

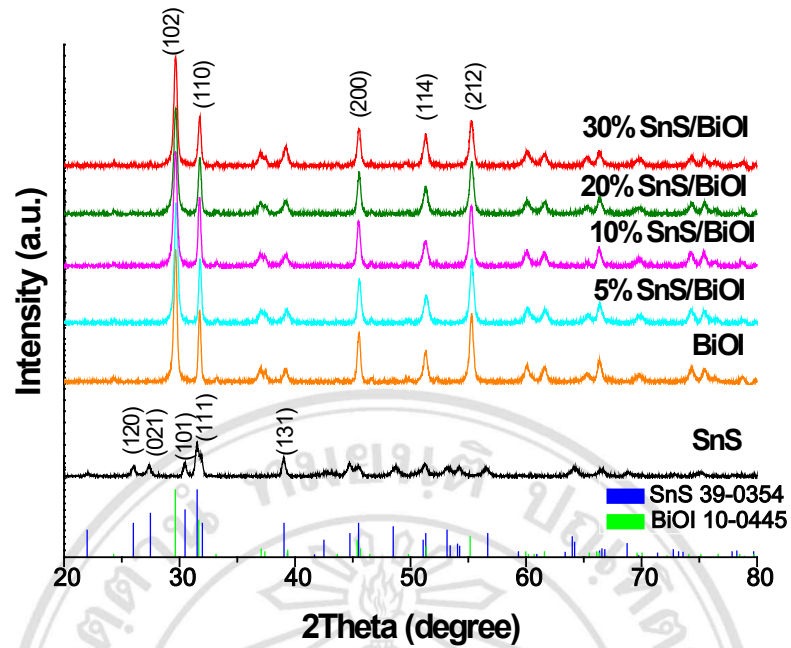
## บทที่ 3

### ผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้าโดยเทคนิค XRD, SEM, EDX, TEM, BET, XPS, PL และการวัด photocurrent ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสง ความเสถียร และประสิทธิภาพการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงถูกศึกษาผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่ถูกปรับปรุงจะอธิบายผ่านแผนภาพแถบพลังงานการเกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ของสารคอมโพสิตจากเทคนิค VB-XPS และ UV-vis DRS นอกจากนี้ได้ทำการทดสอบหาแอกทีฟไซต์หลักในปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์และวิเคราะห์หาปริมาณแอกทีฟไซต์ชนิดไฮดรอกซิลแรดิกคอลโดยเทคนิค PL-TA

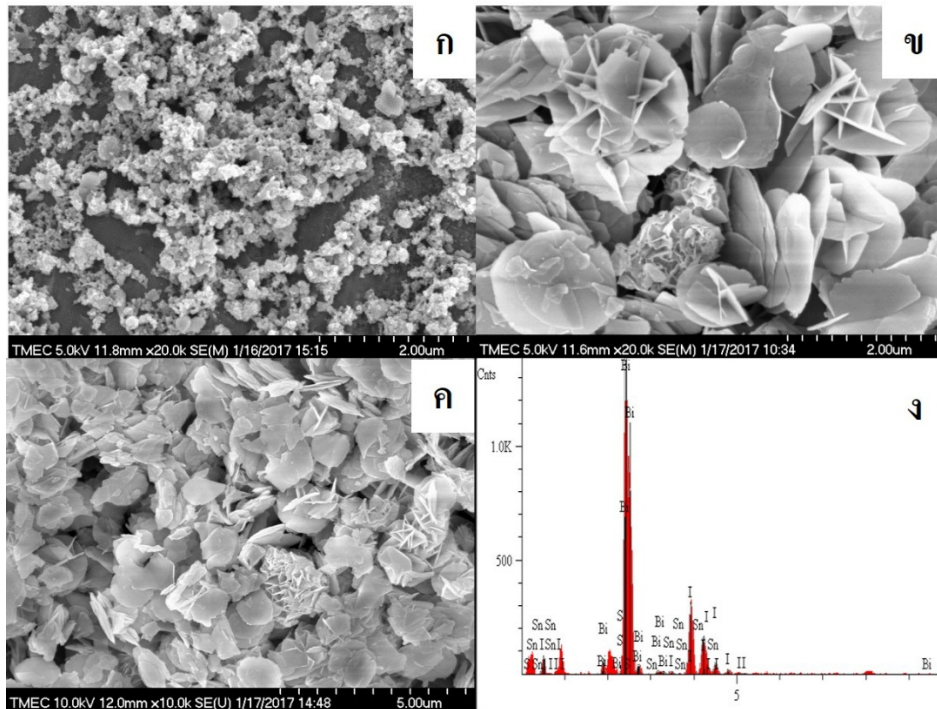
#### 3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และธาตุองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง

เทคนิค XRD ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่สังเคราะห์ได้ จากรูปที่ 3.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ จาก XRD pattern ของ SnS พบว่าสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบทินซัลไฟด์ (Tin Sulfide) หมายเลขอ้างอิง 00-039-0354 ระบุว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก (Orthorhombic Structure) ในขณะที่ XRD pattern ของ BiOI มีความสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบบิสมัทออกไซด์ไอโอไดด์ (Bismuth Oxyiodide) หมายเลขอ้างอิง 00-010-0445 ระบุว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal Structure) นอกจากนี้ใน XRD pattern ของทั้งสองไม่พบฟีกของเฟสอื่นเจือปน ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์สารบริสุทธิ์ SnS และ BiOI ได้สำเร็จสำหรับสารคอมโพสิต SnS/BiOI พบว่า XRD pattern ของทุกอัตราส่วนโดยโมลมีลักษณะคล้ายกับ BiOI และไม่ปรากฏฟีกของ SnS ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก SnS ที่สังเคราะห์ได้มีความความเป็นผลึกต่ำและสามารถกระจายตัวได้ดีในสารคอมโพสิต [76, 109] ซึ่งการปรากฏของ SnS ในสารคอมโพสิตสามารถยืนยันจากการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในสารคอมโพสิตโดยเทคนิค EDX ต่อไป



รูปที่ 3.1 XRD pattern ของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆที่สังเคราะห์ได้

สัณฐานวิทยาเป็นข้อมูลที่แสดงถึงรูปร่าง โครงสร้างระดับจุลภาค และขนาดของอนุภาค ซึ่งสามารถวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM ชาติองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุในสารคอมโพสิต ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX และ elemental mapping ตามลำดับ นอกจากนี้การเกิดโครงสร้างรอยต่อ วิวิพันธ์ของสารคอมโพสิตจะถูกระบุโดยเทคนิค TEM และ HRTEM รูปที่ 3.2 แสดงภาพ SEM ของอนุภาค SnS, BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI พบว่าอนุภาค SnS มีขนาดอยู่ในช่วง 0.1–0.4  $\mu\text{m}$  อนุภาคมีลักษณะเกาะรวมกันเป็นกลุ่ม (Aggregation) (รูปที่ 3.2(ก)) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยปราศจากการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่ควบคุมรูปร่าง และป้องกันการรวมกลุ่มกันของอนุภาค เช่น โพลีไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) และกรดไทโอไกลิโคลิก (Thioglycolic acid, TGA) [53, 110]



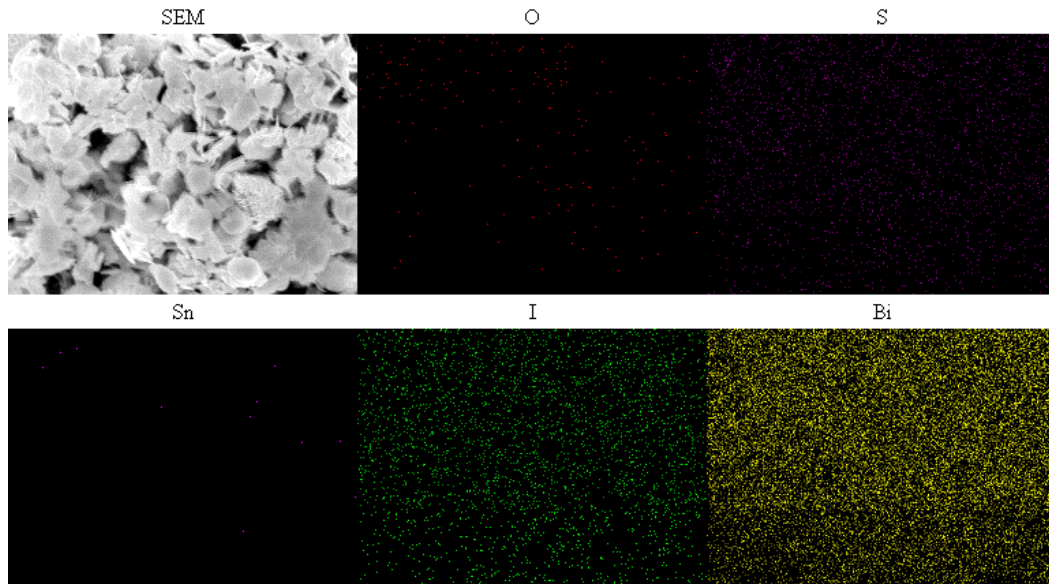
รูปที่ 3.2 ภาพ SEM ของ SnS (ก) BiOI (ข) สารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI (ค) และสเปกตรัม EDX ของสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI (ง)

รูปที่ 3.2(ข) แสดงภาพ SEM ของอนุภาค BiOI ที่สังเคราะห์ได้พบว่า มีรูปร่างอนุภาคแบบแผ่น (Microsheets) ที่มีลักษณะผิวเรียบ มีขนาดอยู่ในช่วง 0.5–1.6  $\mu\text{m}$  BiOI ที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากในกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเพื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ดังสมการ 3.1 และเมื่อเติมสารละลาย KI ลงไปจะทำให้เกิดนิวคลีโอได์ของ BiOI ที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก ดังสมการ 3.2 หลังจากนั้นการเติบโตของผลึก BiOI จะเกิดขึ้นโดยผ่านกระบวนการ Ostwald ripening โดยผลึกขนาดเล็กจะเติบโตกลายเป็นผลึกขนาดใหญ่เพื่อลดพลังงานพื้นผิว อีกทั้งการสังเคราะห์นี้ปราศจากเติมสารควบคุมรูปร่าง จึงทำให้ได้รูปร่างแบบแผ่นซึ่งลักษณะเฉพาะของ BiOI [42, 111–114]



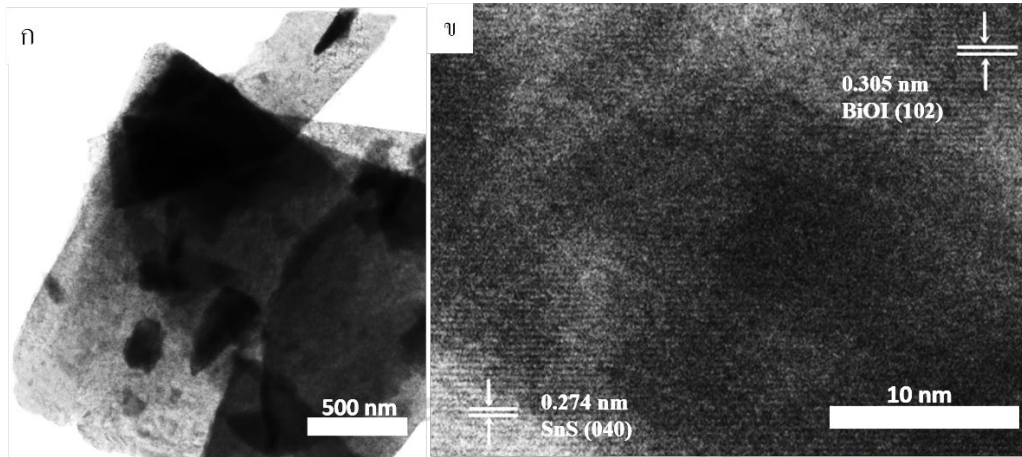
รูปที่ 3.2(ค) แสดงภาพ SEM ของสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าสารคอมโพสิตประกอบไปด้วยอนุภาค SnS และ BiOI ที่มีรูปร่างแบบแผ่น ซึ่งธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารคอมโพสิตสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX ดังรูปที่ 3.2(ง) จากสเปกตรัม EDX พบว่าสารคอมโพสิตประกอบด้วยธาตุ Bi, O, I, Sn และ S และจากผล elemental mapping พบว่ามีสาร

กระจายตัวของธาตุ Bi, O, I, Sn และ S อย่างสม่ำเสมอในสารคอมโพสิตดังรูปที่ 3.3 จากผลการวิเคราะห์ร่วมกันโดยใช้เทคนิค XRD, EDX, และ elemental mapping สามารถยืนยันได้ว่าสารคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ประกอบไปด้วย SnS และ BiOI



รูปที่ 3.3 ผลการทดสอบ elemental mapping ของสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

การเกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ระหว่าง SnS และ BiOI ในสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI สามารถวิเคราะห์โดยเทคนิค TEM และ HRTEM จากรูปที่ 3.4(ก) แสดงภาพ TEM ของสารคอมโพสิต พบว่าสารคอมโพสิตมีรูปร่างแบนที่มีลักษณะบางซึ่งสอดคล้องกับผล SEM และจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค HRTEM ดังรูปที่ 3.4(ข) แสดงริ้วของระนาบแลตทิซ (Lattice Fringe) ที่สองบริเวณ โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบ (Interplanar Spacing) เท่ากับ 0.305 nm และ 0.274 nm เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของ BiOI และ SnS บ่งชี้ว่าเป็นระนาบ (102) และ (040) ตามลำดับ จากผลที่ได้สามารถยืนยันว่าสารคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ที่ประกอบด้วย SnS และ BiOI ที่สัมผัสใกล้ชิดกัน ซึ่งง่ายต่อการถ่ายเท  $e^-$  และ  $h^+$  ผ่านรอยต่อวิวิธพันธ์ระหว่าง SnS และ BiOI ซึ่งโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ที่เกิดขึ้นสามารถยืนยันโดยใช้เทคนิค XPS ต่อไป



รูปที่ 3.4 ภาพ TEM (ก) และ HRTEM (ข) ของสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

### 3.2 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้การฉายแสงวิธีบีล

การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงจะใช้สารสีอินทรีย์เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange, MO) เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ปนเปื้อน ซึ่งทำการทดสอบในสภาวะไร้แสง (Dark Adsorption) เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลของการดูดซับ (Adsorption Equilibrium) และทำการฉายแสงวิธีบีลเป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลาย MO สารละลายที่ถูกเก็บในแต่ละเวลาจะถูกนำมาแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงออก และตรวจวัดด้วยเทคนิค UV-vis ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายจะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าการดูดกลืนแสงตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer Lambert Law) [115] ดังสมการ 3.3

$$A = \epsilon cl \quad (3.3)$$

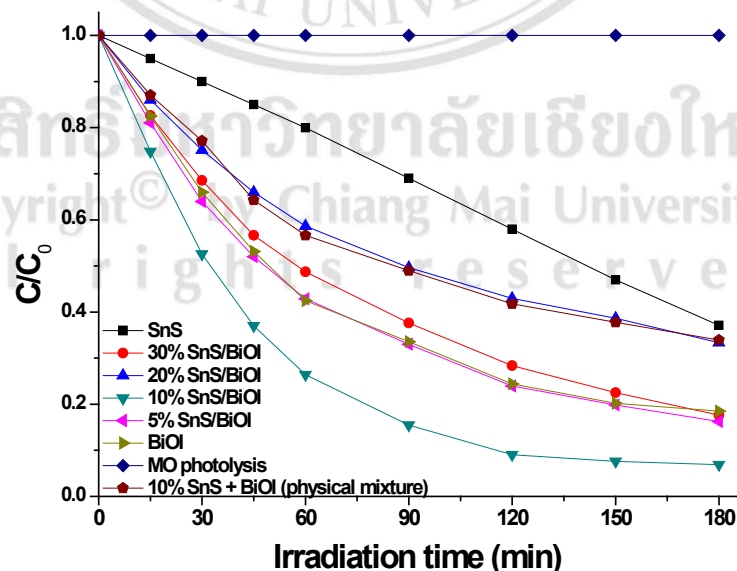
กำหนดให้	$A$	แทน	ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย (Absorbance, a.u.)
	$\epsilon$	แทน	ค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง (Molar Absorptivity, $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
	$l$	แทน	ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง (Path Length, cm)
	$c$	แทน	ความเข้มข้นของสารละลาย (Concentration, $mol \cdot L^{-1}$ )

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆแสดงดังรูปที่ 3.5 โดยจะพล็อตระหว่างความเข้มข้นสารละลายที่เวลาใดๆ เทียบกับความเข้มข้นสารละลายที่เวลาเริ่มต้น ( $C/C_0$ ) ที่ความยาวคลื่น 465 nm กับเวลาในการฉายแสงวิธีบีล ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.1 พบว่าในสภาวะที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง (Photolysis) จะไม่เกิดการย่อยสลายของ MO แสดงว่า MO มีความเสถียร

ภายใต้แสงวิสิเบิล และเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลงไปหลังจากฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO เพิ่มขึ้น โดยสามารถเรียงลำดับได้เป็น 10%SnS/BiOI > 5%SnS/BiOI > 30%SnS/BiOI > BiOI > 20%SnS/BiOI > 10% SnS+ 90%BiOI (Physical Mixture) > SnS จากผลที่ได้พบว่าสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI สามารถเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้สูงสุด ดังนั้นจึงเป็นอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารคอมโพสิตระหว่าง SnS และ BiOI เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiOI

ตารางที่ 3.1 ประสิทธิภาพและค่าคงที่อัตราในการย่อยสลาย MO ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย MO ที่เวลา 3 ชั่วโมง (%)	ค่าคงที่อัตรา ที่เวลา 1 ชั่วโมง ( $\text{min}^{-1}$ )
BiOI	82	0.0143
5%SnS/BiOI	84	0.0143
10%SnS/BiOI	93	0.0224
20%SnS/BiOI	67	0.0089
30%SnS/BiOI	82	0.0121
10%SnS+ 90%BiOI	66	0.0096
SnS	63	0.0037

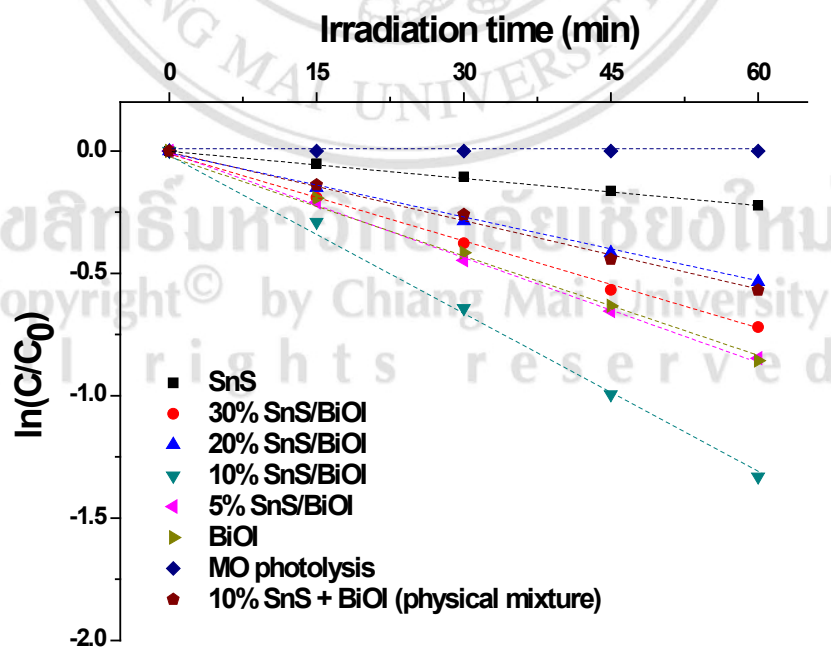


รูปที่ 3.5 ผลการย่อยสลาย MO ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่างๆ โดยพล็อตระหว่างค่า  $C/C_0$  และเวลาการย่อยสลาย

ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเสมือน (Pseudo First Order Rate Constant,  $k_{app}$ ) ในการย่อยสลาย MO ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟรูปที่ 3.6 ที่พล็อตระหว่าง  $\ln(C/C_0)$  และเวลาในการฉายแสง (t) ดังสมการ 3.4 [116]

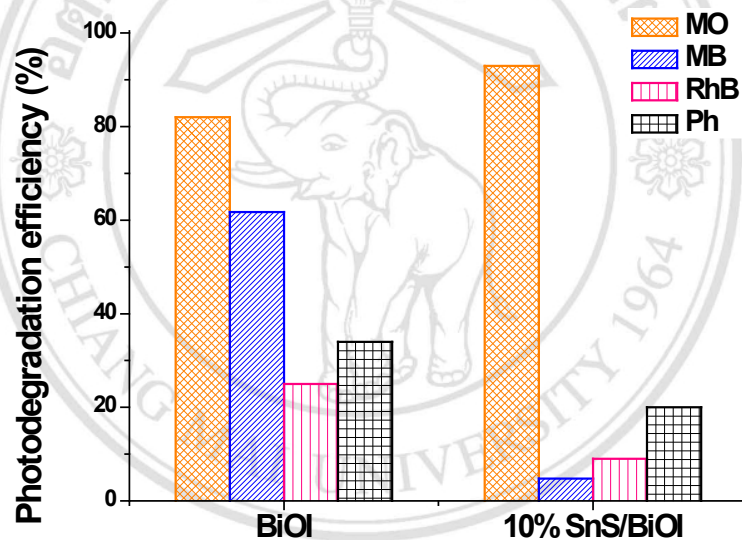
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (3.4)$$

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าคงที่อัตราที่คำนวณได้ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากกราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งไปเป็นไปตามสมการกฎอัตราข้างต้น ซึ่งในการคิดค่าคงที่อัตราจะคิดในช่วงแรกของปฏิกิริยาที่ยังคงมีปริมาณสารตั้งต้นเหลืออยู่มากกว่า 50% เพื่อลดผลของการแย่งดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากผลิตภัณฑ์ หรือสารอื่นๆที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการย่อยสลาย จากผลที่ได้พบว่าสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอื่นๆ โดยมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ  $0.0224 \text{ min}^{-1}$  นอกจากนี้ได้ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมกันทางกายภาพ (Physical Mixture) ระหว่าง 10% และ 90% โดยโมลของ SnS และ BiOI ตามลำดับ พบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO มีค่าต่ำกว่าสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI จากผลที่ได้สามารถยืนยันว่าการเกิดรอยต่อวิวิธพันธ์ในสารคอมโพสิตเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลาย MO



รูปที่ 3.6 ผลการย่อยสลาย MO ภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่างๆ โดยพล็อตระหว่างค่า  $\ln(C/C_0)$  และ เวลาในการฉายแสง

นอกจากนี้ในงานวิจัยได้ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI และ BiOI ผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดอื่น ได้แก่ เมทิลีนบลู (Methylene Blue, MB) โรดามีนบี (Rhodamine B, RhB) และสารประกอบฟีนอล (Phenol, PH) โดยประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 3.7 เมื่อเปรียบเทียบกับ BiOI พบว่าสารคอมโพสิตมีประสิทธิภาพและความจำเพาะต่อการย่อยสลาย MO สูงกว่าสารอินทรีย์ชนิดอื่น ซึ่ง MO เป็นสารสีอินทรีย์กลุ่มประจุลบ ต่างจาก MB และ RhB ที่จัดอยู่ในกลุ่มประจุบวก และ PH กลุ่มไม่มีประจุ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้อาจมีประจุที่พื้นผิวเป็นบวกในสารละลายขณะทำการทดสอบ ทำให้สามารถดูดซับสารสีอินทรีย์กลุ่มประจุลบได้ดีกว่ากลุ่มประจุบวกและไม่มีประจุ ทั้งนี้จะสามารถยืนยันผลได้จากกราฟวิเคราะห์หาค่าประจุที่พื้นผิว (Surface Charge) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [117–118]



รูปที่ 3.7 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆถูกวิเคราะห์ตามทฤษฎีของ BET โดยใช้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผลการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวแสดงดังตารางที่ 3.2 พบว่า SnS และ BiOI มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ  $38.22 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $9.77 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ BiOI พบว่าสารคอมโพสิต SnS/BiOI มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ SnS เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดสารคอมโพสิตที่ปริมาณต่างกันได้ และจากผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่าสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุดแต่ไม่ได้มี

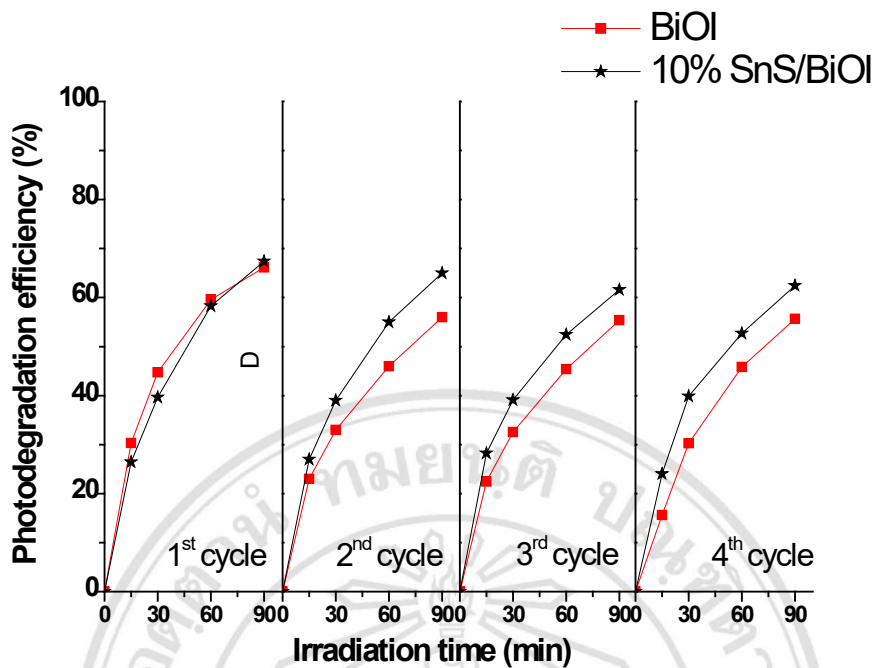
พื้นที่ผิวสูงสุด แสดงว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอาจไม่ใช่ปัจจัยหลักในการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ตารางที่ 3.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์ได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)
BiOI	9.77
5%SnS/BiOI	13.26
10%SnS/BiOI	13.89
20%SnS/BiOI	15.86
30%SnS/BiOI	17.02
SnS	38.22

สำหรับการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนในน้ำเสีย ความเสถียรและประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นปัจจัยสำคัญที่ควรคำนึงในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาใช้งานจริง ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบความเสถียรและประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI โดยการย่อยสลาย MO เช่นเดียวกับการทดลองข้างต้น ผลการย่อยสลาย MO ของสารคอมโพสิตเปรียบเทียบกับ BiOI แสดงดังรูปที่ 3.8 พบว่าหลังจากทดสอบทั้งหมด 4 ครั้ง โดยการย่อยสลาย MO เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO ของสารคอมโพสิตลดลงจาก 67% เป็น 62% ในขณะที่ BiOI ลดลงจาก 66% เป็น 56% จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าหลังจากคอมโพสิต BiOI ด้วย SnS แล้ว ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรภายใต้แสงวิสิเบิลเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังสามารถนำมากลับใช้ใหม่ได้หลายครั้ง จึงเหมาะสำหรับการนำประยุกต์ใช้งานจริง

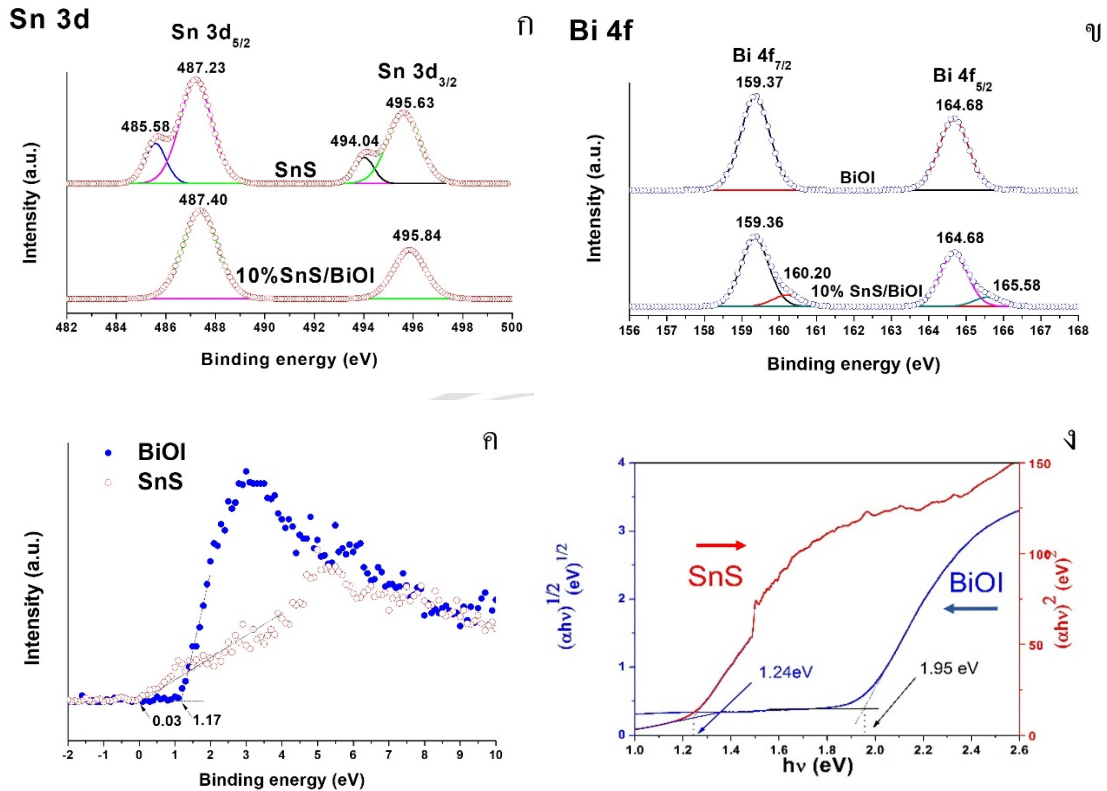
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูปที่ 3.8 การทดสอบประสิทธิภาพการการนำกลับมาใช้ใหม่ในการย่อยสลาย MO ของ BiOI และ สารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

### 3.3 การอธิบายการเกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิหพันธ์ของสารคอมโพสิตที่ส่งผลต่อการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไป

เทคนิค XPS ใช้ในการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation State) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินไป รูปที่ 3.9(ก) แสดงสเปกตรัม XPS ของออร์บิทัล Sn 3d ที่พบใน SnS และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI พบว่าออร์บิทัล Sn 3d ถูกแบ่งออกเป็นออร์บิทัล Sn 3d<sub>5/2</sub> และ Sn 3d<sub>3/2</sub> เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาของสปินและออร์บิทัล (Spin-orbit Coupling) ในกรณีของ SnS ออร์บิทัล Sn 3d ประกอบด้วยพีค 2 ชุดที่ตำแหน่ง 485.58 eV, 494.04 eV และ 487.23 eV, 495.63 eV ซึ่งระบุได้ว่าเป็นพีคของ Sn<sup>2+</sup> ของ SnS [119–121] และ Sn<sup>4+</sup> บนพื้นผิวของ SnS [122–123] ซึ่ง Sn<sup>4+</sup> ที่เกิดขึ้นอาจเป็นผลมาจาก Sn<sup>2+</sup> ง่ายต่อการถูกออกซิไดส์เป็น Sn<sup>4+</sup> ในสภาวะที่มีออกซิเจนละลายอยู่ในน้ำในขั้นตอนการสังเคราะห์ [124] ในกรณีสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 487.40 eV และ 495.84 eV ของ Sn<sup>4+</sup> เมื่อเปรียบเทียบกับ SnS พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของออร์บิทัล Sn 3d<sub>5/2</sub> ในสารคอมโพสิตมีตำแหน่งเลื่อนไปทางบวก 0.17 eV ซึ่งเกิดจากแรงกระทำของอิเล็กตรอนระหว่าง SnS และ BiOI ส่งผลให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเปลี่ยนไป ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดคอมโพสิตด้วยแรงกระทำทางเคมีมากกว่าการผสมกันทางกายภาพระหว่างสองเฟส [125–126]



รูปที่ 3.9 สเปกตรัม XPS ของออร์บิทัล Sn 3d ของ SnS และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI (ก) ออร์บิทัล Bi 4f ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI (ข) สเปกตรัม VB-XPS ของ SnS และ BiOI (ค) และค่าช่องว่างแถบพลังงานของ SnS และ BiOI (ง)

สเปกตรัม XPS ของออร์บิทัล Bi 4f ที่พบใน BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI แสดงดังรูปที่ 2.9(ข) ออร์บิทัล Bi 4f ถูกแบ่งออกเป็นออร์บิทัล Bi 4f<sub>7/2</sub> และ Bi 4f<sub>5/2</sub> ที่ตำแหน่ง 159.37 eV และ 164.68 eV ใน BiOI และที่ตำแหน่ง 159.36 eV และ 164.68 eV ในสารคอมโพสิตซึ่งระบุว่าเป็นพีคของ Bi<sup>3+</sup> ของ BiOI [127–129]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ BiOI โดยวิธีการสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ (Heterojunction Formation Approach) ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่มากอมโพสิตกันจะต้องมีระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์ และแถบการนำที่เหมาะสมกันจึงทำให้เกิดการแยกกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ผ่านรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 ส่งผลให้มีประจุที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงเพิ่มขึ้นความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงจึงเพิ่มขึ้น [130-131] การเข้าใจกลไกการแยกกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ในโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงนั้นมีความสำคัญซึ่งสามารถอธิบายจากแผนภาพโครงสร้างแถบพลังงาน (Energy Band Alignment Diagram) ของสารคอมโพสิตโดยสร้างจากค่าความแตกต่างของระดับพลังงานแถบเวเลนซ์ (Valence

Band Offset, VBO) และค่าความแตกต่างของระดับพลังงานแถบการนำ (Conduction Band Offset, CBO) ซึ่งทั้งสองค่านี้จะคำนวณจากข้อมูลค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy, BE) ของอิเล็กตรอนวงใน (Core Level, CL) ที่ได้จากเทคนิค XPS ค่าตำแหน่งของแถบวาเลนซ์ (Valence Band Maximum, VBM) จากเทคนิค VB-XPS และค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band Gap Energy, Eg) จากเทคนิค UV-vis DRS [132] ค่า VBO หรือ  $\Delta E_v$  ถูกคำนวณโดยใช้สมการของ Kraut และคณะ ดังสมการ 3.5 [133] โดยตำแหน่งฟิคที่ใช้ในการคำนวณ  $\Delta E_v$  ถูกสรุปไว้ดังตารางที่ 3.3 ค่าความถูกต้องของการวิเคราะห์ตำแหน่งฟิค CL และ VBM มีค่าเท่ากับ  $\pm 0.17$  eV และ  $\pm 0.10$  eV ตามลำดับ

ตารางที่ 3.3 ตำแหน่งฟิค CL และค่า VBM ที่ใช้ในการคำนวณค่า VBO ของสารคอมโพสิต SnS/BiOI

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	ออร์บิทัล	พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)
SnS	Sn 3d <sub>5/2</sub>	487.23 ± 0.17
	VBM	0.03 ± 0.10
BiOI	Bi 4f <sub>7/2</sub>	159.37 ± 0.17
	VBM	1.17 ± 0.10
10%SnS/BiOI	Sn 3d <sub>5/2</sub>	487.40 ± 0.17
	Bi 4f <sub>7/2</sub>	159.36 ± 0.17

ค่า  $\Delta E_v$  สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta E_v = (E_{Bi4f}^{BiOI} - E_{VBM}^{BiOI}) - (E_{Sn3d}^{SnS} - E_{VBM}^{SnS}) + \Delta E_{CL} \quad (3.5)$$

กำหนดให้  $E_{Bi4f}^{BiOI} - E_{VBM}^{BiOI}$  แทน ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง Bi 4f และ VBM ของ BiOI

$E_{Sn3d}^{SnS} - E_{VBM}^{SnS}$  แทน ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง Sn 3d และ VBM ของ SnS

$\Delta E_{CL}$  แทน ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง Sn 3d และ Bi 4f ในสารคอมโพสิต

$$\Delta E_v = (159.37 - 1.17) - (487.23 - 0.03) + (487.40 - 159.36)$$

$$\Delta E_v = -0.96 \text{ eV}$$

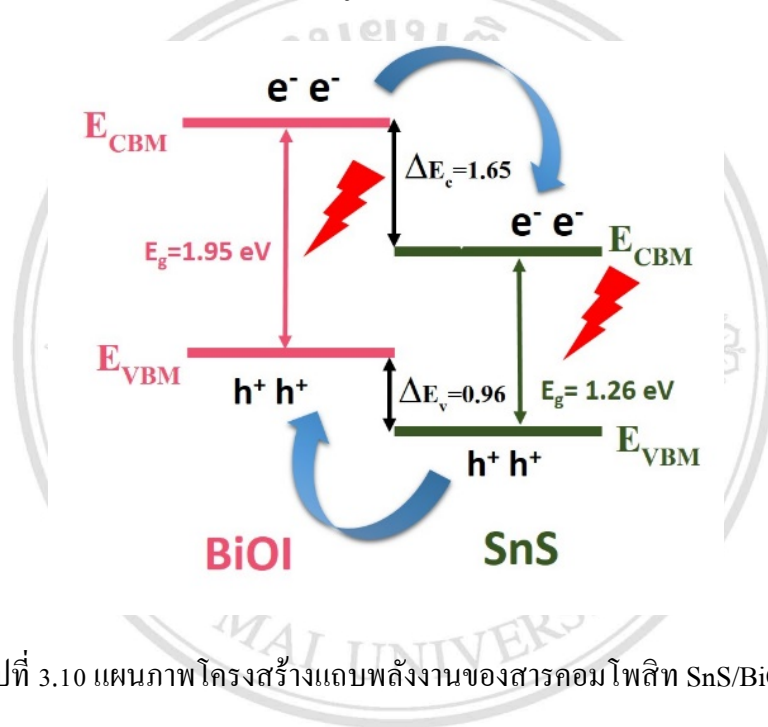
$\Delta E_v$  ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ -0.96 eV ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในการคำนวณค่า CBO หรือ  $\Delta E_c$  ของสารคอมโพสิตโดยใช้สมการ 3.6 จากสมการค่า  $\Delta E_v$  เท่ากับ -0.96 eV และค่า Eg ของ SnS และ BiOI จากผล UV-vis DRS ดังรูปที่ 3.9(ง) มีค่าเท่ากับ 1.26 และ 1.95 eV ตามลำดับ ดังนั้นค่า  $\Delta E_c$  สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta E_c = E_g^{BiOI} - E_g^{SnS} - \Delta E_v \quad (3.6)$$

$$\Delta E_c = 1.95 - 1.26 - (-0.96)$$

$$\Delta E_c = 1.65 \text{ eV}$$

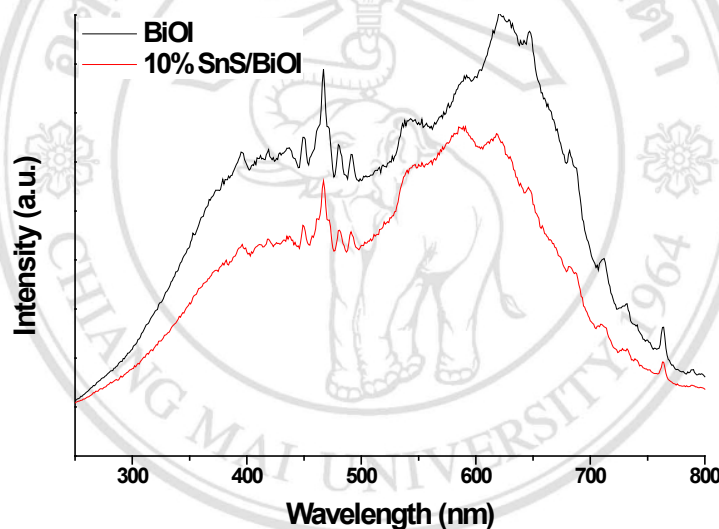
$\Delta E_c$  ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 1.65 eV ซึ่งค่าบวกแสดงถึงระดับพลังงานของแถบการนำของ BiOI อยู่สูงกว่า SnS [134] จากการคำนวณค่า VBO และ CBO ข้างต้นสามารถนำไปสร้างแผนภาพโครงสร้างแถบพลังงานของสารคอมโพสิต ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 แผนภาพโครงสร้างแถบพลังงานของสารคอมโพสิต SnS/BiOI

จากแผนภาพโครงสร้างแถบพลังงานของสารคอมโพสิตพบว่า BiOI และ SnS มีระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบการนำที่เหมาะสมกัน โดยระดับพลังงานของสารทั้งสองอยู่ในลักษณะคร่อมกันทำให้เกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 จากแผนภาพแสดงกลไกการเคลื่อนย้ายของ  $e^-$  และ  $h^+$  ผ่านรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 โดย  $e^-$  จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำของ BiOI ที่มีความเป็นลบสูงกว่ามายังแถบการนำของ SnS ที่มีความเป็นลบต่ำกว่า ซึ่งในขณะเดียวกัน  $h^+$  ที่มีประจุบวกจะเคลื่อนย้ายจากแถบเวเลนซ์ของ SnS ที่มีความเป็นบวกสูงกว่ามายังแถบเวเลนซ์ของ BiOI ที่มีความเป็นบวกต่ำกว่า [135] จากผลที่ได้พบว่าสารคอมโพสิตมีการแยกกันของของ  $e^-$  และ  $h^+$  อย่างมีประสิทธิภาพ จึงส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผล PL และ photocurrent ที่ใช้ในการวิเคราะห์เพื่อยืนยันการลดลงของอัตราการรวมกันใหม่ของของ  $e^-$  และ  $h^+$  ในสารคอมโพสิตดังกล่าวต่อไป

เทคนิค PL ใช้ในการวิเคราะห์อัตราการรวมกันใหม่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  ( $e^-h^+$  Recombination Rate) ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง เมื่ออิเล็กตรอนตกกลับมารวมกับโฮลจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปแบบของแสงฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค PL จากสเปกตรัม PL ความเข้มของฟลักซ์ที่ได้จะสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราการรวมกันใหม่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  เมื่อความเข้มของฟลักซ์ต่ำลงจะแสดงถึงการลดลงของอัตราการรวมกันใหม่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  ซึ่งมีผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้น [12, 75] จากรูปที่ 3.11 แสดงสเปกตรัม PL ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 215 nm เมื่อเปรียบเทียบกับ BiOI พบว่าสารคอมโพสิตมีความเข้มฟลักซ์ต่ำกว่า แสดงว่ามีอัตราการรวมกันใหม่ของ  $e^-$  และ  $h^+$  ลดลงหลังจากคอมโพสิตกับ SnS ซึ่งการเกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 ของสารคอมโพสิตนั้นมีผลทำให้เกิดการแยกกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  มีประสิทธิภาพ

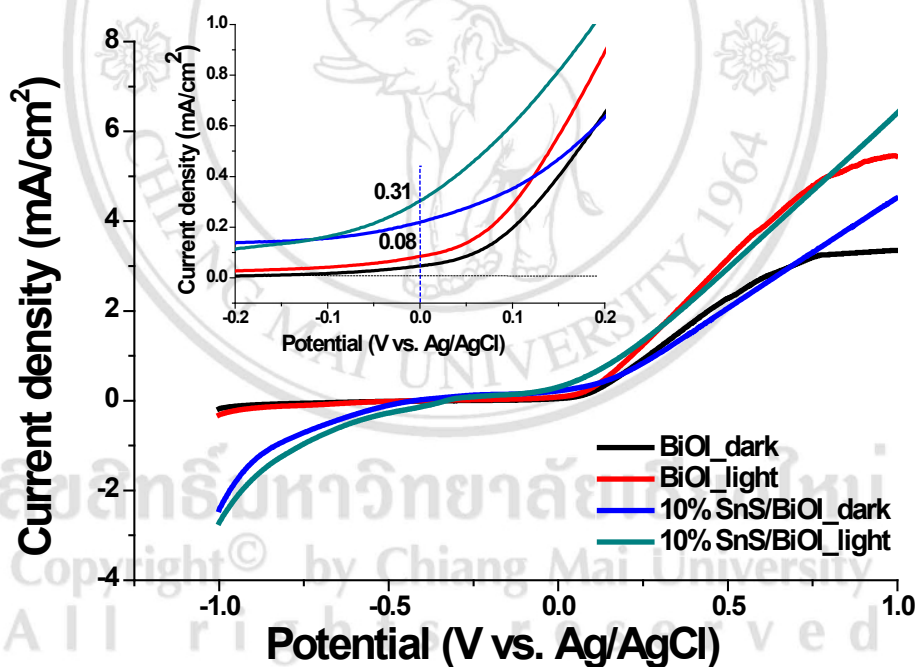


รูปที่ 3.11 สเปกตรัม PL ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

สำหรับตำแหน่งความเข้มฟลักซ์สูงสุดที่ได้สามารถแปลงค่าความยาวคลื่นให้อยู่ในรูปแบบของพลังงานที่เกิดจากการตกกลับของ  $e^-$  มารวมกับ  $h^+$  แต่ไม่สามารถใช้หาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุได้ เนื่องจากสเปกตรัม PL ที่ได้ในการทดลองพบฟลักซ์ย่อยๆหลายฟลักซ์ที่มีความซับซ้อน ซึ่งอาจเกิดจากความบกพร่องแบบจุดที่เกิดจากอนุภาคหายไปจากตำแหน่งที่ควรมีจึงมีที่ว่างเกิดขึ้น (Vacancy Point Defect) เช่น O หรือ Bi vacancy ที่อาจเกิดขึ้นใน BiOI ทำให้เกิดแถบพลังงานจากความบกพร่อง (Defect Energy Band) เกิดขึ้น ซึ่งอาจส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้ไม่ถูกต้อง ดังนั้นจึงไม่นิยมใช้เทคนิค PL ในการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุ [136-137]

นอกจากเทคนิค PL การวัดกระแสไฟฟ้าเชิงแสง (Photocurrent Measurement) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่สามารถใช้วิเคราะห์ประสิทธิภาพในการแยกกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  ( $e^- - h^+$  Separation Efficiency) ซึ่ง

เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการเคลื่อนย้าย  $e^-$  และ  $h^+$  ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการแยกกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  สามารถยืนยันจากการวัดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเชิงแสงที่เกิดขึ้น (Photocurrent Density) โดยเทคนิค LSV ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเชิงแสงที่สูงแสดงถึงความสามารถในการแยก  $e^-$  และ  $h^+$  เพื่อไปเกิดปฏิกิริยาได้มาก จึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงขึ้น [138-139] รูปที่ 3.12 แสดงผล LSV ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI พบว่าเมื่อตรวจวัดในสภาวะไร้แสงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเชิงแสงที่เกิดขึ้นมีค่าต่ำกว่าสภาวะฉายแสงทั้งใน BiOI และสารคอมโพสิต หลังจากการฉายแสงเมื่อเปรียบเทียบความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ ณ ศักย์ไฟฟ้า 0 V ซึ่งเป็นจุดที่ไม่ได้ทำการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ตัวเร่งปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น จึงเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของ  $e^-$  จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากผลที่ได้พบว่าสารคอมโพสิตมีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่า BiOI ดังนั้นสารคอมโพสิตจึงมีประสิทธิภาพในการแยกกันของ  $e^-$  และ  $h^+$  มากกว่า จึงส่งผลให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.12 ผล LSV ของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

### 3.4 การอธิบายกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการทดสอบหาแอคทีฟสปีชีส์หลัก

ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดของ  $e^-$  และ  $h^+$  ขึ้น ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนและไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็น ซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล

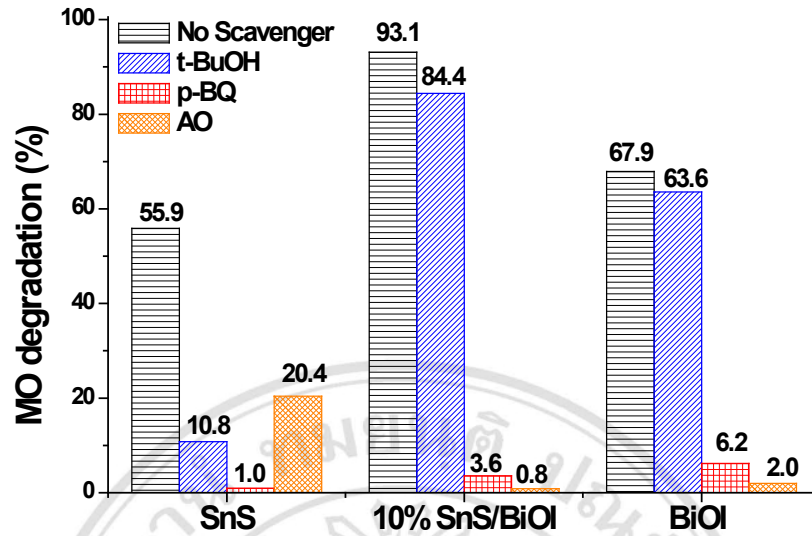
(Superoxide Radical,  $O_2^{\cdot-}$ ) และไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl Radical,  $\cdot OH$ ) ตามลำดับ ซึ่ง  $e^-$ ,  $h^+$ ,  $O_2^{\cdot-}$  และ  $\cdot OH$  ที่เกิดขึ้นจัดเป็นแอกทีฟสปีชีส์ (Active Species) ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อน [140] ในการทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO จะทำการเติมสารดักจับแอกทีฟสปีชีส์ (Radical Scavenger) ลงไปในกระบวนการย่อยสลาย MO ซึ่งสารดักจับแอกทีฟสปีชีส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ t-BuOH, p-BQ และ AO สำหรับดักจับ  $\cdot OH$ ,  $O_2^{\cdot-}$  และ  $h^+$  ตามลำดับ ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สารดักจับแอกทีฟสปีชีส์ที่ใช้ในกระบวนการทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [64, 141-142]

สารดักจับแอกทีฟสปีชีส์	แอกทีฟสปีชีส์
Tert- butanol (t-BuOH)	$\cdot OH$
Para-benzoquinone (p-BQ)	$O_2^{\cdot-}$
Ammonium oxalate (AO)	$h^+$

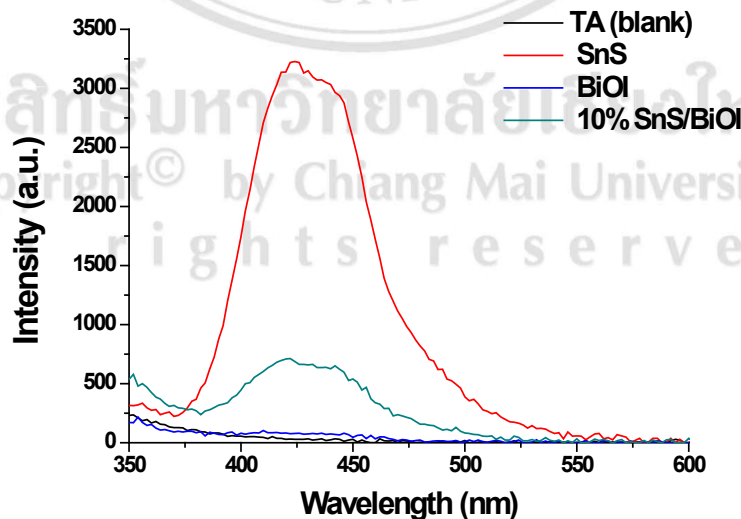
จากรูปที่ 3.13 แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO ของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI ทั้งในระบบที่มีและไม่มีสารดักจับแอกทีฟสปีชีส์ พบว่าในกรณีของ BiOI และสารคอมโพสิต 10%BiOI/SnS หลังจากเติม t-BuOH ลงไปแสดงผลที่คล้ายกันโดยพบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO ถูกยับยั้งเพียงเล็กน้อยแสดงว่า  $\cdot OH$  ไม่ใช่แอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO แต่เมื่อเติม AO และ p-BQ ลงไปพบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO ถูกยับยั้งเกือบทั้งหมดแสดงว่า  $h^+$  และ  $O_2^{\cdot-}$  เป็นแอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO ส่วนในกรณีของ SnS พบว่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายถูกยับยั้งมากที่สุดเมื่อเติม p-BQ แสดงว่า  $O_2^{\cdot-}$  เป็นแอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO ส่วนการเติม AO และ t-BuOH ลงไปจะให้ผลการยับยั้งที่น้อยกว่าแสดงว่ามี  $h^+$  และ  $\cdot OH$  ปะการุกอยู่แต่ไม่ใช่แอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO

Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูปที่ 3.13 ผลการทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลักในการย่อยสลาย MO ในระบบของ SnS, BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI

ถ้าสำหรับปริมาณของ  $\cdot\text{OH}$  ที่ถูกผลิตขึ้นสามารถตรวจวัดโดยเทคนิค photoluminescence-terephthalic acid (PL-TA) ซึ่งในการทดลองจะเติม TA ลงไปเพื่อจับกับ  $\cdot\text{OH}$  เกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2-hydroxyterephthalic acid (HTA) และถูกตรวจวัดโดยเทคนิค PL ซึ่งความเข้มของสเปกตรัม PL ที่ตรวจวัดได้แสดงถึงปริมาณของ HTA ที่ถูกผลิตขึ้นซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของ  $\cdot\text{OH}$  ที่ถูกผลิตในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา [143-144]



รูปที่ 3.14 สเปกตรัม PL ของ TA (Blank), SnS, BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI ที่ตรวจวัดได้ที่เวลา 1 ชั่วโมง

สเปกตรัม PL ของ TA (Blank), SnS, BiOI และสารคอมโพสิต 10%SnS/BiOI ที่เกิดจากกระตุ้นด้วยแหล่งกำเนิดแสงที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 315 nm แสดงดังรูปที่ 3.14 จากสเปกตรัมที่ได้ปรากฏพีคการคายแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 425 nm เมื่อทำการทดสอบในสภาวะที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Blank) พบว่าไม่ปรากฏพีคของ TAOH ยืนยันว่า TA ไม่เกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์ และหลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลงไปและฉายแสงวิเลตเป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่า SnS มีความเข้มพีคสูงที่สุดบ่งชี้ว่ามี  $\cdot\text{OH}$  เกิดขึ้นจำนวนมากในกระบวนการย่อยสลาย MO ในขณะที่ BiOI มีความเข้มพีคต่ำที่สุด ซึ่งใกล้เคียงกับ blank แสดงว่ามีปริมาณ  $\cdot\text{OH}$  เกิดขึ้นน้อยมากในกระบวนการย่อยสลาย MO หลังจากคอมโพสิต BiOI ด้วย SnS พบว่าสารคอมโพสิตที่ได้มีความเข้มพีคสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ BiOI แสดงถึงปริมาณ  $\cdot\text{OH}$  ที่เพิ่มขึ้นในกระบวนการย่อยสลาย MO ที่อาจจะส่งผลต่อการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved