

บทที่ 1

บทนำ

วัสดุกึ่งตัวนำอนินทรีย์ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น งานด้านเซลล์แสงอาทิตย์ (Photovoltaic Cell) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง (Optoelectronic Devices) อุปกรณ์ตรวจจับ (Sensor) และวัสดุขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ (Electrode Material for Batteries) เนื่องจากมีคุณสมบัติทางแสง (Optical Properties) คุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties) และคุณสมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetic Properties) ที่หลากหลาย [1–3] นอกจากนี้ ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ ซึ่งถือเป็นอีกวิธีในการแก้ไขปัญหามลพิษทางน้ำได้เช่นกัน การประยุกต์ใช้ในกรณีนี้ ต้องอาศัยการกระตุ้นวัสดุกึ่งตัวนำด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงาน (Band Gap) ของวัสดุ เพื่อให้เกิดอิเล็กตรอน (Electron, e^-) และโฮล (Hole, h^+) ขึ้น วัสดุกึ่งตัวนำที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แต่เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (3.2 eV) จึงมีข้อจำกัดในการตอบสนองต่อแสงวิสิเบิลซึ่งมีปริมาณมากถึง 43% ของแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบและสามารถตอบสนองต่อการถูกกระตุ้นด้วยแสงวิสิเบิลจึงได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นในปัจจุบัน [4–5]

บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์ (Bismuth Oxyiodide, BiOI) เป็นสารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-type Semiconductor) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tratragonal Structure) เป็นวัสดุที่เป็นโครงสร้างแบบชั้น (Layer Structure) โดยเกิดจากชั้นของ $[Bi_2O_2]^{2+}$ แทรกด้วยชั้นคู่ของอะตอมไอโอดีน ($2I^-$) และแต่ละชั้นเชื่อมกันด้วยแรง van der Waals ผ่านอะตอมไอโอดีน ทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโน 2 มิติที่มีรูปร่างแบบแผ่น (Nanosheets) อีกทั้ง BiOI มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 1.7–1.8 eV ทำให้สามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงกว้างทั้งแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิล [6–8] ทำให้มีศักยภาพในการประยุกต์ใช้งานทางด้านแสงต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้วิสิเบิล (Visible-Light-Driven- Photocatalyst) การแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photoelectrochemical Water Splitting) และเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cell) [9–11] แม้ว่า BiOI จะตอบสนองต่อแสงวิสิเบิลได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม ผลงานวิจัยหลายชิ้นบ่งชี้ว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยายังไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากมี

อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ (e^-h^+ Recombination Rate) สูง ทำให้การใช้งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีขีดจำกัด [12–13]

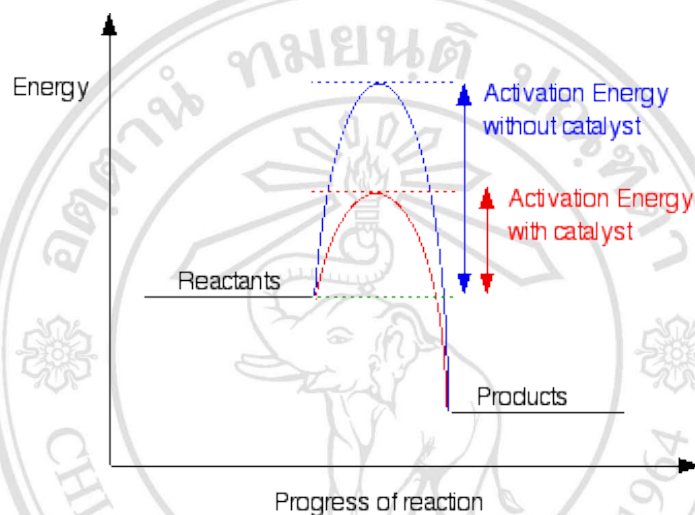
จากปัญหาดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ BiOI ให้ดีขึ้นโดยพยายามลดอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ วิธีที่เลือกใช้คือการสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์จากการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิต (Composite) ซึ่งมีรายงานอย่างแพร่หลายว่าสามารถลดอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ ได้ โดยวัสดุกึ่งตัวนำที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุคอมโพสิตนั้นต้องมีระดับพลังงานแถบเวเลนซ์ (Valence Band Energy Level) และระดับพลังงานแถบการนำ (Conduction Band Energy Level) ที่เหมาะสมต่อกันตามทฤษฎีรอยต่อวิวิธพันธ์ จึงจะทำให้เกิดการแยกกันของ e^- และ h^+ ได้ดี [14–17] จากการพิจารณาระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำของ BiOI พบว่า สารกึ่งตัวนำทินซัลไฟด์ (Tin Sulfide, SnS) มีระดับพลังงานที่เหมาะสมกับ BiOI จึงน่าจะทำให้เกิดวัสดุคอมโพสิตของ BiOI ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้น อีกทั้ง SnS ยังมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วงที่สามารถดูดกลืนแสงวิสิเบิลได้ จึงสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้เช่นกัน [18–19]

วัสดุที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยจะถูกทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยปฏิกิริยาการย่อยสลายของสารอินทรีย์ภายใต้แสงวิสิเบิล และทำการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ศึกษาลักษณะทางกายภาพโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) และเทคนิคการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Brunauer-Emmett-Teller Surface Area, BET) ศึกษาเลขออกซิเดชันของธาตุที่ปรากฏบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงโดยเทคนิคการวัดค่าการสะท้อนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV–vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV–vis DRS) และศึกษาประสิทธิภาพการรวมตัวใหม่ของ e^- และ h^+ โดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence, PL) และการวัดทางไฟฟ้าเคมีเชิงแสง (Photocurrent Measurement)

1.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis Process)

1.1.1 หลักการเร่งปฏิกิริยาทั่วไป [20]

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเติมเข้าไปในปฏิกิริยาเพื่อทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) ของปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์จำนวนมาก และทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของพลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี [21]

1.1.2 ความหมายของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [22]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หมายถึง การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารกึ่งตัวนำซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยอาศัยการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.1.3 องค์ประกอบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [23]

- 1) พลังงานแสงโฟตอน (Photon Energy, $h\nu$) ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาพลังงานแสงที่ให้อาจมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น สารกึ่งตัวนำที่สามารถดูดกลืนแสงได้
- 3) น้ำ ซึ่งในน้ำจะมีสารอินทรีย์ต่างๆ ที่ต้องการย่อยสลาย และน้ำถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
- 4) ออกซิเจนหรือตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่นๆ

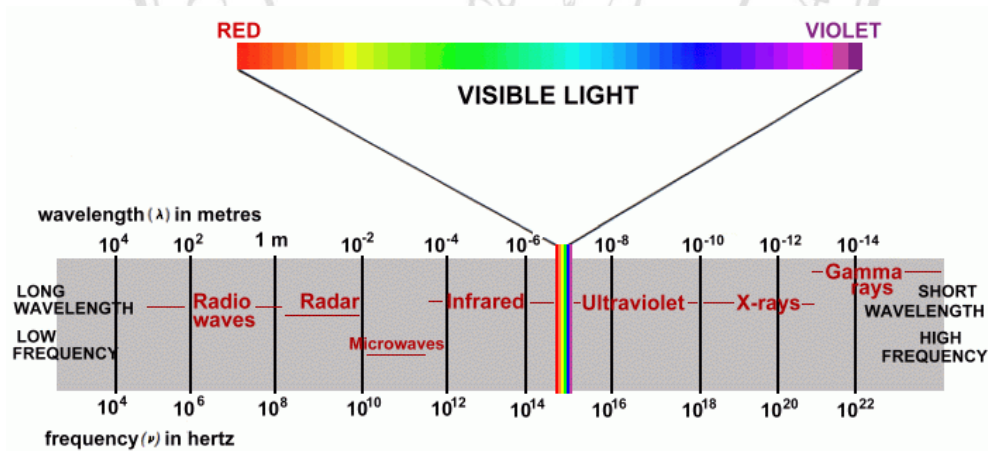
1.1.4 พลังงานแสง

พลังงานแสงในรูปของโฟตอน ซึ่งถูกใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ต้องมีค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น หรือช่องว่างแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะสามารถเกิดปฏิกิริยากระตุ้นได้ ซึ่งค่าพลังงานสามารถหาได้จากสมการ 1.1-1.2

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$E = hc/\lambda \quad (1.2)$$

เมื่อ	E	คือ	พลังงานควอนตัม, จูล
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ เท่ากับ 6.625×10^{-34} จูล.วินาที
	ν	คือ	ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิรตซ์ หรือ วินาที ⁻¹
	λ	คือ	ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร
	C	คือ	ความเร็วของคลื่นแสง เท่ากับ 2.997×10^8 , เมตร/วินาที



รูปที่ 1.2 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [24]

รูปที่ 1.2 แสดงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า พบว่าช่วงแสงอาทิตย์จากธรรมชาติที่ส่องลงมายังพื้นโลกมีช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่แสงยูวี (200–400 nm) จนถึงแสงวิสิเบิล (400–700 nm) โดยแสงอาทิตย์ที่ส่องลงมาจะมีปริมาณแสงยูวีประมาณ 5% ซึ่งน้อยกว่าแสงวิสิเบิลที่มีปริมาณมากถึง 43% ทำให้หลายงานวิจัยมุ่งเน้นในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดี เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา [25]

1.1.5 ชนิดของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

1) การเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่นการย่อยสลาย 2, 4 dinitrotoluene โดยใช้ UV/H₂O₂

2) การเร่งปฏิกิริยาแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂

1.1.6 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส

- 1) โลหะตัวนำ (Transition Metal) เช่น นิกเกิล ทองแดง โครเมียม
- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ และสังกะสีออกไซด์

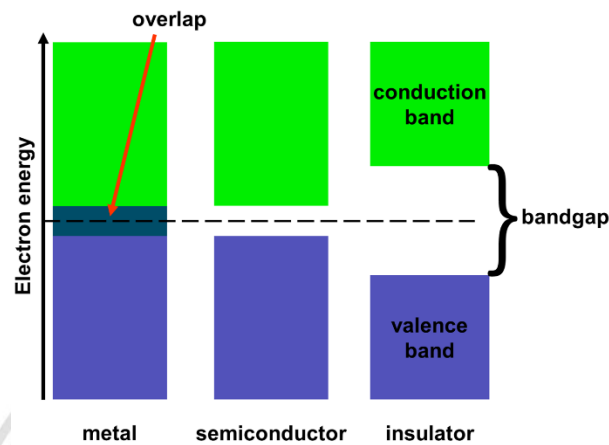
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการกระตุ้นด้วยพลังงานแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นสารประเภทสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ซึ่งทั้งสองแถบจะแยกออกจากกันทำให้เกิดช่องว่างแถบพลังงานระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ในขณะที่สารกลุ่มโลหะทรานซิชันหรือโลหะตัวนำจะประกอบด้วยแถบเวเลนซ์และแถบการนำซึ่งอยู่ติดกัน ดังนั้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสงโฟตอน อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนย้ายไปแถบการนำ และในแถบเวเลนซ์จะเกิดโฮลซึ่งมีประจุบวกเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole Pair) เนื่องจากโลหะตัวนำไม่มีช่องว่างแถบพลังงานจึงมีโอกาสเกิดการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ง่ายกว่าในกรณีสารกึ่งตัวนำ ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นจึงนิยมใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.1.7 คุณสมบัติที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารกึ่งตัวนำ

- 1) ชนิดของสารกึ่งตัวนำ [26]

สารกึ่งตัวนำ หมายถึง สารที่มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างตัวนำ และฉนวน โดยสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกัน คือ (1) สารตัวนำ จะเกิดการซ้อนกันของแถบเวเลนซ์ และแถบการนำ ทำให้ไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน (2) สารกึ่งตัวนำ มีค่า

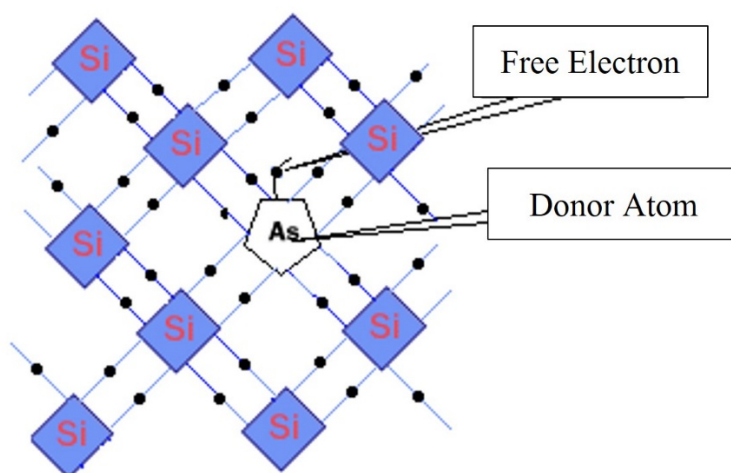
ช่องว่างแถบพลังงานแคบขนาดไม่เกิน 3 eV และ (3) ฉนวน มีค่าช่องว่างแถบพลังงานตั้งแต่ 3 eV ขึ้นไป ซึ่งมีค่ากว้างมากทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถข้ามไปยังแถบการนำได้ [27] ดังรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน [28]

เนื่องจากคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำคือมีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระอยู่น้อยจึงไม่สามารถให้กระแสไฟฟ้าไหลเป็นจำนวนมากได้ ดังนั้นการใช้สารกึ่งตัวนำอย่างเดียวจึงไม่สามารถทำประโยชน์ได้มากนัก จึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเจืออะตอมของธาตุอื่นลงไปในสารกึ่งตัวนำ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติที่ต้องการ เรียกสารกึ่งตัวนำนั้นว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ หรือสารกึ่งตัวนำแบบสารประกอบ สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

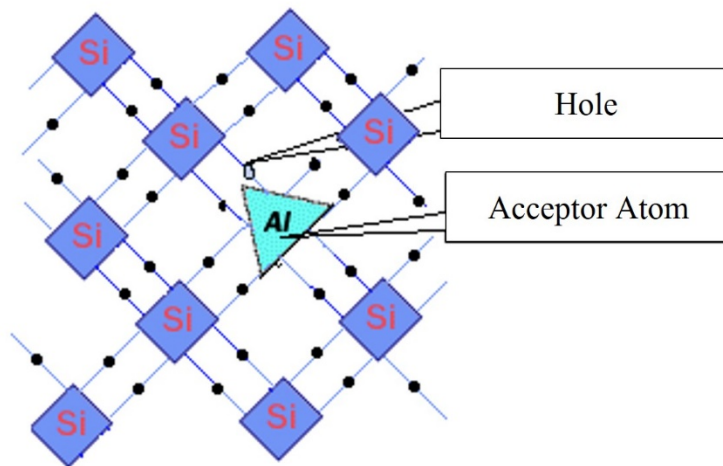
1.1) สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-type Semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมสองชนิดแล้วทำให้มีอิเล็กตรอนเกิน อิเล็กตรอนที่เกินมานี้สามารถเคลื่อนที่ได้ได้อย่างอิสระในก้อนผลึกนั้นๆ จึงยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลได้เช่นเดียวกับตัวนำทั่วไป



รูปที่ 1.4 สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น [26]

ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นแสดงดังรูปที่ 1.4 การเจือซิลิคอน (Si: Silicon) ด้วยอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวลงไป เช่น ฟอสฟอรัส (P: Phosphorus) หรือสารหนู (As: Arsenic) ซึ่งเป็นสารในตารางธาตุหมู่ที่ 5 ทำให้เหลือ 1 อิเล็กตรอนอิสระที่ไม่สามารถเกิดพันธะโควาเลนซ์กับอะตอมของซิลิคอนได้ อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ เมื่อได้รับพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก สารเจือที่ให้อิเล็กตรอนเกินมานี้ เรียกว่า donor atom ซึ่งจะทำให้สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

1.2) สารกึ่งตัวนำประเภทพี (P-Type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมสองชนิด เช่น ซิลิคอน มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว และอลูมิเนียม (Al: Aluminium) มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว ดังรูปที่ 1.5 เมื่อจับกันแล้วทำให้อิเล็กตรอนขาด 1 ตัวแล้วทำให้เกิดที่ว่างซึ่งเรียกว่า โฮล ในแขนร่วมของอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนในตำแหน่งข้างเคียงกับโฮลจะเคลื่อนที่ไปอยู่ในโฮลนั้นแทน ทำให้คล้ายกับการเคลื่อนที่ของโฮลได้จึงทำให้กระแสไฟฟ้าไหลได้



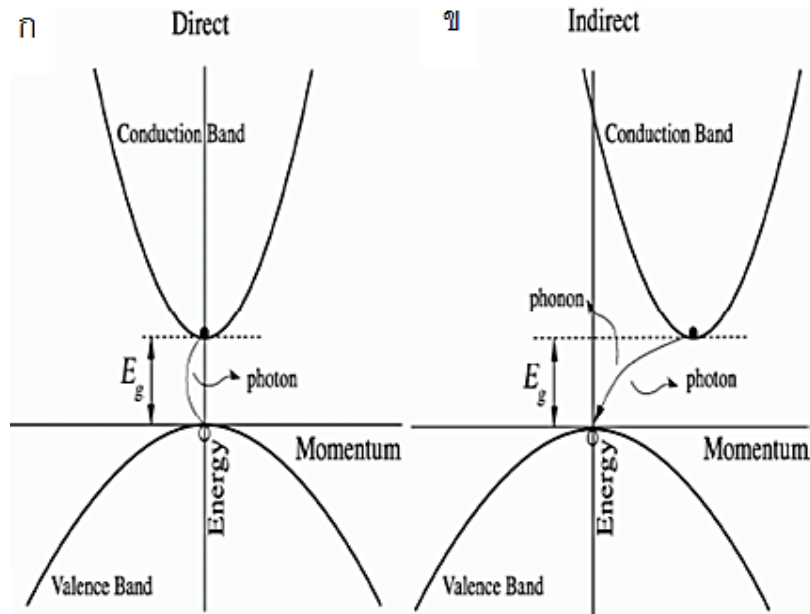
รูปที่ 1.5 สารกึ่งตัวนำประเภทพี [26]

2) ชนิดของช่องว่างแถบพลังงานในสารกึ่งตัวนำ [29]

คุณสมบัติเฉพาะทางด้านแสงของสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับช่องว่างแถบพลังงานซึ่งหมายถึง ความแตกต่างของพลังงานระหว่างแถบเวเลนซ์ และแถบการนำ โดยคำนวณจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำ ดังสมการ 1.3

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.3)$$

ในสารกึ่งตัวนำแบ่งชนิดของช่องว่างแถบพลังงานเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct Band Gap) ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำที่มีค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนเท่ากัน แสดงดังรูปที่ 1.6(ก) และ ช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม (Indirect Band Gap) ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบเวเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบการนำที่มีค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนต่างกันแสดงดังรูปที่ 1.6(ข)



รูปที่ 1.6 แผนภาพแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (ก) ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง และ(ข) ช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม [29]

1.1.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินในปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสีย [30–31]

กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินในน้ำสามารถอธิบายได้จากรูปที่ 1.7 ในขั้นตอนแรก พลังงานแสงโฟตอนจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ดังสมการ 1.4 และในแถบเวเลนซ์จะเกิดโฮลที่มีประจุบวก ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบเวเลนซ์และแถบการนำ ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นทำให้เกิดปรากฏการณ์คู่อิเล็กตรอนและโฮลกระจายตัวอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไป อิเล็กตรอนจากแถบการนำจะเคลื่อนที่ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron Acceptor) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ในสารละลาย ดังสมการ 1.5 ส่วนอีกด้านหนึ่งที่แถบเวเลนซ์จะมีโฮลซึ่งมีประจุบวกจะเคลื่อนที่ไปยังตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ในสารละลาย ดังสมการ 1.6



โดย h^+ มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidant)

e^- มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (Reductant)

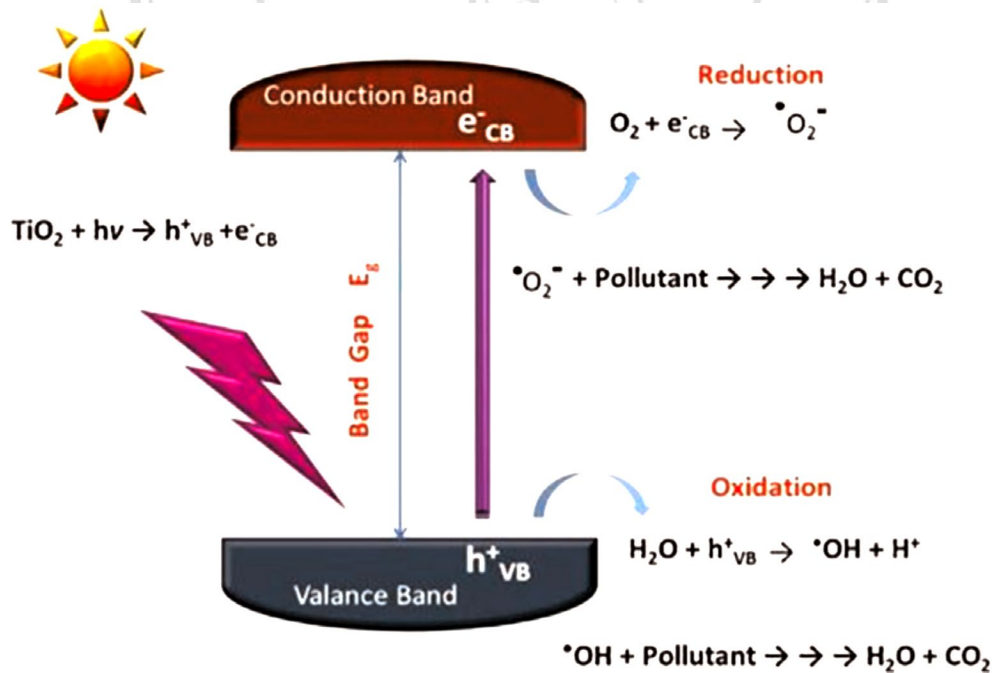
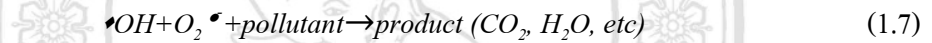
Oxidative reaction



Reductive reaction



สำหรับไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, $\bullet OH$) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide Radical, $O_2 \bullet^-$) ที่เกิดขึ้นจัดเป็นสารแอกทีฟสปีชีส์ (Active Species) ที่สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์และทำให้เกิดการย่อยสลายของสารอินทรีย์ได้



รูปที่ 1.7 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนสารกึ่งตัวนำ [32]

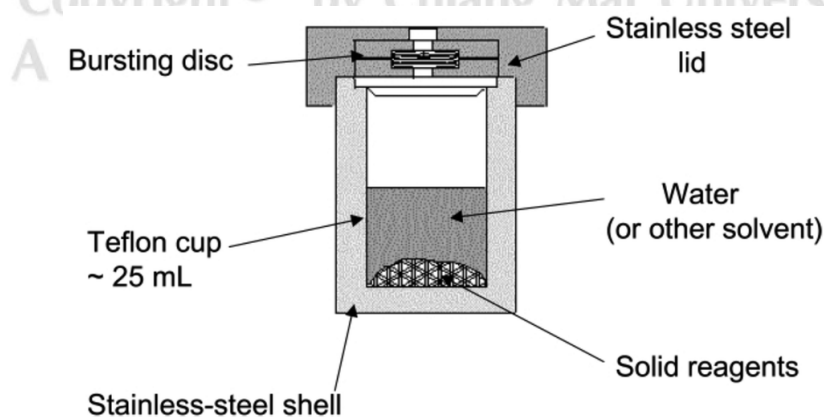
1.2 วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) [33]

วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายและสะดวก สามารถสังเคราะห์ภายใต้ อุณหภูมิและความดันปกติ นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่ไม่ซับซ้อน สามารถตกตะกอน และเกิดเป็นผลึกได้ง่าย โดยที่สภาวะสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด โมเลกุลหรือไอออนจะเกิดการรวมตัว กันเป็นนิวเคลียสผลึกและเกิดการเติบโตได้ตะกอนของผลึกที่ต้องการสังเคราะห์นั้นขึ้นใน สารละลาย วิธีการตกตะกอนจำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอุณหภูมิให้เหมาะสม เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อการเกิดผลึกวัฏภาค เชิงผลึก ขนาดและรูปร่างของผลึก

1.2.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Method) [34]

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการเติบโตของผลึกในสารละลาย ซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำ ละลายโดยเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง การสังเคราะห์ในสภาวะนี้คุณสมบัติในการ ละลายและการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์ในสภาวะปกติ ทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลหรือไอออนเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผล ให้ได้อนุภาคนาโนที่มีรูปร่างซับซ้อนและมีขนาดที่แน่นอน วิธีนี้นิยมใช้สังเคราะห์สารที่เกิดภายใต้ อุณหภูมิและความดันสูง และใช้ในการสังเคราะห์ผลึกที่ต้องการรูปร่างหลากหลายและซับซ้อนมาก ขึ้น โดยอุปกรณ์ในวิธีการนี้แสดงดังรูปที่ 1.8 ซึ่งประกอบด้วย ภาชนะที่ทำจากเทฟลอน (Teflon) เพื่อ ใช้บรรจุสารละลายของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ภาชนะเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless Steel) ที่ สามารถรับความดันได้สูง และหม้อนึ่งแรงดัน (Autoclave) ที่สามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงเป็น เวลานาน

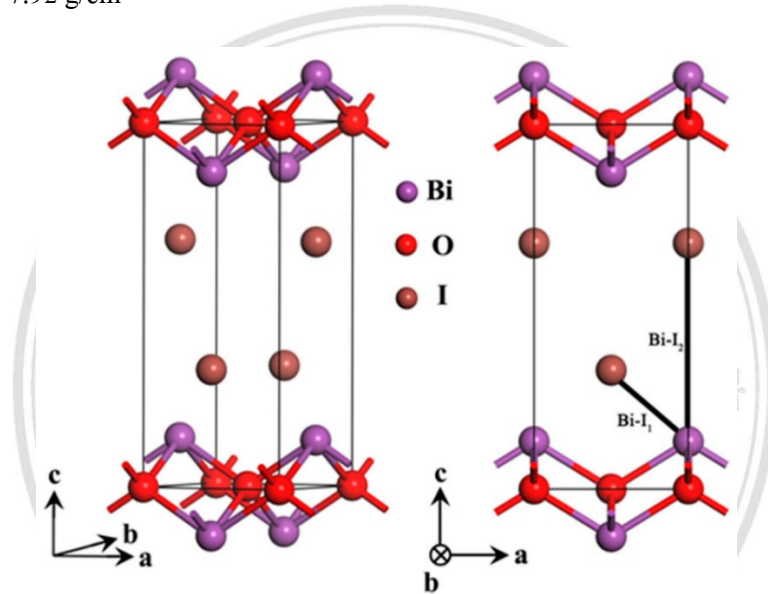


รูปที่ 1.8 แผนภาพเครื่องมือในการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [35]

1.3 สรุปสาระสำคัญจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา BiOI

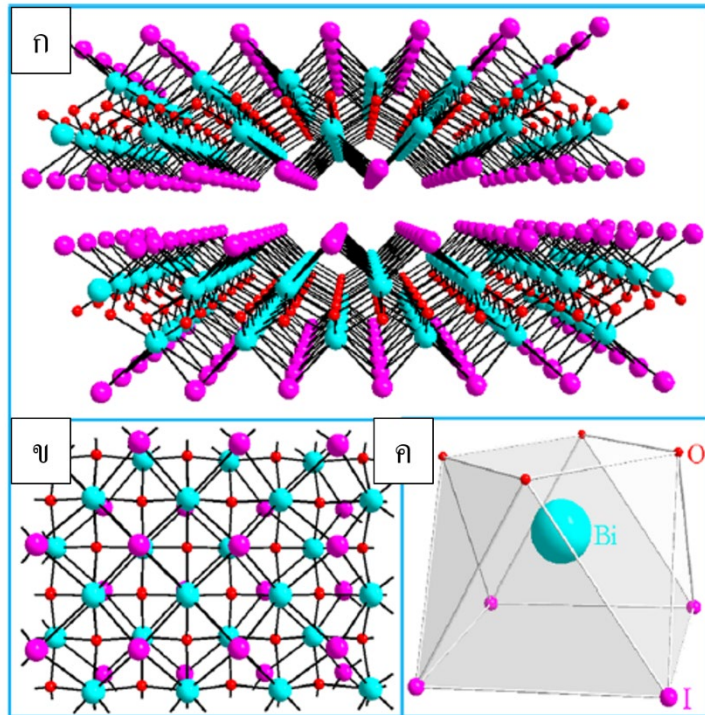
BiOI เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด (V-VI-VII Ternary Compound) ได้แก่ ธาตุหมู่ที่ 5, 6, และ 7 คือธาตุ Bi, O และ I ตามลำดับ [36] มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 351.88 g/mol ในสถานะอุณหภูมิห้อง (25 °C) จะปรากฏอยู่ในรูปผลึกของแข็งสีแดงอิฐ (Brick Red) และมีความหนาแน่นเท่ากับ 7.92 g/cm³



รูปที่ 1.9 โครงสร้างผลึกของ BiOI [37]

จากรูปที่ 1.9 แสดงโครงสร้างผลึกของ BiOI แบบเตตระโกนอล (Tetragonal Structure) ที่มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของสารที่มีสูตรเคมี PbFCl มี space group และสมมาตรคือ P4/nmm และ D4h ตามลำดับ ในส่วนของหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ของ BiOI ประกอบด้วยโมเลกุลของ BiOI ทั้งหมด 2 โมเลกุล โดยมีจำนวนอะตอม Bi, O และ I อย่างละ 2 อะตอมคิดเป็นสัดส่วนของ Bi:O:I เท่ากับ 1 ซึ่งตรงกับสูตรทั่วไปของ BiOI จากโครงสร้างผลึกพบว่ามีลักษณะเป็นชั้นที่ประกอบด้วยชั้นของ [Bi₂O₂]²⁺ แทรกด้วยชั้นคู่ของอะตอมไอโอดีน (2I⁻) เกิดเป็นแผ่นของ [X—Bi—O—Bi—X] ซึ่งแต่ละแผ่นจะเกิดการซ้อนกันเป็นชั้น (Layer Stack) ดังรูปที่ 1.10(ก) ซึ่งแต่ละชั้นจะเชื่อมต่อกันด้วยแรง van der Waals ซึ่งเป็นแรงกระทำที่ไม่สร้างพันธะ (Nonbonding Interaction) ผ่านอะตอมของไอโอดีนตามแกน c ทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโนรูปร่าง 2 มิติแบบแผ่น (Nanosheets) จากรูปที่ 1.10(ค) แสดงโคออร์ดิเนชันชั้นทรงหลายหน้า (Coordination Polyhedron) ของอะตอม Bi ที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน (Coordination Number) เท่ากับ 8 จากภาพจะเห็นว่าอะตอม Bi ถูกล้อมรอบด้วยอะตอม O และ I ที่มาจากรฐานด้านล่าง (Tetragonal Base) และช่องว่างด้านบนของเตตระโกนอล (Tetragonal

Cap) ตามลำดับ อย่างละ 4 อะตอม เกิดเป็นรูปร่างแบบทรงสิบหน้าที่ไม่สมมาตร (Asymmetric Decahedral Geometry) [37–39]



รูปที่ 1.10 โครงสร้างของ BiOI แบบเป็นชั้นซ้อนกันในทิศทางตั้งฉากแกน c (ก) ภาพโครงสร้างแบบชั้นเดียว (ข) และรูปร่างโคออร์ดิเนชันของอะตอม Bi ใน BiOI (ค) [39]

BiOI สามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ วิธีการตกตะกอน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และวิธีโซลโว-เทอร์มอล เป็นต้น [40–41] วิธีการตกตะกอนโดยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Reaction) ของสารตั้งต้นเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย รวดเร็ว และสารที่ได้มีเฟสบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูง โดยใช้อุณหภูมิต่ำ ทั้งยังใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย สภาวะการสังเคราะห์ BiOI โดยวิธีการตกตะกอนแสดงดังตารางที่ 1.1

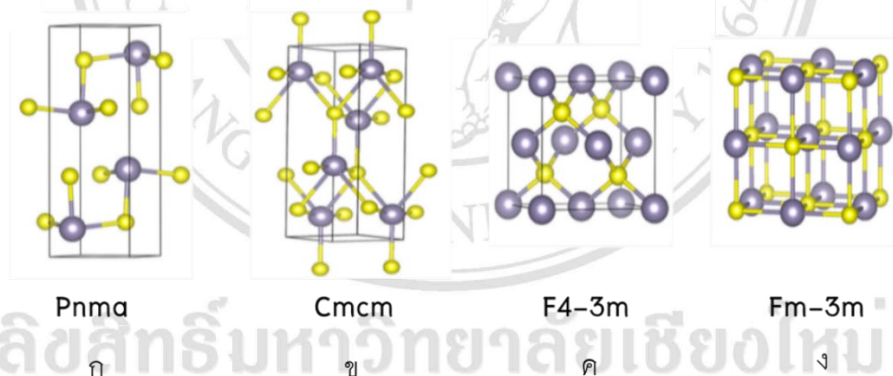
ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบสภาวะในการสังเคราะห์ BiOI โดยวิธีตกตะกอน และสมบัติบางประการของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

สารตั้งต้น ของ Bi ³⁺	สารตั้งต้น ของ I ⁻	สารเติม แต่ง	อุณหภูมิ(°C)	เวลา (h)	สัณฐานวิทยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	แหล่ง อ้างอิง
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	-	RT	5	microplates	-	[42]
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	-	RT	4	nanoplates	5.5	[43]
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	PVP	RT	4	microspheres	28.1	
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	-	70	0.5	nanoplates	3.1	[44]
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	[Bmim]I	-	70	0.5	nanoflakes	8.2	
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	[Bmim]I	-	RT	-	hollow microsphere	15.81	[45]
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	-	RT	-	nanosheets	5.57	
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	KI	PVP	RT	5	nanoflowers	-	[46]
BiI ₃	-	-	80	2	flowers	-	[47]
Bi ₂ O ₃	HI	-	RT	12	nanosheets	-	[10]

จากตารางที่ 1.1 พบว่าสารตั้งต้นของบิสมัทและไอโอดีน อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ รวมถึงชนิดสารเติมแต่ง มีผลต่อสัณฐานวิทยา ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวของ BiOI ที่ได้ ซึ่งลักษณะเฉพาะเหล่านี้ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารตั้งต้นของบิสมัทที่นิยมใช้คือเกลือของบิสมัท ได้แก่ Bi(NO₃)₃.5H₂O และสารตั้งต้นไอโอดีนที่นิยมใช้ได้แก่ KI และ ionic liquid (IL) เช่น 1-butyl-3-methylimidazolium iodine ([Bmim]I) สำหรับในสภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้ KI โดยปราศจากการเติมสารเติมแต่ง จะทำให้ได้ผลึกรูปร่างแบน (Plates หรือ Sheets) ซึ่งเป็นไปตามลักษณะโครงสร้างผลึกของ BiOI ในขณะที่ในสภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้ IL หรือมีการสารเติมแต่ง (Additive) ลงไป เช่น polyvinylpyrrolidone (PVP) ซึ่งทั้ง IL และ PVP จะทำหน้าที่เป็นแม่แบบ (Template) หรือสารกำหนดโครงสร้าง (Structure Directing Agent) ส่งผลทำให้ได้รูปร่างผลึกแบบ 3 มิติ เช่น ทรงกลม (Spheres) และดอกไม้ (Flowers) ซึ่งเกิดขึ้นจากกระบวนการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างเป็นระเบียบ (Self-Assembly) โดยใช้รูปร่างแบนเป็นหน่วยย่อย (Building Block) ในกระบวนการเติบโตของผลึก [43–45]

1.3.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา SnS

SnS เป็นสารกึ่งตัวนำที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ 4 และ 6 (IV-VI Semiconductor) ซึ่งได้แก่ Sn และ S ตามลำดับ มีโครงสร้างผลึกทั้งหมด 3 แบบคือ โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic Structure) ที่ประกอบด้วยสองเฟส คือ α -SnS (รูปที่ 1.11(ก)) และ β -SnS (รูปที่ 1.11(ข)) โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (Zinc Blende Structure, ZB-SnS) (รูปที่ 1.10(ค)) และ โครงสร้างผลึกแบบร็อกซอลต์ (Rock Salt Structure, RS-SnS) (รูปที่ 1.10(ง)) จะเห็นได้ว่าแต่ละโครงสร้างมีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างที่ต่างกัน ทำให้สมบัติบางประการของสารมีความต่างกัน เมื่อพิจารณาจากพลังงานเอนทัลปีของการเกิด (Enthalpy of Formation, ΔH_f) พบว่า α -SnS นั้นมีค่า ΔH_f ต่ำที่สุด จึงเป็นโครงสร้างที่เกิดขึ้นได้ง่ายที่สุด และพบในธรรมชาติมากกว่าโครงสร้างผลึกแบบอื่นๆ นอกจากนี้ช่องว่างแถบพลังงานของแต่ละโครงสร้างยังมีความแตกต่างกัน ทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานได้ต่างกัน [48-50] ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจศึกษา α -SnS เนื่องจากมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแคบประมาณ 1.3 eV ซึ่งเหมาะสมต่อการตอบสนองต่อแสงวิสิเบิลได้ดี [51] สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งยังเป็นเฟสที่เสถียร ณ อุณหภูมิห้อง จึงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิล



รูปที่ 1.11 โครงสร้างผลึกของทินซัลไฟด์โครงสร้างต่างๆ α -SnS (ก) β -SnS (ข) ZB-SnS (ค) และ RS-SnS (ง) (สีเทาแทนอะตอม Sn และสีเหลืองแทนอะตอม S) [51]

α -SnS สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล วิธีโซลโวเทอร์มอล วิธีตกตะกอน และวิธีรีฟลักซ์ เป็นต้น โดยพบว่าวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากทำให้ได้เฟสบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูงโดยใช้อุณหภูมิต่ำ ทั้งยังใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [52-53] สภาวะการสังเคราะห์ α -SnS โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลแสดงดังตารางที่ 1.2 จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารตั้งต้นของทินที่ถูกนำมาใช้คือเกลือของทิน เช่น SnCl_2 และ $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [54] เนื่องจากมีราคาไม่แพง ทั้งยังสามารถแตกตัวให้ทิน

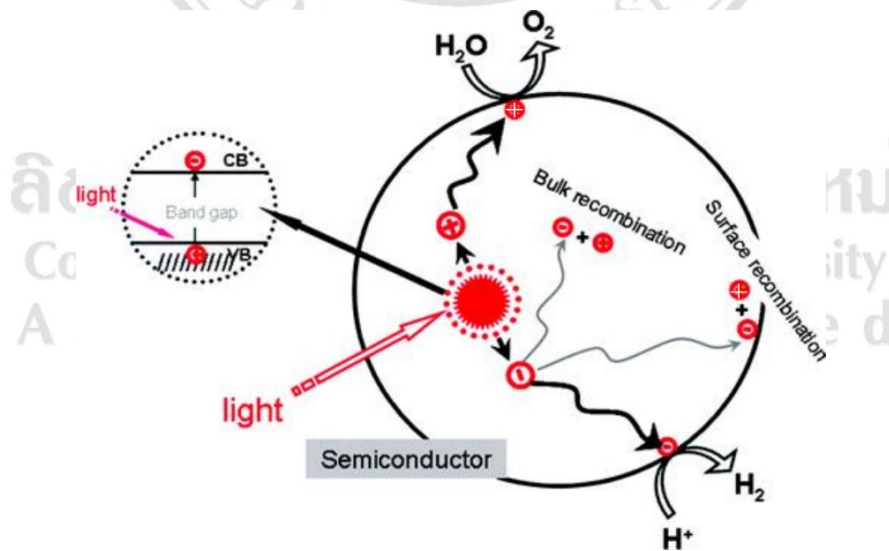
ไอออนได้ง่ายอีกด้วย สารตั้งต้นของซัลเฟอร์ที่ถูกนำมาใช้คือ โซเดียมซัลไฟด์ ไทโออะเซตาไมด์ และ ไทโอยูเรีย สำหรับโซเดียมซัลไฟด์จะนิยมใช้ในวิธีการตกตะกอน อนุภาคที่ได้มีขนาดแตกต่างกันไป เนื่องจากสามารถแตกตัวได้ง่าย ทำให้เกิดนิวคลีโอไซด์อย่างรวดเร็วและควบคุมการเติบโตของผลึกได้ยาก ดังนั้นจึงมักเติมสารเติมแต่งลงไป เช่น thioglycolic acid (TGA) เพื่อควบคุมการเติบโตของผลึกให้ได้รูปร่างต่างๆ [55] ส่วนไทโอยูเรียและไทโออะเซตาไมด์สามารถแตกตัวให้ซัลเฟอร์ไอออนได้เช่นกัน โดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C โดยพบว่าไทโออะเซตาไมด์สามารถแตกตัวได้ง่ายกว่าไทโอยูเรีย จึงใช้อุณหภูมิในการไฮโดรไลซิสต่ำกว่า และได้อนุภาคนขนาดเล็กกว่า ดังนั้นจึงนิยมใช้ไทโออะเซตาไมด์เป็นสารตั้งต้นของซัลเฟอร์ [56–57]

ตารางที่ 1.2 เปรียบเทียบสภาวะในการสังเคราะห์ α -SnS โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และสมบัติบางประการของวัสดุที่ได้

สารตั้งต้นของ Sn^{2+}	สารตั้งต้นของ S^{2-}	สารเติมแต่ง	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	ลักษณะวิทยา	ขนาดอนุภาค	แหล่งอ้างอิง
SnCl_2	Na_2S	TGA	250	24	flowers	-	[56]
SnCl_2	Na_2S	TGA	200	48	sheets	-	[52]
SnCl_2	TAA	-	200	12	spheres	2–5 μm	[57]
	TU	-	200	12	irregular particles	2–5 μm หนา 100 nm	
	Na_2S	-	200	12	irregular articles	กว้าง 1 μm	
	TU	TGA	200	12	Flowers		
	Na_2S	TGA	200	12	rods	20–80 nm	
SnCl_2	TU	-	180	23	rods	กว้าง 80 nm ยาว 1 μm	[58]
Tin (Sn) metal foil	TU	-	180	12	sheets	หนา 100 nm ยาว 1–2 μm	[54]
SnCl_2	TAA	PVP	150	4	flowers	1–3 μm	[59]
SnCl_2	TU	-	200	8	spheres	50–60 nm	[60]

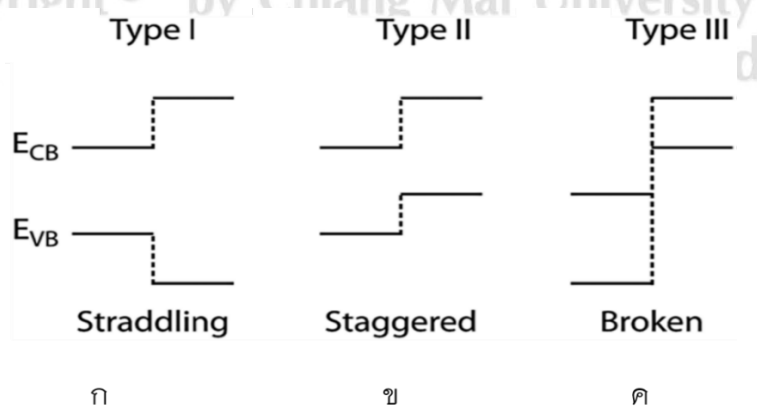
1.3.3 การปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงโดยการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิต

เนื่องจาก BiOI มีช่องว่างแถบพลังงานแคบ สามารถตอบสนองต่อแสงวิสิเบิลได้ดี ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่เหมาะสมแก่การใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิล แต่อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงยังไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากวัสดุมีอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ สูง โดยทั่วไปวิธีที่นิยมใช้ในการลดอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ มีสองวิธีคือ การเจือ (Doping) ด้วยธาตุอื่น และการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิต [61] สำหรับการเจือธาตุโลหะลงในวัสดุกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดระดับพลังงานของสารเจือปน (Impurity Level) ระหว่างระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำของวัสดุ ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานแคบลง และยังทำให้เกิดจุดบกพร่องภายในและบนพื้นผิววัสดุ (Bulk and Surface Defects) ซึ่งสามารถดักจับ e^- หรือ h^+ (e^-/h^+ Trapping) ดังรูปที่ 1.12 ส่งผลให้อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ เพิ่มขึ้น ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงจึงลดลง [5, 62] อีกวิธีหนึ่งคือการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิต ซึ่งจะทำให้เกิดรอยต่อวิวิธพันธ์ระหว่างวัสดุกึ่งตัวนำที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุคอมโพสิตนั้น หากระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบการนำเหมาะสมต่อกัน จะสามารถลดอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ และทำให้ปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการโดยแสงเกิดขึ้น [14–17] นอกจากนี้วัสดุคอมโพสิตที่ได้ยังอาจมีสมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิวและการดูดกลืนแสง) ดีขึ้น ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [63–64] ดังนั้นการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิตจึงได้รับความนิยมมากกว่า



รูปที่ 1.12 การรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ เนื่องมาจากจุดบกพร่องภายในวัสดุและบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [65]

ในการเลือกวัสดุกึ่งตัวนำคู่ใดมาสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิตต้องพิจารณาระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำของวัสดุคู่หนึ่งๆว่าเหมาะสมหรือไม่ตามทฤษฎีรอยต่อวิวิธพันธ์ [14-17] รอยต่อวิวิธพันธ์ถูกแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามการจัดเรียงตัวของระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำดังรูปที่ 1.13 ประเภท 1 (Type-I Heterojunction) เป็นกรณีที่วัสดุกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง มีระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำอยู่ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุกึ่งตัวนำอีกชนิดในลักษณะคร่อมกัน (Straddling) ดังรูปที่ 1.13(ก) ทำให้ทั้ง e^- และ h^+ ถ่ายเทมายังวัสดุที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบกว่าจึงสามารถกลับมารวมกันใหม่ได้ง่าย รอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 (Type-II Heterojunction) เป็นกรณีที่วัสดุกึ่งตัวนำทั้งสองมีระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำอยู่ในลักษณะเอียงกัน (Staggered) จึงเหมาะสำหรับการถ่ายเท e^- และ h^+ ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสอง ส่งผลให้อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ ลดลงได้ ส่วนรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 3 (Type-III Heterojunction) ตำแหน่งของแถบเวเลนซ์และแถบการนำของสารกึ่งตัวนำทั้งสองอยู่แยกกัน (Broken) ทำให้การถ่ายเท e^- และ h^+ เกิดได้ยากจึงไม่สามารถลดอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ จะเห็นว่ามีเพียงรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 เท่านั้นที่มีตำแหน่งของระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำเหมาะสมต่อกัน ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพิ่มขึ้นได้ ตารางที่ 1.3 แสดงตัวอย่างงานวิจัยที่ปรับปรุงประสิทธิภาพการใช้งานด้านแสงของบิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์โดยอาศัยการสังเคราะห์เป็นวัสดุคอมโพสิตที่มีรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 จะเห็นว่าวัสดุคอมโพสิตของ บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์ให้ประสิทธิภาพในการใช้งานมากกว่าการใช้บิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์เดี่ยวๆ นอกจากการพิจารณาให้ระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำของวัสดุเหมาะสมกันแล้ว ยังต้องคำนึงถึงพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และความเป็นผลึกของสาร เนื่องจากสารที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงจะช่วยเพิ่มตำแหน่งว่องไว และช่วยให้การแพร่ของโมเลกุลสารตั้งต้นไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ส่วนความเป็นผลึกของสารนั้นจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงด้วยเช่นกัน



รูปที่ 1.13 ชนิดรอยต่อวิวิธพันธ์ทั้งสามประเภท [14]

ตารางที่ 1.3 ชนิดวัสดุคอมโพสิต ประสิทธิภาพการใช้งาน และแผนภาพระดับพลังงานของวัสดุคอมโพสิตประเภท 2

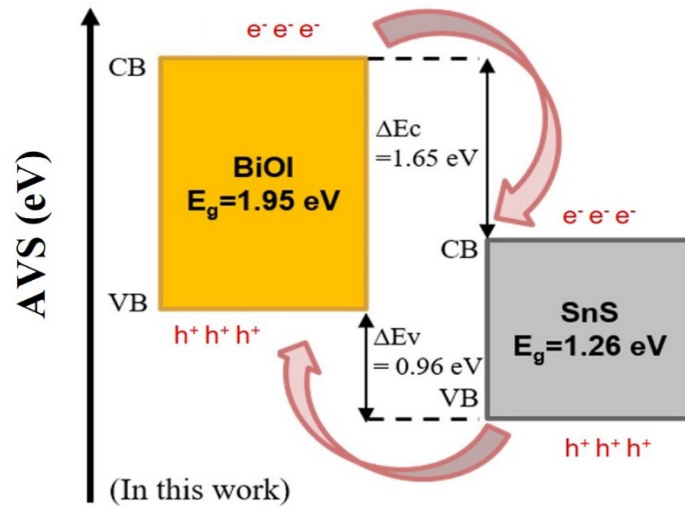
วัสดุคอมโพสิต	การใช้งานและประสิทธิภาพ	แผนภาพระดับพลังงานของสารคอมโพสิต	แหล่งอ้างอิง
<p>MoS₂/BiOI</p> <p>ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโน การย่อยสลาย Rh B</p> <p>MoS₂: NA</p> <p>BiOI: 63.2%</p> <p>MoS₂/BiOI: 86%</p>			[66]
<p>AgI/BiOI</p> <p>ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโน การย่อยสลาย MB</p> <p>AgI: 0%</p> <p>BiOI: 25%</p> <p>AgI/BiOI: 95.3%</p>			[67]
<p>Bi₂S₃/BiOI</p> <p>ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโน การย่อยสลาย MO</p> <p>Bi₂S₃: 2.1%</p> <p>BiOI: 20.2%</p> <p>Bi₂S₃/BiOI: 81.9%</p>			[68]

ตารางที่ 1.3 ชนิดวัสดุคอมโพสิต ประสิทธิภาพการใช้งาน และแผนภาพระดับพลังงานของวัสดุคอมโพสิตประเภท 2 (ต่อ)

วัสดุคอมโพสิต	การใช้งานและประสิทธิภาพ	แผนภาพระดับพลังงานของสารคอมโพสิต	แหล่งอ้างอิง
C ₃ N ₄ /BiOI	ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงใน การย่อยสลาย RhB C ₃ N ₄ : 20% BiOI: 75% C ₃ N ₄ /BiOI > BiOI		[69]
CdS/BiOI	ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงใน การย่อยสลาย MG CdS: 31.5% BiOI: 25.3% CdS/BiOI > CdS		[70]

วัสดุคอมโพสิตประเภท 2 ระหว่าง BiOI และสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ ที่มีระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบการนำที่เหมาะสมกับ BiOI ได้แก่ MoS₂/BiOI [66], AgI/BiOI [67], Bi₂S₃/BiOI [68], C₃N₄/BiOI [69], CdS/BiOI [70], BiFeWO₆/BiOI [71], Bi₂MoO₆/BiOI [72], BiOI/ZnFe₂O₄ [73], CdWO₄/BiOI [74], Fe₂O₃/BiOI [75], WO₃/BiOI [76] และ Bi₂WO₆/BiOI [77] พบว่างานวิจัยเหล่านี้สามารถปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI โดยการสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 ได้สำเร็จ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้วิธีดังกล่าวในการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตมาเป็นแนวทางการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI จะเพิ่มขึ้นโดยการคอมโพสิตกับวัสดุกึ่งตัวนำที่มีระดับพลังงานที่เหมาะสม และจากการพิจารณาระดับพลังงานแถบเวเลนซ์และแถบการนำของวัสดุตามทฤษฎีรอยต่อวิวิธพันธ์ พบว่า SnS เป็นวัสดุที่มีระดับพลังงานเหมาะสมกับ BiOI ดังรูปที่ 1.14 ที่คำนวณจากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ จึงคาดว่าวัสดุคอมโพสิต SnS/BiOI จะช่วยลดอัตราการ

รวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ และส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงของ BiOI ถูกปรับปรุง



รูปที่ 1.14 แผนภาพระดับพลังงานของวัสดุคอมโพสิต SnS/BiOI

1.4 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงของ BiOI ด้วยวิธีการสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎี หรือเชิงประยุกต์

1.5.1 วัสดุคอมโพสิตของ BiOI ชนิดใหม่ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงดีขึ้น

1.5.2 หลักการทฤษฎีรอยต่อวิวิธพันธ์สามารถนำมาใช้ในการเลือกคู่วัสดุสำหรับการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของ BiOI และเป็นแนวทางในการออกแบบการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตคู่อื่นๆ เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงของวัสดุทั้งหมดให้ดีขึ้น

1.5.3 วัสดุคอมโพสิตของ BiOI สามารถช่วยย่อยสลายสารอินทรีย์ในการทดลองที่เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ในน้ำเสียในอนาคต จึงอาจใช้เป็นอีกหนึ่งวิธีในการแก้ไขปัญหามลพิษทางน้ำได้

1.6 แผนดำเนินงาน ขอบเขต และวิธีการวิจัย

1.6.1 ทำการศึกษาผลงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อเป็นแนวทางในการออกแบบและวางแผนงานวิจัย

1.6.2 สังเคราะห์ BiOI โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และวัสดุคอมโพสิตของ BiOI โดยวิธีการสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2

1.6.3 ทดสอบความสามารถการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงโดยศึกษาจากปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงวิสิเบิล

1.6.4 ทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำแสงภายใต้แสงวิสิเบิล และหาปริมาณของไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้น โดยเทคนิค PL-TA

1.6.5 อธิบายการแยกกันของ e^- และ h^+ ผ่านรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 โดยใช้แผนภาพแถบพลังงานของวัสดุคอมโพสิตที่สร้างโดยอาศัยข้อมูลจากเทคนิค UV-vis DRS และ VB-XPS

1.6.6 วิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

- 1) ศึกษาลักษณะทางกายภาพโดยเทคนิค XRD, SEM, TEM และ BET
- 2) ศึกษาเลขออกซิเดชันของธาตุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค XPS
- 3) ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค UV-vis DRS
- 4) ศึกษาประสิทธิภาพการรวมตัวใหม่ของ e^- และ h^+ โดยเทคนิค PL และ

photocurrent