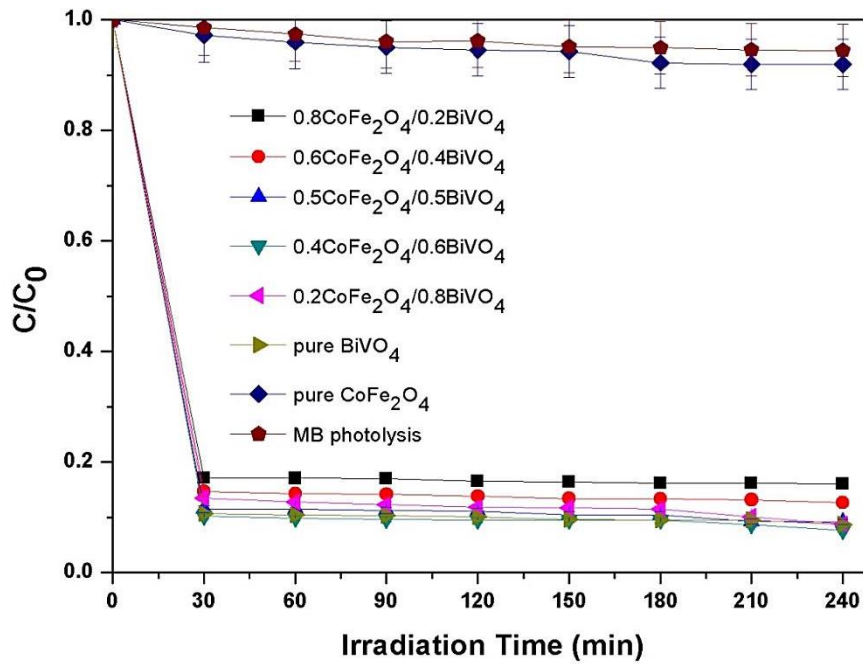
โดยพฤติกรรมทางแม่เหล็กของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่มากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ ทำให้สามารถคัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ง่ายกว่าเมื่อได้รับสนามแม่เหล็กจากภายนอก



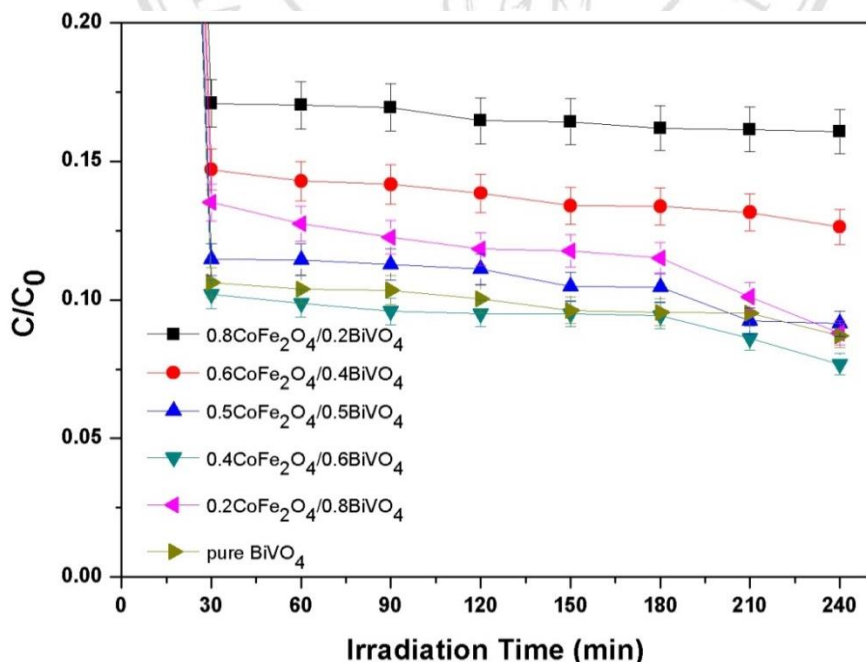
ภาพที่ 5.10 วงวนฮิสเทอรีซิสของ โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

5.7 ผลการวิเคราะห์ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

จากการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสี่ข้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 8.09 ± 0.03 และ 91.29 ± 0.30 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 83.92 ± 0.29 , 87.37 ± 0.30 , 90.87 ± 0.29 , 92.32 ± 0.28 และ 91.19 ± 0.27 ตามลำดับ พบว่าวัสดุเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วน 0.4:0.6 โดยโมล มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลได้มากที่สุด แสดงดังภาพที่ 5.11 และในช่วงค่า C/C_0 เท่ากับ 0 – 0.2 แสดงดังภาพที่ 5.12

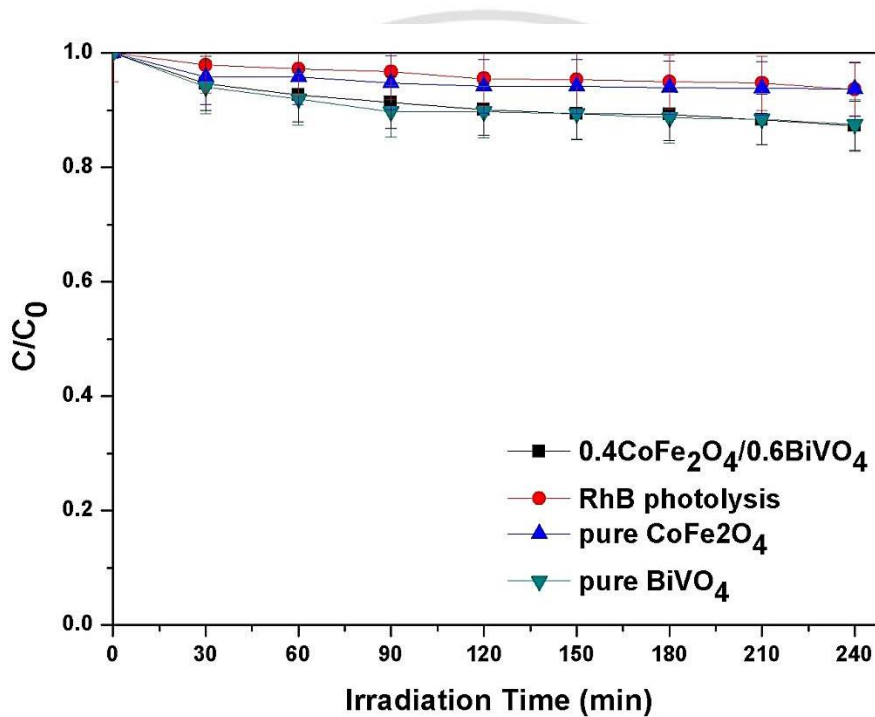


ภาพที่ 5.11 ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (C/C_0) ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาทีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัทนาเดตบริสุทซ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ



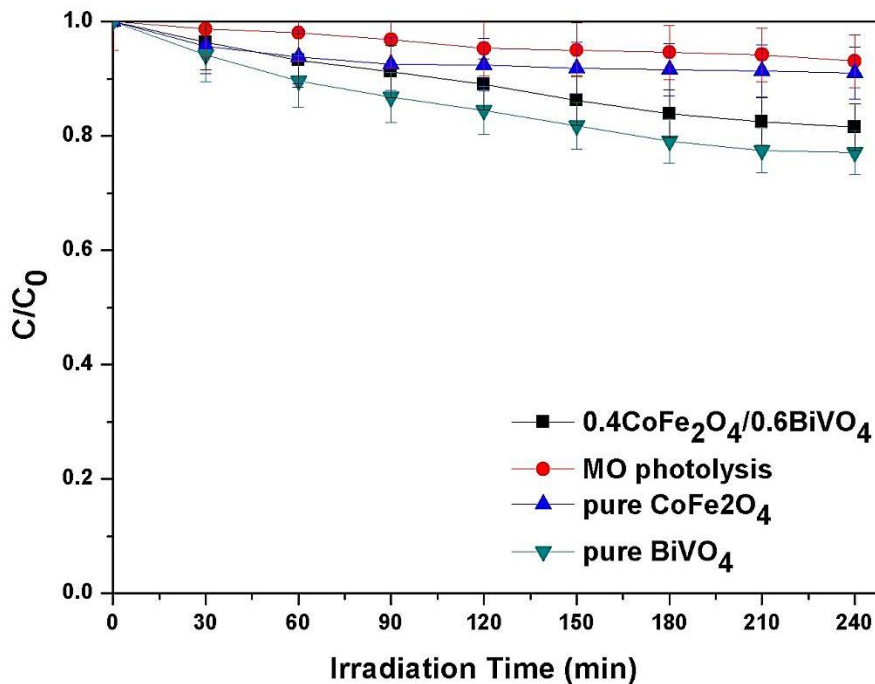
ภาพที่ 5.12 ความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (C/C_0) ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาทีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทนาเดตบริสุทซ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ที่ช่วงค่า C/C_0 เท่ากับ 0 – 0.2

นอกจากนั้นการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีย้อมเมทิลออเรนจ์และโรดามีนบี ที่ความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิลิเบิล จากการทดลอง พบว่าโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 สามารถย่อยสลายโรดามีนบีได้ร้อยละ 6.35 ± 0.02 , 12.51 ± 0.04 และ 12.78 ± 0.04 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.13 และสามารถย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้ร้อยละ 8.97 ± 0.03 , 22.89 ± 0.07 และ 18.47 ± 0.06 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 5.14



ภาพที่ 5.13 กราฟแสดงการย่อยสลายโรดามีนบี ภายใต้แสงวิลิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

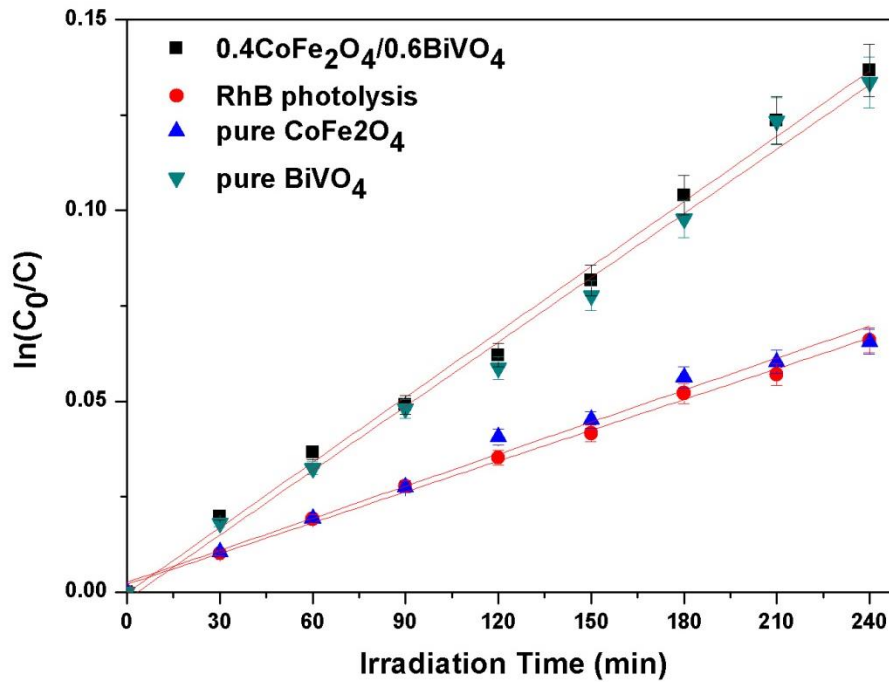
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



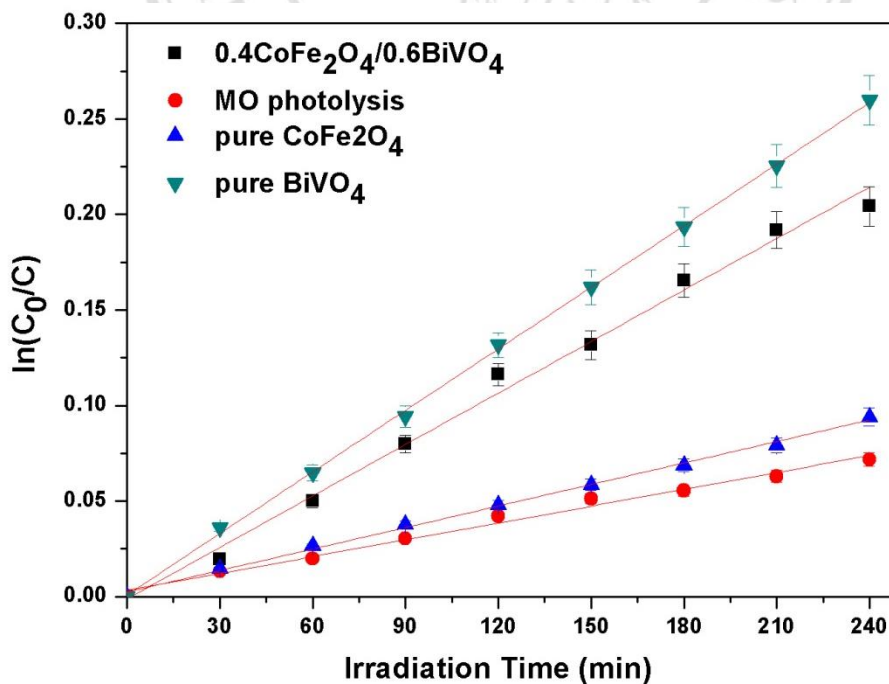
ภาพที่ 5.14 กราฟแสดงการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

จากการตรวจสอบจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา ที่อัตราการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมโรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ ข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกฟิตกับรูปแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือนดังสมการ 4.2

พบว่าวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมโรดามีนบีได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ โดยถ้าพบค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง ดังจะเห็นได้จาก วัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 มีค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมากที่สุดเท่ากับ 0.0005 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 5.15 และพบว่าบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมเมทิลออเรนจ์ได้มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ และวัสดุผสมโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดตอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 โดยถ้าพบค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูง ดังจะเห็นได้จากบิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์ มีค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งมากที่สุดเท่ากับ 0.0011 ± 0.0001 นาที⁻¹ แสดงดังภาพที่ 5.16



ภาพที่ 5.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของโรดามีนบี ภายใต้แสงวิลิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6



ภาพที่ 5.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับ เวลา สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิลิเบิล เป็นเวลา 240 นาที โดยโคบอลต์เฟอร์ไรต์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6

ตารางที่ 5.2 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของโรดามีนบี ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที

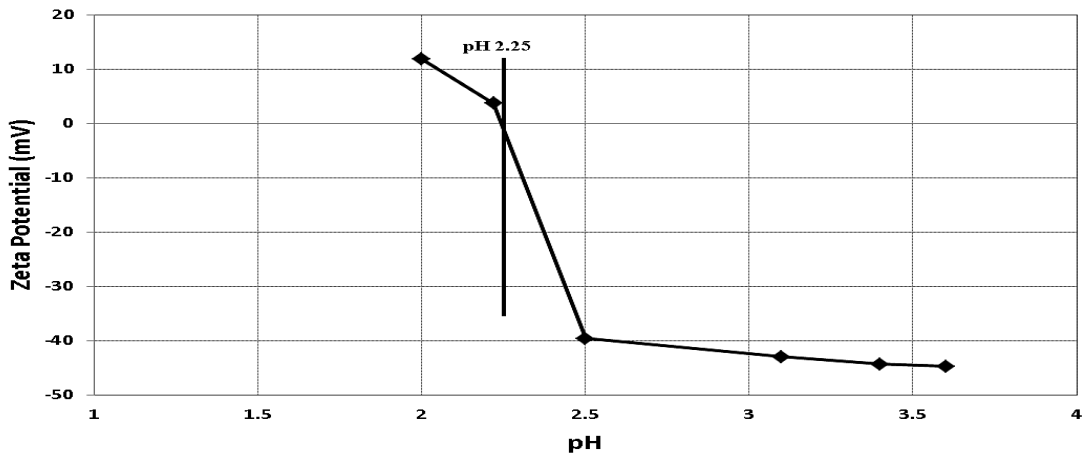
สารตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
RhB photolysis	0.9850	0.0002±0.0001
pure BiVO ₄	0.9908	0.0005±0.0001
pure CoFe ₂ O ₄	0.9832	0.0002±0.0001
0.4CoFe ₂ O ₄ /0.6BiVO ₄	0.9941	0.0005±0.0001

ตารางที่ 5.3 สัมประสิทธิ์การกำหนดและค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งของโคบอลต์เฟอร์ไรด์บริสุทธิ์ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 สำหรับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลออเรนจ์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นเวลา 240 นาที

สารตัวอย่าง	สัมประสิทธิ์การกำหนด	ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง
MO photolysis	0.9875	0.0002±0.0001
pure BiVO ₄	0.9886	0.0011±0.0001
pure CoFe ₂ O ₄	0.9970	0.0003±0.0001
0.4CoFe ₂ O ₄ /0.6BiVO ₄	0.9852	0.0008±0.0001

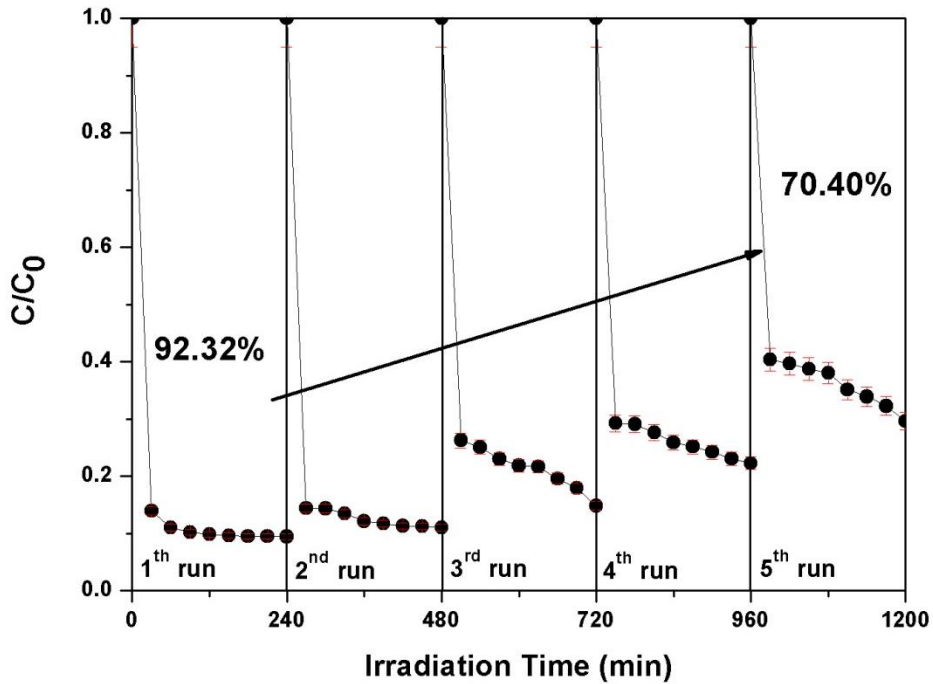
จากการทดสอบพบว่า วัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.4:0.6 มีความสามารถในการย่อยสลายเมทิลินบลู ได้มากกว่าโรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของเมทิลินบลู มีโครงสร้างที่ซับซ้อนน้อยกว่าโรดามีนบี ส่วนการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ได้น้อยกว่าเมทิลินบลู สามารถอธิบายได้จากค่า ประจุไฟฟ้าลัพท์เป็นศูนย์ (isoelectric point, IEP) ของโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดต ด้วยเทคนิค zeta potential ซึ่งพบว่าค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ของโคบอลต์เฟอร์ไรด์ คือที่พีเอชเท่ากับ 9.38 แสดงดังภาพที่ 4.17 และค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ของบิสมัธวานาเดต คือพีเอชเท่ากับ 2.25 แสดงดังภาพที่ 5.17 โดยค่า IEP หรือค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ที่ได้นั้นบ่งบอกถึงประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของโคบอลต์เฟอร์ไรด์และบิสมัธวานาเดตไม่มีประจุบนพื้นผิว จากการทดลองสามารถอธิบายผลของการดูดซับสีย้อมที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันนำไปสู่การเพิ่มความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง โดย จากการทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง ค่าพีเอชขณะทดสอบมีค่าเท่ากับ 5.5 ซึ่งเมทิลินบลูเป็นสีที่แสดงประจวบค ดังนั้นจึงสามารถดูดซับบนพื้นผิวของบิสมัธวานาเดต ที่มีประจุบนพื้นผิวเป็นลบมากกว่า

โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ส่งผลให้บิสมัทวานาเดตนั้นมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ในการย่อยสลายสีข้อมเมทิลีนบลูได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ในทางตรงกันข้ามสีข้อมเมทิลีนบลูที่แสดงประจุลบ (anionic dye) ไม่ดูดติดผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบิสมัทวานาเดต จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงลดลง



ภาพที่ 5.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่าศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์บนพื้นผิวของอนุภาคบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์

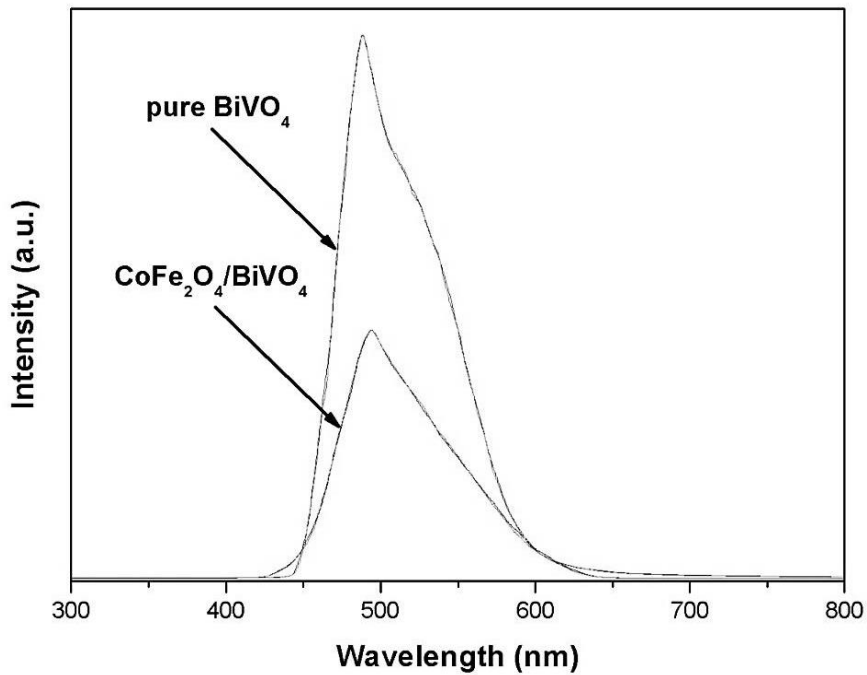
การทดสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดสีข้อมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.2×10^{-4} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิลที่โดยใช้วัสดุเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วน 0.4:0.6 โดยโมลในการย่อยสลาย เมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นจำนวน 5 รอบ โดยจะวัดประสิทธิภาพทุกๆ 240 นาที โดยใช้แม่เหล็กภายนอกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำมาใช้ใหม่ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงในช่วงพีคหลักของ เมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตรลดลงอย่างรวดเร็วโดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูในรอบแรกได้มากถึงร้อยละ 92.32 ± 0.28 และเมื่อถึงรอบที่ 5 พบว่าประสิทธิภาพลดลงเหลือที่ร้อยละ 70.40 ± 0.22 คาดว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ลดลงเนื่องจาก ตำแหน่งที่ว่างในการทำปฏิกิริยาลดลง ในโครงสร้างของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลู แสดงดังภาพที่ 5.18



ภาพที่ 5.18 ความสามารถการนำกลับมาใช้ใหม่ของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และบิสมัทวานาเดต ที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 จำนวน 5 รอบ

5.8 การวัดสเปกตรัมการเรืองแสงโดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี ของบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6 พบว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์มีความเข้มแสงสูงกว่าวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ $0.4\text{CoFe}_2\text{O}_4:0.6\text{BiVO}_4$ แสดงดังภาพที่ 5.19 เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น โดยมีการดูดกลืนโฟตอนและคายโฟตอนออกมา เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่กลับมายังสถานะพื้น จะมีการคายพลังงานออกมาในรูปแบบของแสงที่มีความเข้มสูง ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่มายังสถานะพื้นและรวมตัวกับโฮลได้เร็วจะทำให้เกิดการคายโฟตอนในรูปของการเรืองแสงได้มาก ความเข้มการเรืองแสงก็จะมากตามด้วย จากปรากฏการณ์ดังกล่าว ทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาคายแสงที่มีค่าลดลงจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ส่วนวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทวานาเดต พบว่ามีความเข้มแสงต่ำกว่าบิสมัทวานาเดตบริสุทธิ์ ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่กลับมายังสถานะพื้นจะรวมตัวกับโฮลได้ช้ากว่า มีการเรืองแสงที่น้อยกว่า ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาคายแสงเกิดได้มากกว่า เนื่องจากคู่อิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันได้ช้า กระบวนการเร่งปฏิกิริยาคายแสงเกิดได้มากกว่านั่นเอง

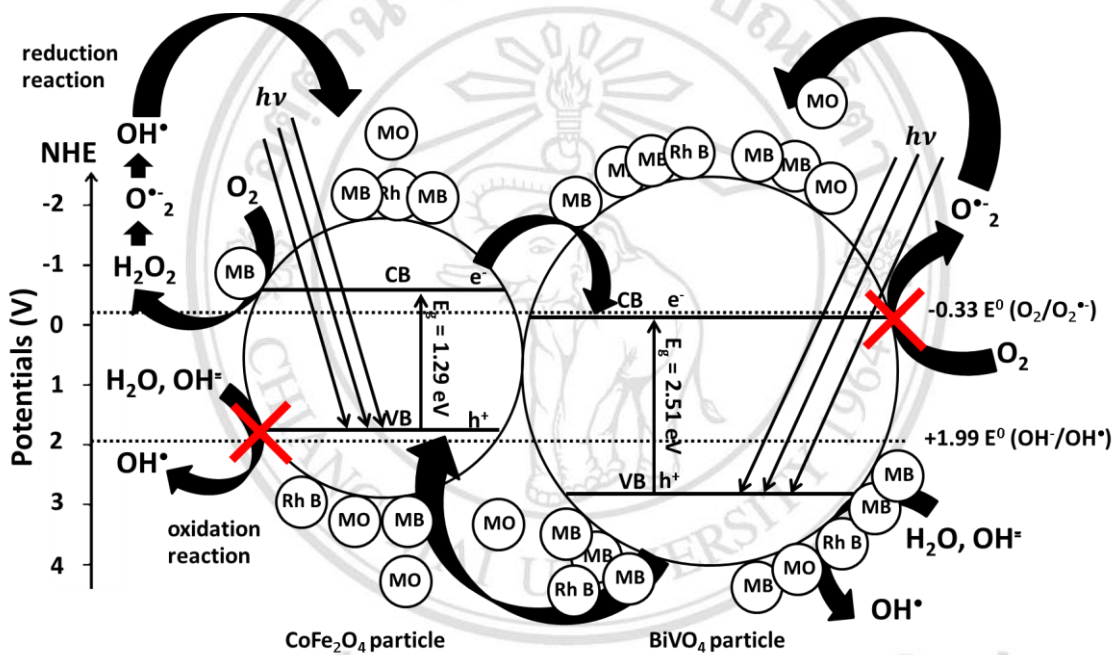


ภาพที่ 5.19 การเปล่งแสงของ บิสมัธวานาเดตบริสุทธิ์และวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ และบิสมัธวานาเดตที่อัตราส่วนโดยโมล 0.4:0.6

5.9 กลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัธวานาเดต เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

กลไกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัธวานาเดต แสดงดังภาพที่ 5.20 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์และ บิสมัธวานาเดตถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันของโคบอลต์เฟอร์ไรต์และโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลทำปฏิกิริยากับน้ำหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\bullet) ในขณะที่อิเล็กตรอนที่แถบคอนดักชันของโคบอลต์เฟอร์ไรต์สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันของบิสมัธวานาเดตได้เนื่องจากแถบพลังงานของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ มีค่าสูงกว่าจึงทำให้ง่ายต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน แต่จะไม่เกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แถบคอนดักชันของบิสมัธวานาเดตและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่แถบเวเลนซ์ของโคบอลต์เฟอร์ไรต์ เนื่องจากค่าพลังงานแถบคอนดักชันของบิสมัธวานาเดตมีค่าสูงกว่าค่าพลังงาน 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 ซึ่งเป็นตัวออกซิเดชันในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ ดังนั้น O_2 ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุผสมนาโนโคบอลต์เฟอร์ไรต์

และบิสมัทนาเดจะไม่ลดลง จึงไม่สามารถเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\bullet-}$) ที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อและเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังนั้นที่แถบการนำจึงไม่เกิดอนุมูลอิสระที่สามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ แต่อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดการถ่ายโอนไปยังวัสดุแต่ละชนิด ทำให้มีการแยกกันของอิเล็กตรอนและโฮล และ เกิดการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ยากขึ้น ซึ่งทำให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้น และทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์และบิสมัทนาเด เกิดได้มากกว่าพลังงานแถบคอนดักชันสามารถหาได้จากสมการ Mulliken (mulliken electronegativity theory) ดังสมการ 4.3 และพลังงานแถบเวเลนซ์สามารถหาได้จากสมการ 4.4



ภาพที่ 5.20 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุผสมนาโน โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และบิสมัทนาเด เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

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

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

$$E_{VB} = 1.29 + 0.67$$

$$E_{VB} = 1.95 \text{ อิเล็กตรอนโวลต์}$$

พลังงานแถบคอนดักชันและพลังงานแถบเวเลนซ์ของบิสมัทวานาเดตสามารถหาได้จาก

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

แทนค่า $\chi = 6.04$ อิเล็กตรอนโวลต์, $E^C = 4.5$ อิเล็กตรอนโวลต์ และ $E_g = 2.51$ อิเล็กตรอนโวลต์

$$E_{CB} = 0.29 \text{ อิเล็กตรอนโวลต์}$$

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

แทนค่า $E_g = 2.51$ อิเล็กตรอนโวลต์ และ $E_{CB} = 0.29$ อิเล็กตรอนโวลต์

$$E_{VB} = 2.80 \text{ อิเล็กตรอนโวลต์}$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved