



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “Visible-light-induced degradation of organic
contaminant over bismuth vanadate-silicon
dioxide composites with reduced graphene oxide”

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงดาว จันทร์เนย

มกราคม 2562

สัญญาเลขที่ MRG6080097

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “Visible-light-induced degradation of organic
contaminant over bismuth vanadate-silicon
dioxide composites with reduced graphene oxide”

ผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงดาว จันท์เนย

สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และต้นสังกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.และต้นสังกัด
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

รหัสโครงการ: MRG6080097

ชื่อโครงการ: Visible-light-induced degradation of organic contaminant over bismuth vanadate-silicon dioxide composites with reduced graphene oxide

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร. ดวงดาวจันทร์เนย หัวหน้าโครงการ
รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์ นักวิจัยที่ปรึกษาหลัก

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

คำหลัก (key words) : Bismuth vanadate; Graphene oxide, Silicon dioxide, Photocatalysis

บทคัดย่อ

PART I: การสังเคราะห์ แกรฟีนออกไซด์ (GO)

งานวิจัยนี้ ประเมินความสำเร็จในการสังเคราะห์การสังเคราะห์ แกรฟีนออกไซด์ (GO) โดยกระบวนการ ออกซิเดชันและกระบวนการหลุดลอก (Exfoliation) ของสารตั้งต้นแกรไฟต์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 12 24 และ 72 ชั่วโมง สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ที่ Oxidative aging time 72 ชั่วโมง ปรากฏพีคหลักของ XRD ที่ตำแหน่งกับระนาบ hkl (001) ที่เป็นตำแหน่งหลักของแกรฟีนออกไซด์ เนื่องจากสารตั้งต้นแกรไฟต์มีระยะเวลาที่ทำให้เกิดการแทรกตัวของชั้นน้ำทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในแต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นหาก การกระตุ้นด้วยแรงเพียงชนิดเดียวก็สามารถหลุดลอก (Exfoliation) ออกเป็น GO ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ระยะห่างระหว่างระนาบที่เปลี่ยนแปลงไป บ่งบอกถึงการมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเกาะอยู่บริเวณขอบของ GO โดยยืนยันได้จากประจุบนผิวของ GO ที่มีค่าลบในทุกช่วง pH สำหรับการสังเคราะห์ GO ที่ Oxidative aging time ระยะเวลา 12 และ 24 ชั่วโมงนั้น หมู่ฟังก์ชันที่แทรกตัวและเกาะบนระนาบของโครงสร้างแผ่น GO หลังจากออกซิเดชันและกระบวนการหลุดลอก (Exfoliation) ยังเกิดไม่สมบูรณ์ ทำให้มีตำหนิ (defect) จากสารตั้งต้นแกรไฟต์และแกรไฟต์ออกไซด์ไปทำลายลักษณะสัญญาณของแกรฟีนออกไซด์สังเกตได้จากสเปกตรัมรามานที่มีสัญญาณความเข้มลดลง นอกจากนี้ที่ Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง ความเข้มของสัญญาณสเปกตรัมรามานที่สูงยังแสดงถึงขนาดที่เพิ่มขึ้นของ in-plane sp^2 สอดคล้องกับปริมาณของ GO ที่มากขึ้น

PART 2: การสังเคราะห์ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) จากฟางข้าว (Rice straw, RS) เพื่อใช้เป็นวัสดุ ในการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตระหว่าง $BiVO_4$ และ RS (SiO_2)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ (RS, SiO₂) BiVO₄, และวัสดุคอมโพสิต BiVO₄/SiO₂ หรือ BiVO₄/RS composites สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำเสีย ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จะสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สำหรับสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบจะสังเคราะห์ด้วย วิธีการกระตุ้นทางเคมี (Chemical Activation) แล้วนำไปเผาด้วย Muffle Furnace ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง โดยพบว่า BiVO₄ เป็นสีเหลืองส่วนสารดูดซับรูปพรุนสูงจาก แคลบเป็นสีดำและวัสดุคอมโพสิตจะมีสีเหลืองที่เข้มกว่า BiVO₄ จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง สามารถสรุปได้ดังนี้ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า BiVO₄ และ BiVO₄/RS composites มีโครงสร้างเป็นเฟสโมโนคลีนิกของ BiVO₄ โดยที่ระดับความเข้ม ของพีคมีความคล้ายกันกับพีคของ BiVO₄ เนื่องจากปริมาณของสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ (RS) ที่เติมลงไปผสมกับ BiVO₄ นั้นมีปริมาณที่น้อยมากจึงทำให้พีคของสารดูดซับรูปพรุนสูงจาก แคลบจึงไม่ปรากฏขึ้นมา การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ BiVO₄ มีลักษณะเป็นทรงกลม ส่วนสารดูดซับรูปพรุนสูงจาก แคลบ (RS) นั้นจะมีลักษณะรูปพรุนที่เกาะกลุ่มเรียงกันอย่างไม่เป็นระเบียบ และในกรณีของวัสดุ คอมโพสิต พบว่ามีอนุภาคของ BiVO₄ เข้าไปแทรกตัวอยู่ในพื้นผิวและบริเวณรูปพรุนของสารดูด ซับรูปพรุนสูงจากแคลบ การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสาร 2-chlorophenol ภายใต้แสงวิสิเบิลเป็นเวลา 120 นาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ BiVO₄/RS composites มีประสิทธิภาพสูงกว่ากรณีของ BiVO₄ เนื่องจากสารดูดซับรูปพรุนสูง จากแคลบที่มี SiO₂ เป็นส่วนประกอบหลักนั้นมีพื้นที่ผิวที่สูง (351.3481 m²/g) จึงมีส่วนช่วยใน เรื่องของการดูดซับสาร 2-chlorophenol ให้เข้าเกาะอยู่ที่บริเวณพื้นผิวของ BiVO₄ ซึ่งทำให้ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเกิดได้ดียิ่งขึ้น

PART 3: สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตแบบ Core-shell layer ระหว่าง GO, SiO₂, และ BiVO₄ (BiVO₄/SiO₂/GO composites)

ใน part นี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตแบบ Core-shell layer ระหว่าง GO, SiO₂, และ BiVO₄ (BiVO₄/SiO₂/GO composites) โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมด ประกอบด้วย BiVO₄, BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites มาการตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทาง กายภาพ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction patterns) พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites มีโครงสร้างเหมือนกับ BiVO₄ บริสุทธิ์ตรงกับระนาบ และโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิก (Monoclinic structure) ส่วนแกรฟีนออกไซด์ (GO) ที่สังเคราะห์ได้มีพีคหลักที่ 2θ = 10.5° ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคหลักของแกรฟีนออกไซด์ อย่างไรก็ตามจะสังเกตว่าพีค (Peak intensity) ของ รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของ BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites มีความ

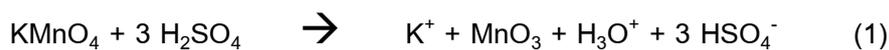
เข้มที่ต่ำและฐานของพีคค่อนข้างกว้างกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ BiVO_4 บริสุทธิ์ เพื่อวิเคราะห์อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ (recombination ด้วยการวัดการสัญญานการปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค Photoluminescence (PL) จากการวิเคราะห์พบว่า PL intensity ของ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites มีความเข้มพีคต่ำกว่าตามลำดับ แสดงว่ามีอัตราการรวมกันใหม่ จากผลการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites พบว่ามีอนุภาคนาโนทรงกลมของ BiVO_4 ขนาดประมาณ 5-10 นาโนเมตรผสมอยู่กับรูปร่างแบบแผ่นที่มีความหนาของ SiO_2 ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างแบบแผ่นบางของ GO sheet

รายละเอียดผลการดำเนินงานของโครงการ

PART 1 : สังเคราะห์ และการตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพของแกรไฟีน ออกไซด์ (GO) ด้วยวิธีการทางเคมี (Hummer method)

ขั้นตอนการเตรียมสาร

1. ผสมผงแกรไฟต์ กับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น คนสารผสมจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติม โซเดียมไนเตรตที่อัตราส่วนต่อน้ำหนักแกรไฟต์เท่ากับ 2:1 (weight ration of 2:1) จากนั้นทำการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ผสมกันในบีกเกอร์ที่แช่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง ที่อุณหภูมิ 15°C ประมาณ 1 ชั่วโมง ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ต้องทำด้วยความระมัดระวัง หากไม่ควบคุมอุณหภูมิ อาจเกิดการระเบิดได้เนื่องจากความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาสูงมาก
2. ขณะเกิดปฏิกิริยาสีของสารผสมจะกลายเป็นสีเขียวอมน้ำตาล และอาจมีแก๊ส NO_x ปลอยออกมา โดยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เติมลงไปจะทำหน้าที่เป็นตัว oxidant (dihydroxylations) ทำให้เกิดแก๊ส NO_x ลดลง สารที่ได้จากปฏิกิริยา คือ Diamanganeseheptoxide (Mn₂O₇) แสดงดังสมการ (1) และ (2) ซึ่ง Mn₂O₇ ที่เกิดขึ้นจะเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการเกิดออกซิเดชันกับโครงสร้างของแกรไฟต์ให้กลายเป็นแกรไฟต์ออกไซด์



** จากนั้นค่อยๆเติมน้ำปราศจากไอออน (DI water) และคนสารผสมต่อเนื่องไปอีกเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิ 35°C เพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและกระบวนการหลุดลอก (Exfoliation process)

3. เพื่อที่จะศึกษา Oxidative aging time ที่มีต่อสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของแกรไฟีนออกไซด์ สารผสมข้างต้นได้ถูกแช่ทิ้งไว้ในน้ำ DI ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน 12, 24 และ 72 ชั่วโมง (Oxidative aging time) เพื่อศึกษาว่าภายใต้ระยะเวลาเท่าไรจึงจะเกิด Exfoliation process ที่สมบูรณ์ นั้นหมายถึงการเกิดเฟสแกรไฟีนออกไซด์ที่สมบูรณ์ด้วย *สารผสมที่ได้ในขั้นตอนนี้สีจะเปลี่ยนจากสีเขียวอมน้ำตาลไปเป็นสีน้ำตาลเข้ม
4. หลังจากเสร็จสิ้น Exfoliation process ทำการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อรีดิวซ์เปอร์แมงกาเนตและแมงกานีสไดออกไซด์ที่หลงเหลือในปฏิกิริยา *สารผสมแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้นี้จะมีสีเหลืองน้ำตาล
5. ล้างตะกอนแกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยน้ำปราศจากไอออน ปรับค่า pH ให้เป็นกลางด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 M และแยกตะกอนโดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง

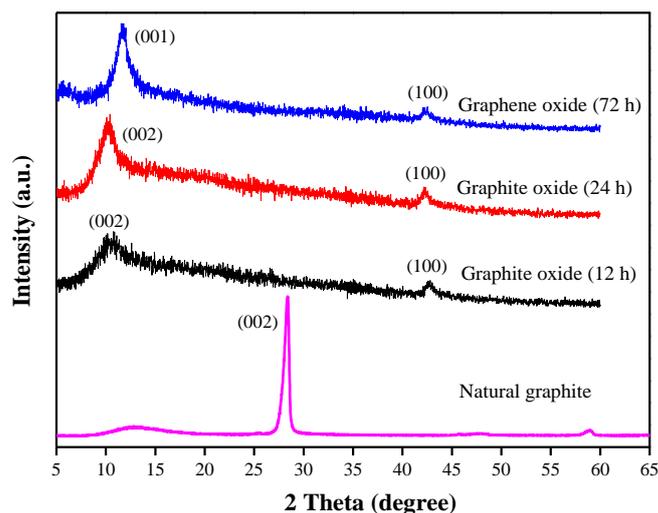
ความเร็วสูง (Centrifugation) ที่ความเร็วรอบ 5000 rpm นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และบดให้เป็นผงเพื่อนำไปทำเป็นวัสดุคอมโพสิตต่อไป

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

แกรไฟต์ออกไซด์ (GO) ที่สังเคราะห์ ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลาแตกต่างกัน 12, 24 และ 72 ชั่วโมง ถูกนำมาวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD, Raman, BET, zetapotential, FESEM และ TEM จากนั้นเลือกสภาวะการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดที่ให้ผลแกรไฟต์ออกไซด์ สมบูรณ์ที่สุด เพื่อนำกระบวนการและสภาวะนี้ไปสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต ต่อไป

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction analysis, XRD)

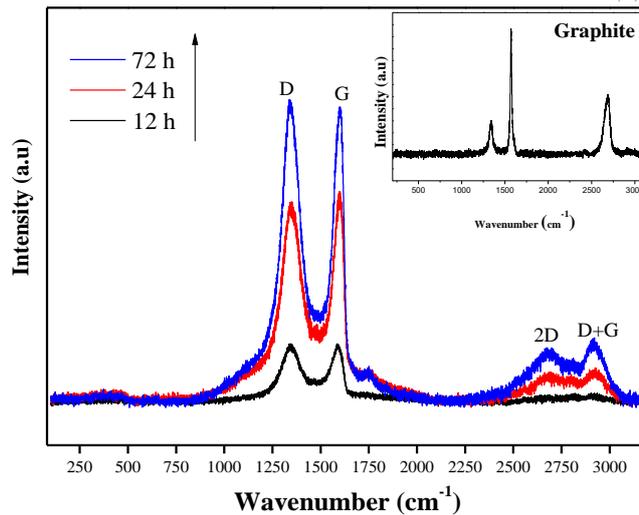
จากผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction analysis, XRD) แสดงดังรูปที่ 1 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้นแกรไฟต์ พบที่มุม $2\theta = 26.5^\circ$ สำหรับเกิดออกซิเดชันและกระบวนการหลุดลอก (Exfoliation) ของสารตั้งต้น แกรไฟต์ ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ปรากฏพีคที่มุม $2\theta = 10.8^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (002) และตำแหน่งพีคหลักของแกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide) ในขั้นตอนนี้เกิดจากการใช้กรดแก่หรือตัวออกซิแดนท์มาออกซิไดส์สารตั้งต้นแกรไฟต์ได้เป็น “แกรไฟต์ออกไซด์” ซึ่งกลุ่มของออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลจะเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้น ของแกรไฟต์ สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ที่ Oxidative aging time 72 ชั่วโมง ปรากฏพีคหลักที่ตำแหน่ง $2\theta = 10.8^\circ$ ในระนาบ (001) ตรงกับตำแหน่งหลักของแกรไฟต์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์แกรไฟต์ด้วยวิธีทางเคมี ที่ Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง มีระยะเวลาที่ทำให้เกิดการแทรกตัวของชั้นน้ำทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ในแต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นหาก การกระตุ้นด้วยแรงเพียงนิดเดียวก็สามารถหลุดลอก (Exfoliation) ออกเป็น “แกรไฟต์ออกไซด์” (Graphene oxide, GO) ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ระยะห่างระหว่างระนาบที่เปลี่ยนแปลงไป บ่งบอกถึงการมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเกาะอยู่บริเวณขอบของแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งคณะผู้วิจัยจะทำการวิเคราะห์ในส่วนนี้ต่อไป



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลาแตกต่างกัน 12, 24 และ 72 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปคโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

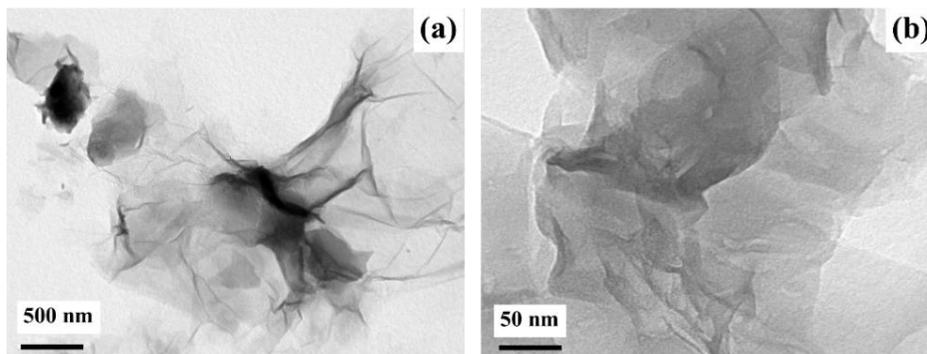
การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยรามานสเปคโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ด้วยการกระตุ้นของแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 514.5 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 2 พบว่าสเปกตรัมรามานของแกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลาแตกต่างกัน 12, 24 และ 72 ชั่วโมง ปรากฏ D-peak และ G-peak ที่ตำแหน่ง 1338 cm^{-1} และ 1580 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งตรงกับตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันหลัก (Functional group) ของแกรไฟีนออกไซด์ อย่างไรก็ตามแกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมงให้สเปกตรัมรามานที่มีความเข้มของสัญญาณสูงที่สุด ($72 > 24 > 12$ ชั่วโมง) เนื่องจากที่ Oxidative aging time ระยะเวลา 12 และ 24 ชั่วโมงนั้น หมู่ฟังก์ชันที่แทรกตัวและเกาะบนระนาบของโครงสร้างแผ่นแกรไฟีนออกไซด์หลังจากออกซิเดชันและกระบวนการหลุดลอก (Exfoliation) ยังเกิดไม่สมบูรณ์ ทำให้มีตำหนิ (defect) จากสารตั้งต้นแกรไฟต์และแกรไฟต์ออกไซด์ไปทำลายลักษณะสัญญาณของแกรไฟีนออกไซด์สังเกตได้จากสเปกตรัมที่มีสัญญาณความเข้มลดลง นอกจากนี้ที่ Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง ความเข้มของสัญญาณสเปกตรัมรามานที่สูงยังแสดงถึงขนาดที่เพิ่มขึ้นของ in-plane sp^2 สอดคล้องกับปริมาณของแกรไฟีนออกไซด์ที่มากขึ้น



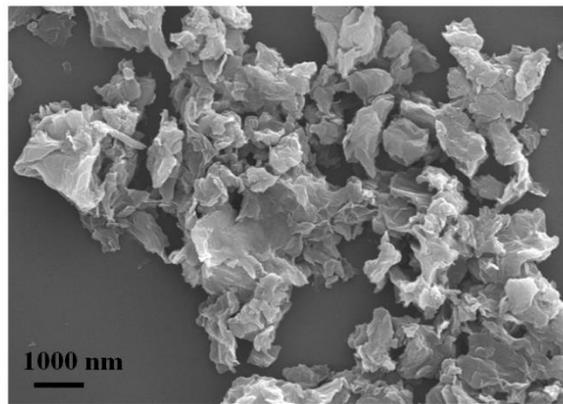
รูปที่ 2 สเปกตรัมรามานของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลาแตกต่างกัน 12, 24 และ 72 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field emission scanning electron microscopes, FESEM)

จากนั้นนำแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ที่เวลา 72 ชั่วโมง มาวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังรูปที่ 3 และ สำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) แสดงดังรูปที่ 4 พบว่า แกรฟีนออกไซด์ (GO) แสดงชั้นบางๆ พับไปมาคล้ายกระดาษที่ขรุขระ (Typical wrinkled structure) และโปร่งใส (Transparent) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแกรฟีนออกไซด์



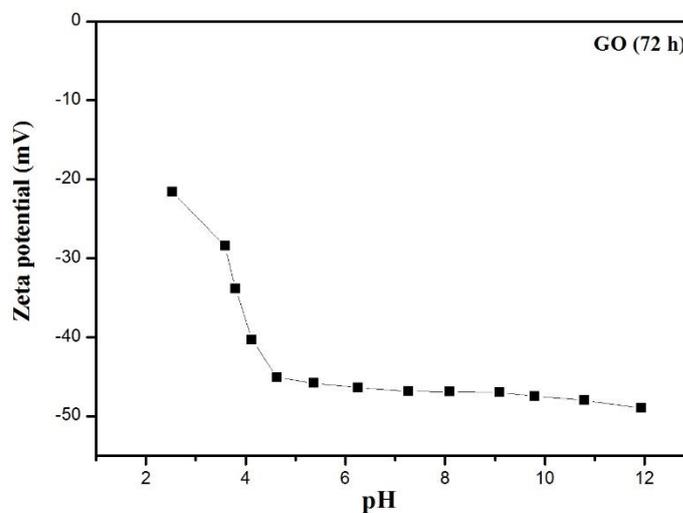
รูปที่ 3 ภาพถ่าย TEM ของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง



รูปที่ 4 ภาพถ่าย FESEM ของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวด้วยเทคนิคซีต้าโพเทนเชียล (zeta potential)

จากการวิเคราะห์ประจุบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง โดยการ vary ค่า pH ในช่วง 2–12 โดยใช้ 1 M HCl และ 1 M NaOH พบว่าค่าประจุบนพื้นผิว (isoelectric point) ของ GO มีค่าเป็นลบในทุกช่วง pH และมีค่า Zetapotential ต่ำกว่า -20 mV (**รูปที่ 5**) จากการทดลองข้างต้นสามารถวิเคราะห์และนำไปใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต เพื่อปรับค่าพีเอชระหว่างการทดลอง เพื่อให้อนุภาคของ BiVO_4 และ GO เกิดคอมโพสิตในลักษณะของการเกิดแรงดึงดูดระหว่างประจุของสารทั้งสอง (Electrostatic force)



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง zeta potential และค่าพีเอชเพื่อหาค่า isoelectric point บนพื้นผิว ของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยเทคนิค BET

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคบรูว์ส์เอมเมทและเทลเลอร์ ของแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย Oxidative aging time ระยะเวลา 72 ชั่วโมง แสดงตารางที่ 1 พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 1323.39 m²/g สอดคล้องกับเส้นผ่านศูนย์กลางของ BET มีค่าเท่ากับ 2.06 nm จัดอยู่ในประเภทรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนมีค่าเท่ากับ 0.68 cm³/g

ตารางที่ 1 BET surface properties of GO (72 h).

V _m (cm ³ /g)	Pore size diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Specific surface area (m ² /g)
304	2.06	0.68	1323.39

PART 2 : สังเคราะห์และการตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพของวัสดุคอมโพสิต BiVO_4 และ SiO_2 ที่เตรียมมาจากฟางข้าว (rice straw, RS) ($\text{BiVO}_4/\text{RS composite}$)

ขั้นตอนการสังเคราะห์

1. การสังเคราะห์สารดูดซับรูปทรงสูง SiO_2 จากแกลบข้าว (Rich Husk, RS)

1.1 นำแกลบข้าว 150 กรัม มาล้างทำความสะอาดเพื่อกำจัดฝุ่นละอองและสิ่งสกปรก หลังจากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบแห้งชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.2 ขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมี (Chemical Activation) นำแกลบข้าวที่แห้งสนิทมา 70 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ 500 ml ประมาณ 3/4 ของความสูงบีกเกอร์ มาผสมกับ 500 ml ของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 3 M ทำการจุ่มแช่ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

*ระหว่างกระบวนการจุ่มแช่ จะเกิดการคายความร้อนเกิดขึ้น บีกเกอร์จะร้อนมาก อาจทำให้เกิดการระเบิดได้ ดังนั้นจึงต้องนำบีกเกอร์ไปแช่ในอ่างน้ำตลอดเวลา โดยแกลบข้าวจะดูดซับเอาสารละลาย HCl เข้าไปแทรกตัวอยู่ตามรูพรุนบนผิว และเมื่อนำไปเผากระตุ้นที่อุณหภูมิสูงในขั้นตอนต่อ จะทำให้เกิดการสลายตัวของ HCl และเปลี่ยนเป็นก๊าซที่ระเหยออกไปทำให้เกิดโครงข่ายของรูพรุน (Template) ขึ้นเป็นจำนวนมาก

1.3 หลังจากจุ่มแช่แกลบข้าวในสารละลาย HCl ครบกำหนดเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบแห้งด้วยตู้อบชนิดควบคุมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

1.4 นำวัตถุดิบที่ได้จาก ข้อที่ 1.3 มาเผาด้วย Muffle Furnace ที่อุณหภูมิ 550°C เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง

2. การสังเคราะห์ BiVO_4 โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

2.1 ชั่ง Bismuth vanadate และ Ammonium vanadate ละลายด้วยสารละลายกรด HNO_3 เข้มข้น 2 mol/dm^3 ปริมาตร 100 mL คนจนละลายหมด ปรับค่าความเป็นกรด – เบส ให้เท่ากับ 11 ด้วยสารละลาย NaOH

2.2 เมื่อครบกำหนดเวลา 2 ชั่วโมงแล้วจะเกิดตะกอน จากนั้นนำมาปั่นแยกด้วยเครื่อง Centrifugation และล้างตะกอนด้วย DI water และ Ethanol แล้วนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา ที่จะทำให้เกิดเป็น BiVO_4 (monoclinic phase)

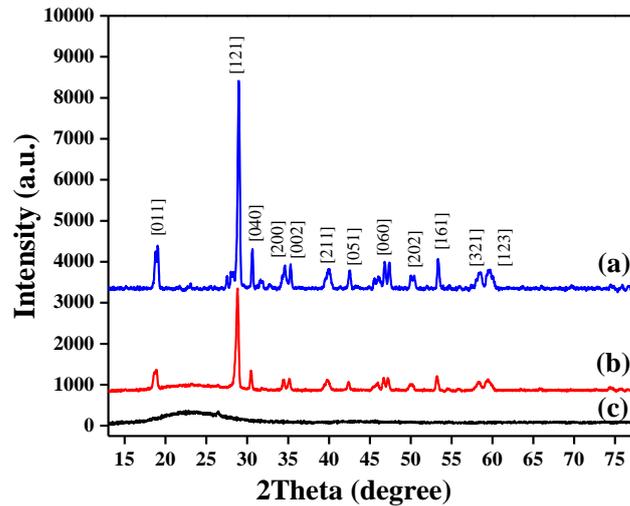
**ส่วนขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$ หรือ $\text{BiVO}_4/\text{RS composites}$ จะมีขั้นตอนการเติมผง SiO_2 ลงไป หลังจากขั้นตอนการปรับค่าความเป็นกรด – เบส

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์และการทดสอบประสิทธิภาพของ BiVO_4 , สารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ (RS) และ BiVO_4/RS composites โดยเริ่มจากการเตรียมสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ (RS) ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมี (Chemical Activation) แล้วนำมาเผาด้วย Muffle Furnace ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ส่วน BiVO_4 เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) แล้วทำการเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และจากนั้นก็นำเอา BiVO_4 ไปทำเป็นวัสดุคอมโพสิตกับสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ร่วมกับการเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารตัวอย่างทั้งสามที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ X-ray diffraction patterns (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM), UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS-UV-visible) และเทคนิค Brunauer–Emmett–Teller N_2 adsorption (BET) โดยมีรายละเอียดการหาลักษณะเฉพาะ ดังนี้

ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer , XRD)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BiVO_4 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C พบว่ามีโครงสร้างเป็นเฟสโมโนคลินิกของ BiVO_4 โดยผลที่ได้จะแสดงดังรูปที่ 6 พบว่า มีสัญญาณของโครงสร้างผลึกที่คล้ายกัน คือสัญญาณโครงสร้างผลึก 2θ ที่ตำแหน่ง 18.9°, 28.8° และ 35° ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของ BiVO_4 โดยมีระนาบผลึกเป็น (011), (121) และ (040) สำหรับสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ นั้นพบว่ามีความเป็นผลึกต่ำ แสดงว่าสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบที่สังเคราะห์ได้นั้น อยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous phase) ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุคอมโพสิตนั้น สามารถอธิบายได้ว่า รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุคอมโพสิตจะมีลักษณะเช่นเดียวกับกับ BiVO_4 จะเห็นได้ว่าความเข้มของพีคไม่แตกต่างกัน เนื่องจากวัสดุคอมโพสิตนั้นมีส่วนผสมระหว่าง BiVO_4 กับ สารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบ ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากปริมาณของสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบที่เติมลงไป ใน BiVO_4 นั้น มีปริมาณน้อยเกินไปจึงทำให้พีคของสารดูดซับรูปพรุนสูงจากแคลบจึงไม่ปรากฏ



รูปที่ 6 XRD patterns of (a) pure BiVO_4 , (b) BiVO_4/RS composites, and (c) the characteristic peaks of amorphous SiO_2 in RS adsorbent

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค (UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometry , DRS UV-Vis)

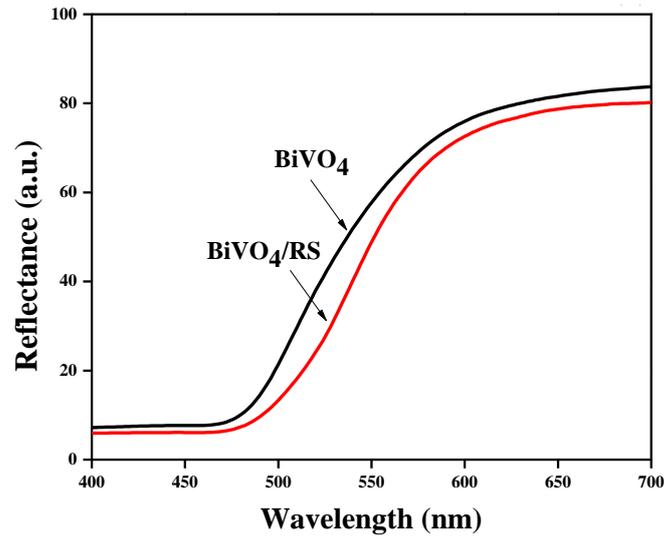
เนื่องจากตัวอย่างที่ทดสอบเป็นของแข็งที่เป็นผง ผลจากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometry (DRS UV-Vis) จึงรายงานในรูปค่าการสะท้อนแสง (% Reflectance) แสดงดังรูปที่ 7 จากนั้นนำข้อมูลมาวิเคราะห์ช่วงความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (Absorption spectra) โดยใช้สมการของ Kubelka-Munk แสดงดังสมการ

$$A = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

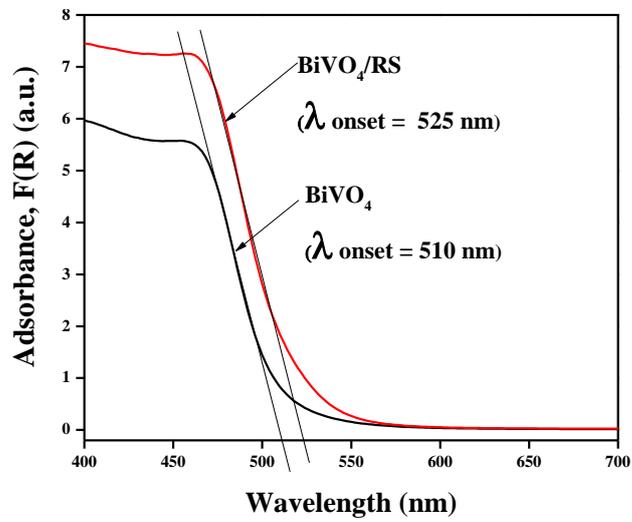
เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

R คือ ค่าการสะท้อนแสง

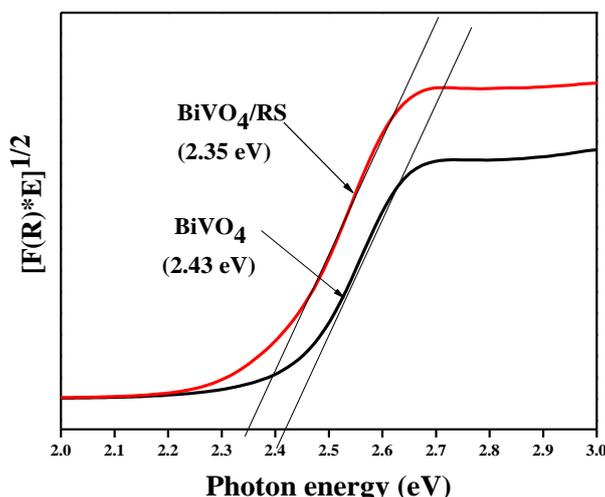
โดยให้ พังก์ชันของ Kubelka-Munk เป็นแกน y และความยาวคลื่นเป็นแกน x จากนั้นลากเส้นสัมผัสตัดแกน x ที่ $y = 0$ ณ ตำแหน่งค่าความยาวคลื่นนั้น เรียกว่า ช่วงการดูดกลืนแสงเริ่มต้น (adsorption eged) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละชนิด แม้ว่าจะเป็นสารชนิดเดียวกัน ค่าที่ได้อาจจะแตกต่างกันไปได้ ขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างประมาณได้จากความยาวคลื่นที่เส้นสัมผัสนั้นตัดผ่าน แสดงดังรูปที่ 8



រូបភាព ៧ UV-vis reflectance spectra of pure BiVO_4 and BiVO_4/RS composites.



រូបភាព ៨ Kubelka-Munk adsorption function of pure BiVO_4 and BiVO_4/RS composites.



รูปที่ 9 Optical band gaps of pure BiVO₄ and BiVO₄/RS composites.

การคำนวณค่าช่องว่างพลังงาน (band gap) จะหาได้จากการลากเส้นตรงที่มาตัดผ่านสเปกตรัมแกน x แล้วจึงนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้มาทำการคำนวณ โดยใช้การแทนค่าในสมการด้านล่าง เพื่อใช้คำนวณหาค่าพลังงานระดับพลังงาน (band gap) ของสารตัวอย่างแต่ละตัว

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

โดยที่ E_g = ค่าแถบพลังงาน (eV)

h = ค่าคงที่ของพลังค์ (6.67×10^{-34} J.s)

c = ความเร็วแสง (3×10^8 m.s⁻¹)

λ_{onset} = ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน (nm)

จากการแทนค่าในสมการพบว่าค่าช่องว่างของระดับพลังงาน (band gap) ของ BiVO₄ และ BiVO₄/RS composites มีค่าเท่ากับ 2.43 eV และ 2.35 eV ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการนำสารดูดซับที่มีรูพรุนสูงจากแคลบ (RS) มาผสมเข้ากับ BiVO₄ ทำให้การดูดกลืนแสงของ BiVO₄ เลื่อนไปสู่ความยาวคลื่นที่มากขึ้น โดยเพิ่มจาก λ_{onset} 510 นาโนเมตร ไปเป็น λ_{onset} 525 นาโนเมตร ซึ่งจะสอดคล้องกับค่าช่องว่างระดับพลังงาน (band gap) ที่ลดลงจาก 2.43 eV ไปเป็น 2.35 eV สำหรับบิสมัทวานาเดตและวัสดุคอมโพสิต ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 2 และ รูปที่ 9

เนื่องจาก Si⁴⁺ ที่มีองค์ประกอบหลักคือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) ที่มาจากสารดูดซับรูพรุนสูงจากแคลบ จะทำตัวเป็นไอออนบวก (ions doping) เข้าไปแทนที่ไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้างผลึกของ BiVO₄ ทำให้เกิดการรบกวนโครงสร้างผลึกและช่องว่างระดับพลังงาน (band gap) ของ BiVO₄ โดย Si⁴⁺ สามารถสร้างแถบพลังงาน (impurity level) ภายใน band structure

ของ BiVO_4 ทำให้มีความแคบลดลงจาก 2.43 eV ไปสู่ 2.35 eV ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2 ค่าการดูดกลืนแสงและค่าแถบช่องว่างระดับพลังงาน (band gap)

สารตัวอย่าง	ค่าการดูดกลืนแสง (nm)	ค่าช่องว่างระดับพลังงาน (eV)
BiVO_4	510	2.43
BiVO_4 / RS composites	525	2.35

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer Emmett teller , BET)

จากตารางที่ 3 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ (BiVO_4) และสารดูดซับรูพรุนสูง (RS) จากแถบที่วัดโดยวิธี BET specific surface area (SSA) พบว่า BiVO_4 และสารดูดซับรูพรุนสูงจากแถบนั้นจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่า 1.9024 m^2/g และ 351.3481 m^2/g ตามลำดับ ส่วนวัสดุคอมโพสิตบิสมัทวานาเดตและสารดูดซับรูพรุนสูงจากแถบ จะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 31.1153 m^2/g โดยที่วัสดุทั้งสามชนิดจะมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous) อยู่ในช่วง 2-50 nm

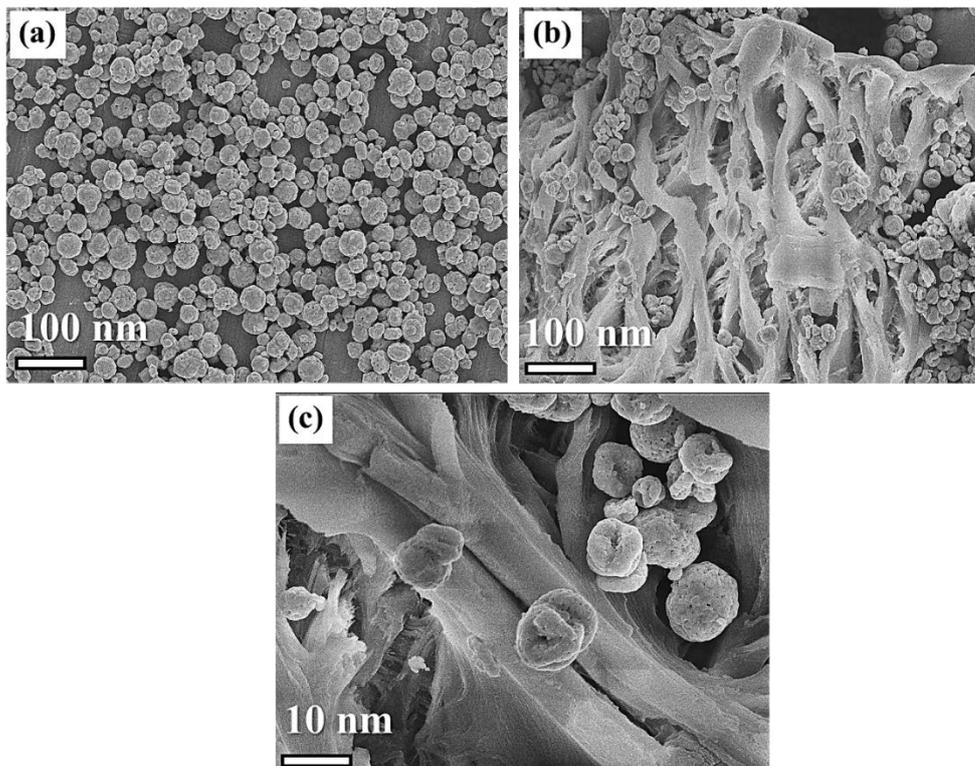
ตาราง 3 แสดงค่าผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว และ ปริมาตรรูพรุน

Adsorbents	Specific surface area (m^2/g)	Pores volume (cm^3/g)
Pure BiVO_4	1.9024	0.0033
BiVO_4/RS composites	31.1153	0.0370
RS adsorbent	351.3481	0.1482

ซึ่งการเพิ่มปริมาณของสารดูดซับรูพรุนสูงจากแถบเข้าไปใน BiVO_4 จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของ BiVO_4 เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากสารดูดซับรูพรุนสูงมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่า และคาดว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้การดูดซับมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพิ่มขึ้นด้วย เพราะการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ๆ นั้นจะช่วยในเรื่องของการดูดซับสาร 2-chlorophenol ให้เข้ามาเกาะยังบริเวณพื้นที่ผิวได้มาก และทำให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายสาร 2-chlorophenol เกิดได้ดียิ่งขึ้น

การวิเคราะห์โดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของสารดูดซับรูปทรงสูงจากแคลบ, BiVO_4 และ BiVO_4/RS composites พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยา ของ BiVO_4 มีลักษณะเป็นทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 10 (a) สำหรับวัสดุคอมโพสิต พบว่าอนุภาคทรงกลมของ BiVO_4 กระจายตัวอยู่ตามรูปทรงของสารดูดซับรูปทรงสูงจากแคลบ ดังแสดงในรูปที่ 10 (b) และ 10(c)



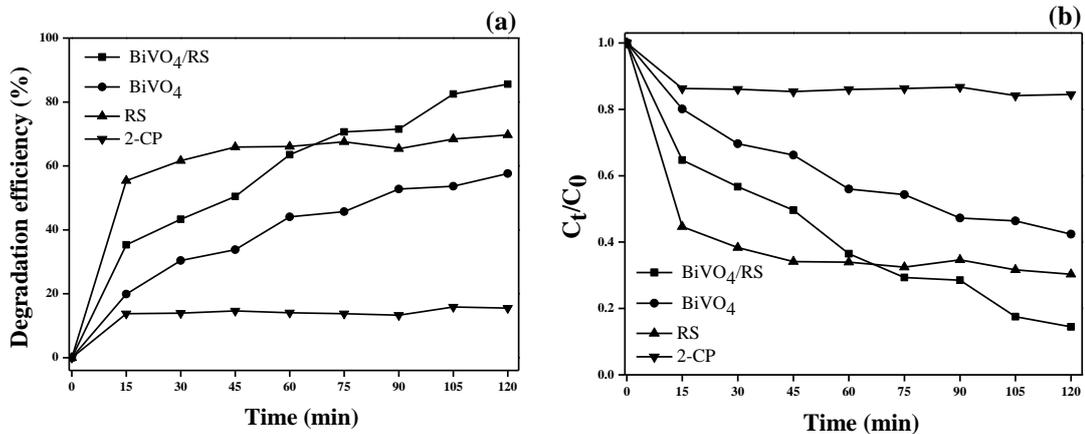
รูปที่ 10. Field emission scanning electron microscopy features of (a) pure BiVO_4 and (b, c) BiVO_4/RS composites

ผลการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการทดสอบการย่อยสลายสาร 2-chlorophenol ภายใต้แสงวิสิเบิล

จากการทดลองพบว่าค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย 2-chlorophenol ที่ความยาวคลื่น 273 นาโนเมตร มีการเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อมีการฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 120 นาที พบว่า เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง BiVO_4 และ

BiVO₄/RS composites ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย 2-chlorophenol จะลดลงอย่างต่อเนื่องในช่วงเวลา 15 นาทีแรก จนครบ 120 นาที สำหรับวัสดุคอมโพสิต BiVO₄/RS composites มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลาย 2-chlorophenol อยู่ที่ประมาณ 80% ซึ่งมีค่าสูงที่สุด และมีการย่อยสลายอย่างต่อเนื่องจนถึงเวลา 120 นาที ซึ่งมีประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลาย 2-chlorophenol มากกว่าการใช้ BiVO₄ ที่มีประสิทธิภาพการกำจัดอยู่ที่ประมาณ 60% ในกรณีการย่อยสลายสารละลาย 2-chlorophenol โดยใช้สารดูดซับรูปทรงสูงจากแคลบ (RS) พบว่ามีการย่อยสลายที่ค่อนข้างคงที่ในช่วงเวลา 15 นาที ถึง 60 นาที อาจเนื่องมาจากการดูดซับที่ยังไม่ถึงสภาวะสมดุลของสารดูดซับรูปทรงสูงจากแคลบ หลังจาก 60 นาที พบว่ามีการย่อยสลายสารละลาย 2-chlorophenol ตั้งแต่ช่วงเวลา 60 นาที จนถึง 120 นาที มีการย่อยสลายสาร 2-chlorophenol เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังรูปที่ 11

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีที่สุดคือ วัสดุคอมโพสิตระหว่าง BiVO₄ กับสารดูดซับรูปทรงสูงจากแคลบ (RS) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลาย 2-chlorophenol ได้มากที่สุด โดยเป็นกลไกร่วมกันของ กระบวนการดูดซับจากสารดูดซับรูปทรงสูง (SiO₂) ที่สังเคราะห์ได้จากแคลบข้าว (RS) ร่วมกับ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดย BiVO₄ photocatalyst



รูปที่ 11 Photocatalytic degradation curves of 2-chlorophenol for (a) degradation efficiency and (b) C_t/C₀, over pure BiVO₄ and BiVO₄/RS photocatalysts

PART 3: สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตแบบ Core-shell layer ระหว่าง GO, SiO₂, และ BiVO₄ (BiVO₄/SiO₂/GO composites) โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

3.1 ชั่ง Bismuth vanadate และ Ammonium vanadate ละลายด้วยสารละลายกรด HNO₃ เข้มข้น 2 mol/dm³ ปริมาตร 100 mL คนจนละลายหมด

3.2 เติมน้ำของ SiO₂ และ/หรือ GO ที่เตรียมไว้ใน Part I และ Part II ลงไปใน สารละลายผสมดังกล่าว ปรับค่าความเป็นกรด – เบส ให้เท่ากับ 11 ด้วยสารละลาย 0.1 M NaOH ผสมให้สารละลายเข้ากันเป็นเนื้อเดียว เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง

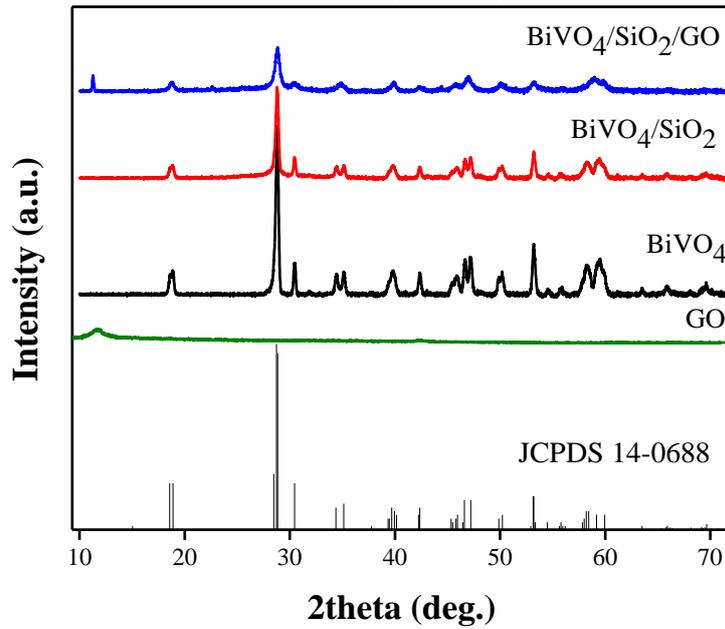
3.2 จากนั้นนำตะกอนที่เกิดขึ้นมาปั่นแยกด้วยเครื่อง Centrifugation และล้างตะกอน ด้วย DI water และ Ethanol แล้วนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผา ที่จะทำให้เกิดเป็น BiVO₄ (monoclinic phase)

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมด ประกอบด้วย BiVO₄, BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites มาการตรวจสอบสมบัติและหาลักษณะเฉพาะทางเคมีและทางกายภาพ ด้วยเทคนิค ดังต่อไปนี้

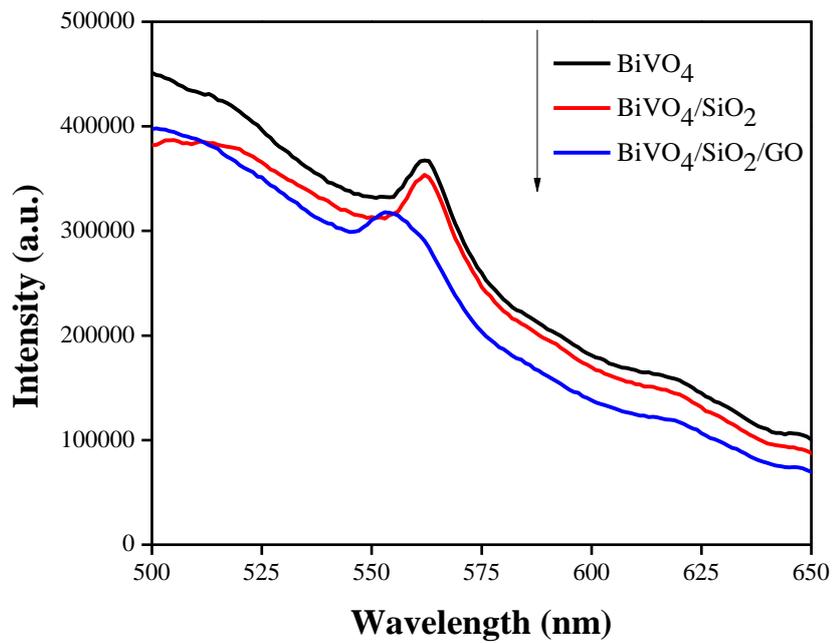
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction patterns)

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BiVO₄, BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites แสดงดังรูปที่ 12 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ อนุภาคนาโน BiVO₄ จะมีพีคหลักที่ 2θ ตรงกับระนาบ และโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิก (Monoclinic structure) เมื่อเปรียบเทียบกับไฟล์ JCPDS ตรงกับเลขที่ 14-0688 ส่วนแกรฟีน ออกไซด์ (GO) ที่สังเคราะห์ได้มีพีคหลักที่ 2θ = 10.5° ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคหลักของแกรฟีน ออกไซด์ ในส่วน BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites พบว่าที่ตำแหน่งมุม 2θ จะ ตรงกับไฟล์ JCPDS เลขที่ 14-0688เช่นเดียวกับกรณีของ BiVO₄ บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามจะ สังเกตว่าพีค (Peak intensity) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของ BiVO₄/SiO₂, และ BiVO₄/SiO₂/GO composites มีความเข้มที่ต่ำและฐานของพีคค่อนข้างกว้างซึ่งคาดว่าผลึกมี ขนาดเล็กส่วนอนุภาคนาโน BiVO₄บริสุทธิ์ จะมีพีคค่อนข้างแคบซึ่งคาดว่าผลึกมีขนาดค่อนข้าง ใหญ่



รูปที่ 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ (photoluminescence)

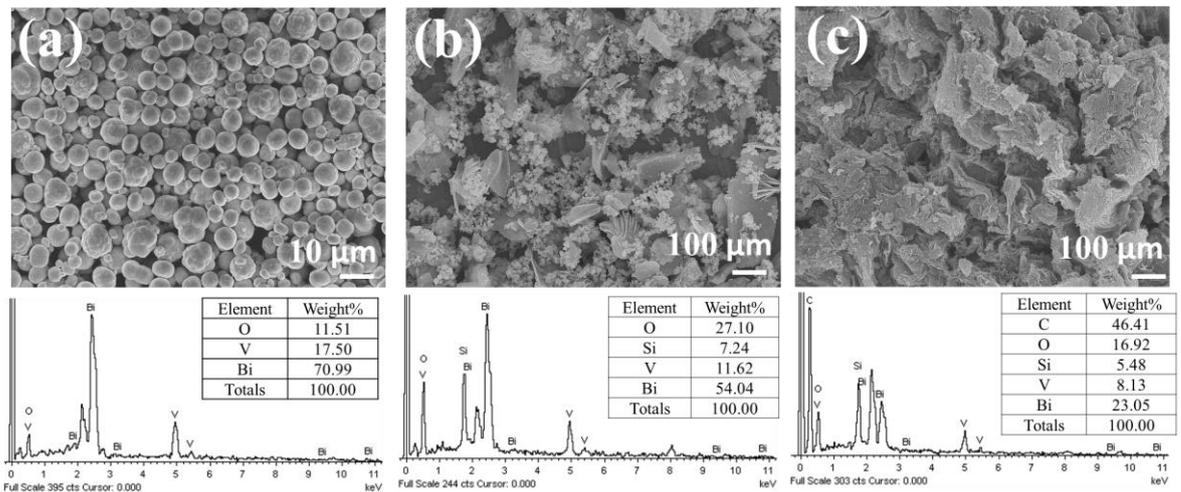


รูปที่ 13 สเปกตรัม PL ของ BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites

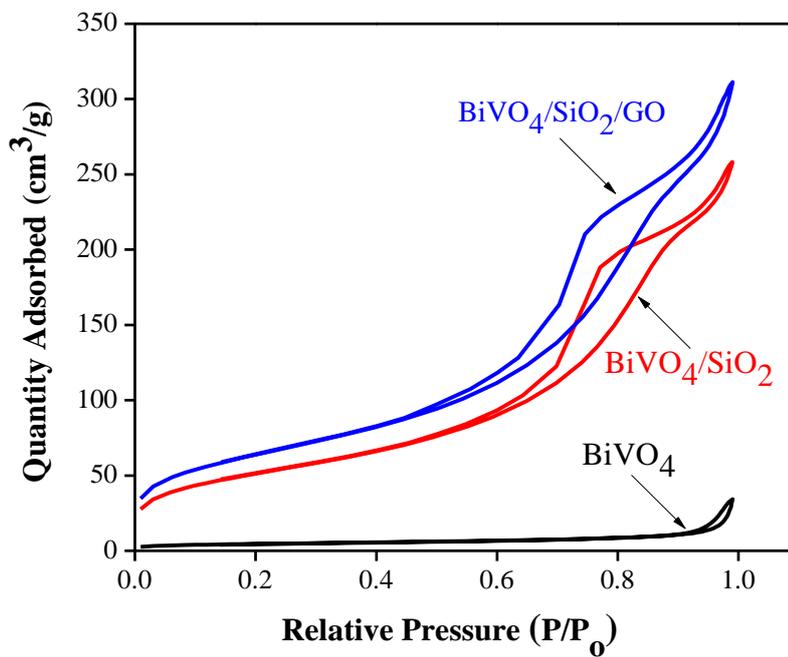
เทคนิค PL ใช้ในการวิเคราะห์อัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ (e^-h^+ Recombination Rate) ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง เมื่ออิเล็กตรอนตกกลับมารวมกับโฮลจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้โดยเทคนิค PL จากสเปกตรัม PL ความเข้มของพีคที่ได้จะสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ เมื่อความเข้มของพีคต่ำลงจะแสดงถึงการลดลงของอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ ซึ่งส่งผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 13 แสดงสเปกตรัม PL ของ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 350 nm เมื่อเปรียบเทียบกับ BiVO_4 พบว่า $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites มีความเข้มพีคต่ำกว่าตามลำดับ แสดงว่ามีอัตราการรวมกันใหม่ของ e^- และ h^+ ลดลงหลังจากคอมโพสิตกับ BiVO_4 ซึ่งการเกิดโครงสร้างรอยต่อวิวิธพันธ์ประเภท 2 ของสารคอมโพสิตนั้นส่งผลทำให้เกิดการแยกกันของ BiVO_4 ที่มีประสิทธิภาพ

ศึกษาสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค โดยศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Scanning Electron Microscope) และ ร่วมกับการกระจาย พลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites ที่สังเคราะห์ได้สามารถวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รูปที่ 14 (a) แสดงสัณฐานวิทยาของ BiVO_4 บริสุทธิ์ ซึ่งมีลักษณะเป็นอนุภาครูปร่างทรงกลม (spherical) ขนาดเล็กในขนาดนาโนเมตรรวมกลุ่มกันเป็นรูปทรงกลมที่มีขนาดเล็ก ตั้งแต่ 5-10 nm จากผลการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$ พบว่ามีอนุภาคนาโน BiVO_4 ผสมอยู่กับรูปร่างแบบแผ่นที่มีความหนาของ SiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 14 (b) และ รูปที่ 14 (c) แสดงลักษณะสารตัวอย่าง GO ที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง (Sheet) ที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวของแกรไฟีนออกไซด์ (GO sheet) โดยมีอนุภาคของ BiVO_4 และแผ่นของ SiO_2 กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโครงสร้างแบบแผ่นบางของ GO sheet โดยการเพิ่มขึ้นของอนุภาคโครงสร้างซับซ้อนจะส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น เมื่อวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์(EDS) พบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักใน BiVO_4 คือ Bi, V, และ O, กรณีของ Si และ O เป็นองค์ประกอบหลักในสารตัวอย่างที่มี SiO_2 , C และ O พบใน แกรไฟีนออกไซด์ ตามลำดับ



รูปที่ 14 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) ของ (a) BiVO_4 , (b) $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ (c) $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites



รูปที่ 15 Hysteresis loop: Adsorption-desorption isotherms ของของ BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$, และ $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2/\text{GO}$ composites

เมื่อนำ BiVO_4 มาดัดแปลงให้เป็นวัสดุผสมด้วย SiO_2 และ GO แล้วนำไปศึกษาการดูดซับและคายแก๊ส N_2 ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 15 จาก hysteresis loop พบว่าเป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก อยู่ในช่วง

รูพรุนขนาดกลาง ที่ตรงกับ Isoterm การดูดซับ TYPE IV ที่เกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้าเติมใน รูพรุนอีกครั้ง และการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีกเป็นผลมาจากการควบแน่น ภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary Condensation in Pores) โดย ลักษณะ ของ กราฟใน ช่วงแรกจะ เหมือนกับชนิดที่ 2 ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้ง จะแสดงถึงการดูดซับชั้นแรกอย่างสมบูรณ์ นอกจากขนาดของรูพรุนแล้ว ขนาดของ hysteresis loop ที่แตกต่างกันบ่งบอกถึงความสามารถในการ บรรจุ (adsorption capacity) ที่สัมพันธ์กับ ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area, SSA) ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4. แสดงขนาดรูพรุน (pore size) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

Samples	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
BiVO ₄	16.2373	16.2373	17.9840
BiVO ₄ /SiO ₂	183.3596	183.3596	8.8071
BiVO ₄ /SiO ₂ /GO	228.3906	228.3906	8.5952

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- ทดสอบคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลายสารพิษในน้ำเสียจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม
- ศึกษาตัวแปรภายใน (Intrinsic parameters) และ ตัวแปรภายนอก (Extrinsic parameters) ที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวน 3 เรื่อง

- **Duangdao Channei**, A. Nakaruk, W. Khanitchaidecha, P. Jannoey, S. Phanichphant, Hybrid high-porosity rice straw infused with BiVO₄ nanoparticles for efficient 2-chlorophenol degradation, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1-9 (2019).
- **Duangdao Channei**, S. Phanichphant, P. Jannoey, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk, Combination of adsorption and photocatalytic processes of mesoporous SiO₂-coated monoclinic BiVO₄, *Frontiers in Chemistry*, vol, 6, 415, 1-7 (2018).
- **Duangdao Channei**, A. Nakaruk, S. Phanichphant, Controlled oxidative ageing time of graphite/graphite oxide to graphene oxide in aqueous media, *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 54, No. 2, 91-96, 2018.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

✓ **ด้านวิชาการ**

โดยใคร ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล และนักวิจัยจากสถาบันอื่น

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

- จากผลการดำเนินงานโครงการ “Visible-light-induced degradation of organic contaminant over bismuth vanadate-silicon dioxide composites with reduced graphene oxide ” นับว่าเป็นการสามารถพัฒนาวิธีการปรับปรุง (Modify) bismuth vanadate แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ พัฒนาต่อยอดในการเตรียมสารประกอบ Metal oxide ตัวอื่นๆได้อีก
- ซึ่งโครงการนี้สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ (Journal paper) และผลิตบุคลากรทางด้านนาโนเทคโนโลยีของประเทศ ใช้เป็นแหล่งให้บริการวิชาการ เพื่อนำไปวิจัยต่อยอด หรือการนำไปใช้ในการเสริมสร้างนวัตกรรม และเทคโนโลยี ให้กับนักวิจัยกลุ่มอื่นๆที่สนใจในเรื่องเดียวกัน
- มีการนำองค์ความรู้จากผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในรูปแบบ ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ไปเป็นประโยชน์ด้านวิชาการ การเรียนรู้ การเรียนการสอน ในวงนักวิชาการและผู้สนใจด้าน การบำบัดน้ำเสีย โดยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)
- โดยมีการ เผยแพร่/ประชาสัมพันธ์ สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ เหล่านี้ ผ่านทาง เว็บไซต์ เช่น www.scopus.com ผ่านคำสืบค้น (Keywords) โดย Authors → d.channei, s.phanichphant

โดย Keywords → Bismuth vanadate; Graphene oxide, Silicon dioxide, Photocatalysis

(กรณีที่ยังไม่มีการใช้ประโยชน์) ผลงานวิจัยมีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์

- ✓ ด้านสาธารณะ
- ✓ ด้านชุมชนและพื้นที่

ข้อเสนอแนะเพื่อให้ผลงานถูกนำไปใช้ประโยชน์

- ในปัจจุบันนี้ประเทศไทยมีการขยายของภาคอุตสาหกรรมมากขึ้น และได้ส่งผลกระทบต่อโดยตรงต่อประชาชนที่อาศัยอยู่บริเวณแหล่งอุตสาหกรรม ซึ่งปัญหาที่พบได้บ่อย และเป็นปัญหาที่สำคัญอย่างมากเรื่องการปนเปื้อนภายในน้ำ ซึ่งน้ำนั้นเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างหยิ่งในการดำรงชีวิต เพราะต้องใช้ในการอุปโภคและบริโภคทุกวัน
- ผลจากโครงการวิจัยนี้ จะถูกพัฒนาต่อยอดโดยภาคอุตสาหกรรม เพื่อใช้ในการแก้ไขปัญหามลพิษการบำบัดน้ำเสียที่มีการปนเปื้อนของสารอินทรีย์ในปริมาณที่สูงมาก และไม่สามารถทำการบำบัดโดยวิธีทั่วไปได้ ซึ่งเหมาะกับภาคอุตสาหกรรม โดยสร้างเป็นระบบเก็บน้ำเสียขนาดใหญ่เพื่อนำมาบำบัดโดยใช้วิธีการทำความสะอาดทางเคมีโดยใช้ตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพ ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับการใช้แสง (แสงอาทิตย์ หรือแหล่งกำเนิดแสงอื่น) ให้กลายเป็นสารที่ไม่มีพิษ

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

- นำเสนอผลงานแบบ Poster presentation ในการประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว." ครั้งที่ 18 TRF-OHEC Annual Congress 2019 (TOAC 2019) วันที่ 9-11 มกราคม พ.ศ. 2561 ณ โรงแรมเดอะรีเจนท์ ชะอำ บีช รีสอร์ท จังหวัดเพชรบุรี
- เข้าร่วมการประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว." ครั้งที่ 17 TRF-OHEC Annual Congress 2018 (TOAC 2018) วันที่ 10-12 มกราคม พ.ศ. 2561 ณ โรงแรมเดอะรีเจนท์ ชะอำ บีช รีสอร์ท จังหวัดเพชรบุรี (Attending)
- นำเสนอผลงานแบบ Poster presentation เรื่อง Controlled oxidative ageing time of graphite/graphite oxide to graphene oxide in aqueous media ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON2018), PSU International Convention Center, วันที่ 7-9 กุมภาพันธ์ 2561 ศูนย์ประชุมนานาชาติฉลองสิริราชสมบัติครบ 60 ปี ม.อ. อ.หาดใหญ่