

# ผลของระยะเวลาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

## Effect of Ultrasonic Irradiation Time on Properties of N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

วัชรพล นันทอุปกการ และ ญัฐญา คุ่มทรัพย์\*

Watcharapon Nantaouppakan and Nattaya Comsup\*

สาขาวิชาปิโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

*Petrochemicals and Environmental Management Department, Faculty of Engineering, Pathumwan Institute of Technology*

Received : 5 June 2018

Accepted : 8 August 2018

Published online : 16 August 2018

### บทคัดย่อ

ไททาเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่เจือด้วยไนโตรเจนสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการเคลือบฝังแบบใช้อัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือ โดยคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกใช้ในการอภิปรายผลของระยะเวลาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่มีต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพื่อย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล คลื่นอัลตราโซนิกมีบทบาทสำคัญต่อการเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าไนโตรเจนสามารถเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ได้ทั้งในลักษณะของการแทนที่อะตอมและการแทรกตัวในโครงสร้างผลึก การที่ไนโตรเจนเข้าไปในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์นั้น นอกจากจะส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนลดลงแล้ว ยังช่วยให้การดูดซับแสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเพิ่มขึ้นด้วย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ระยะเวลาในการเจือด้วยอัลตราโซนิกนาน 30 และ 60 นาที (N/TiO<sub>2</sub>-30 และ N/TiO<sub>2</sub>-60) พบว่ามีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานต่ำที่สุด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานต่ำนั้น จะช่วยให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลจำนวนมากได้เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสงวิสิเบิล การเพิ่มระยะเวลาการเจือด้วยอัลตราโซนิกนานถึง 90 นาที ดังกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา N/TiO<sub>2</sub>-90 นั้น จะช่วยทำให้อะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทรกตัวในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ได้มากยิ่งขึ้น ซึ่งการเข้าไปของไนโตรเจนแบบแทรกตัวนี้ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา N/TiO<sub>2</sub>-90 กว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N/TiO<sub>2</sub>-30 และ N/TiO<sub>2</sub>-60 นอกจากนี้ ปริมาณของ Oxygen vacancy ที่มีอยู่ภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา N/TiO<sub>2</sub>-90 จำนวนมาก ยังทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางที่ทำให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล และทำให้ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิลลดลง

**คำสำคัญ** : ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน, ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก, อัลตราโซนิก, แสงวิสิเบิล, แถบช่องว่างพลังงาน

\*Corresponding author. E-mail: palawatcom@gmail.com

### Abstract

N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized via ultrasonic-assisted impregnation method. Physico-chemical property of the obtained photocatalyst has been also carried out to investigate the effect of ultrasonic irradiation time on the photocatalytic activity for the degradation of methylene blue under visible light. The ultrasonic irradiation plays an important role in the incorporation of nitrogen into the TiO<sub>2</sub> lattice. The results showed that nitrogen can be incorporated into the TiO<sub>2</sub> lattice as substitutional and interstitial forms. The incorporation of nitrogen into the TiO<sub>2</sub> lattice leads to the decrease in the band gap energy and the increase the visible light absorption of N-doped TiO<sub>2</sub>. The photocatalytic activity of the catalysts with the ultrasonic irradiation times of 30 and 60 min (N/TiO<sub>2</sub>-30 and N/TiO<sub>2</sub>-60) exhibited the highest activity because they possessed the lowest band gap energies, and this resulted in an enhancement in the number of photo-induced electrons and holes under visible light irradiation. Increasing the ultrasonic irradiation time to 90 min, as in the case of N/TiO<sub>2</sub>-90, could increase the amount of interstitial nitrogen atoms in the lattice of the obtained N-doped TiO<sub>2</sub>, hence widening the band gap energy with respect to either N/TiO<sub>2</sub>-30 or N/TiO<sub>2</sub>-60. In addition, a large amount of bulk oxygen vacancies in the N/TiO<sub>2</sub>-90 catalyst may act as recombination centers for photogenerated electrons and holes, reducing the photocatalytic activity under visible light.

**Keywords:** N-doped TiO<sub>2</sub>, photocatalytic activity, ultrasonic, visible light, band gap energy

### บทนำ

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียมที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก (Hou *et al.*, 2008) การศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียมไดออกไซด์โดยส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีของไททาเนียมไดออกไซด์ให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ในช่วงวิสิเบิล เนื่องจากแสงในช่วงวิสิเบิลพบได้มาจากแสงอาทิตย์ในธรรมชาติ การเติมสารเจือปนเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ให้สามารถเร่งปฏิกิริยาในช่วงวิสิเบิลได้ สารเจือปนที่นิยมใช้ในการศึกษาได้แก่ สารเจือปนกลุ่มโลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก (Fe) (Hassan *et al.*, 2016; Moradi *et al.*, 2018) โครเมียม(Cr) (Peng *et al.*, 2012; Hamadani *et al.*, 2014) และวานาเดียม (V) (Wu & Chen, 2004; Lu *et al.*, 2015) เป็นต้น สารเจือปนกลุ่มโลหะมีสกุล เช่น แพลทินัม (Pt) (Lv *et al.*, 2015; Zhu & Wu, 2015) แพลเลเดียม (Pd) (Abdelaal & Mohame, 2017; Dadsetan *et al.*, 2017; Dlugokecka *et al.*, 2017) และทอง (Au) (Golabiewska *et al.*, 2016; Grover *et al.*, 2017; Gogoi *et al.*, 2018) เป็นต้น นอกจากนี้สารเจือปนกลุ่มโลหะ เช่น ซัลเฟอร์ (S) (Sang *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2016) ไนโตรเจน (N) (Diker *et al.*, 2011; Huang & Ting, 2017; Feng *et al.*, 2018) และคาร์บอน (C) (Cihelli *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2017) ก็ให้ผลดีเช่นกัน โลหะและอโลหะที่เจือลงไปจะทำหน้าที่ในการดักจับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมาที่แถบการนำ ซึ่งช่วยลดการกลับป้อนรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้นานขึ้น (Zalesk, 2008) จึงทำให้การเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าสารเจือปนด้วยโลหะและอโลหะมีผลให้

ขนาดของแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) แคบลงซึ่งทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาในช่วงวิสิเบิลได้ แต่อย่างไรก็ตามการเจือด้วยโลหะมีข้อจำกัดคือโลหะทรานซิชันบางชนิดอาจถูกกัดกร่อนด้วยแสงในขณะเกิดปฏิกิริยา และผลของการกัดกร่อนนี้จะทำให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง

งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียมไดออกไซด์ในช่วงวิสิเบิล จึงสนใจศึกษาการเจือธาตุในกลุ่มโลหะเป็นส่วนใหญ่ ชนิดของโลหะที่นักวิจัยส่วนใหญ่ให้ความสนใจมากคือ ไนโตรเจน เนื่องจากมีขนาดของไอออนใกล้เคียงกับไอออนของออกซิเจนในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้การเจือด้วยไนโตรเจนส่วนใหญ่ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับแสงในช่วงวิสิเบิล และส่งผลให้ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์สูงขึ้น (Kalantari *et al.*, 2016) วิธีการเจือสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเคลือบผิว (Impregnation) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) การฝังตัวแบบเนื้อเดียว (Homogeneous deposition) และการฝังตัวของอนุภาคโลหะโดยใช้สารลดแรงตึงผิว (Deposition of surfactant stabilized metal particles) เป็นต้น นักวิจัยได้พยายามปรับปรุงวิธีการเจือเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือ เนื่องจากคลิ่นอัลตราโซนิกเป็นคลื่นที่มีความถี่สูงมาก (20-106 กิโลเฮิร์ตซ์) คลื่นความถี่ที่สูงนี้ก่อให้เกิดผลทางเคมีเมื่อใช้ในของเหลว โดยพบว่าการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกทำให้ของเหลวถูกบีบอัดและคลายตัวซ้ำไปซ้ำมาหลายรอบเกิดเป็นฟองอากาศ และฟองอากาศที่เกิดขึ้นเมื่อมากระทบกับการสั่นสะเทือนของคลิ่นอัลตราโซนิกทำให้ฟองอากาศมีขนาดใหญ่ขึ้นจนกระทั่งแตกออกและปลดปล่อยพลังงานออกมาจำนวนมาก ซึ่งพลังงานเหล่านี้จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดีขึ้น ด้วยเหตุนี้คลิ่นอัลตราโซนิกจึงถูกนำมาใช้ร่วมกับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกในหลากหลายรูปแบบ ได้แก่ การใช้ร่วมกับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ (Neppolian *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2017) การใช้ร่วมกับการเจือธาตุในไททาเนียมไดออกไซด์ (Mirmasoomi *et al.*, 2017) รวมถึงการใช้ร่วมกับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์มลพิษ (Hu *et al.*, 2017) เป็นต้น โดยงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกร่วมเพื่อสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ ในขณะที่การศึกษาเกี่ยวกับการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือโลหะหรือโลหะในไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีค่อนข้างน้อย การเจือธาตุโดยใช้คลิ่นอัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือนั้นมีปัจจัยหลายอย่างที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งได้แก่ ค่าความหนาแน่นกำลัง (Power density) ระยะเวลาการอัลตราโซนิก และชนิดของเครื่องกำเนิดคลิ่นอัลตราโซนิก เป็นต้น โดยปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ส่งผลต่อการเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ของสารเจือ การเกิดความบกพร่องภายในผลึกหรือที่ผิวผลึก รวมถึงการเปลี่ยนแปลงค่าแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งมีผลกระทบต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกร่วมในขั้นตอนการเจือด้วยไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาผลของระยะเวลาการใช้คลิ่นอัลตราโซนิกที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เพื่อพัฒนาให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## วิธีดำเนินการวิจัย

### 1. สารเคมี

- (1) Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) เกรดการค้า (Degussa P-25) ยี่ห้อ Evonik
- (2) Urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ QREC
- (3) Methylene blue ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ยี่ห้อ Ajax Chemicals

### 2. เครื่องมือ

- (1) เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น CP224S
- (2) เครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก ยี่ห้อ Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
- (3) เครื่องเหวี่ยงแยกตะกอน ยี่ห้อ Cencom รุ่น 041209P
- (4) อ่างอัลตราโซนิก กำลัง 600 วัตต์ ยี่ห้อ Crest รุ่น 690DAE
- (5) หลอดทิ้งสแตน ขนาด 100 วัตต์ ยี่ห้อ Philips
- (6) เครื่องเติมออกซิเจน ยี่ห้อ BIGBOY รุ่น 6000
- (7) เครื่อง UV-visible spectrophotometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-1800
- (8) เครื่อง UV-visible diffuse reflection spectrometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2600
- (9) เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Siemens รุ่น D5000
- (10) เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น IR-Affinity-1
- (11) เครื่อง Electron spin resonance spectrometer (ESR) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JES-RE2X
- (12) เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น 3Flex

### 3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

ยูเรีย ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นของไนโตรเจนเพื่อเจือไนโททาเนียมไดออกไซด์ โดยชั่งยูเรียจำนวน 2 กรัม แล้วเติมน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จำนวน 10 มิลลิลิตร กวนผสมเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติมไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) จำนวน 2 กรัม และกวนของผสมต่อไปอีก 1 ชั่วโมง เมื่อครบ 1 ชั่วโมง นำของผสมที่ได้ใส่ในอ่างอัลตราโซนิก (ความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 156 W/L) เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลานำของผสมที่ได้เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้เผาในเตาเผาแบบท่อภายใต้บรรยากาศที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนในอัตราส่วนโดยโมลของ N:Ti เท่ากับ 2.5 ศึกษาผลของระยะเวลาในการอัลตราโซนิกเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยเพิ่มเวลาในการอัลตราโซนิกเป็น 60 นาที และ 90 นาที ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ใช้สัญลักษณ์เป็น  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$  ซึ่งหมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนซึ่งใช้เวลาในการอัลตราโซนิก เท่ากับ 30, 60 และ 90 นาที ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจนใช้สัญลักษณ์เป็น  $\text{TiO}_2$

### 4. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือและไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจนถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ X-ray diffractometer วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ Surface area and porosity analyzer วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง

Fourier transform infrared spectrophotometer วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่างๆ เพื่อประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงานด้วยเครื่อง UV-visible diffuse reflection spectrometer และวิเคราะห์ปริมาณที่ว่างออกซิเจนโดยใช้ Electron spin resonance spectrometer

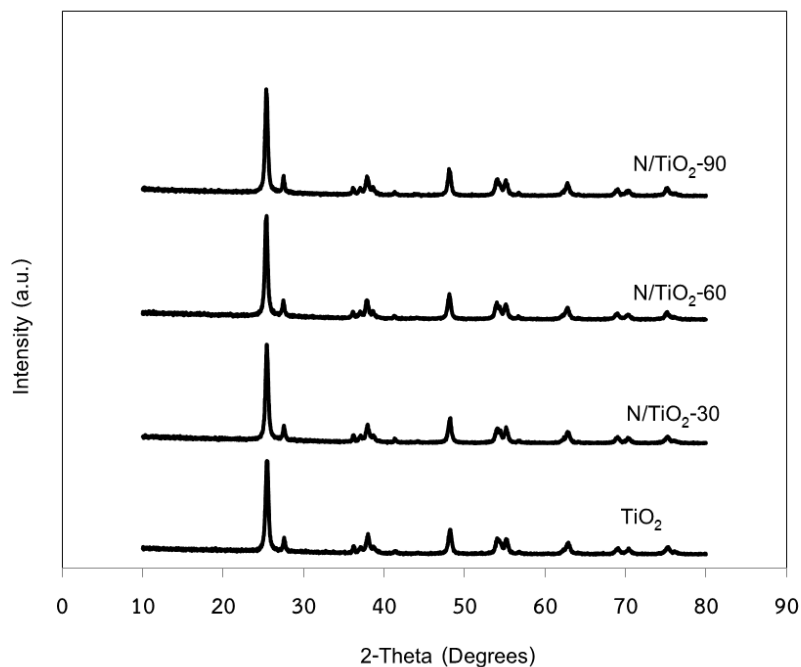
### 5. การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน จำนวน 0.5 กรัม ลงในสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 200 มิลลิลิตร กวนของผสมที่ได้ด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา 1 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างแรกโดยดูของผสมปริมาตร 2 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออก และนำสารละลายส่วนใสไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเมทิลีนบลูด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยกำหนดให้ตัวอย่างแรกนี้เป็นความเข้มข้นตั้งต้นของเมทิลีนบลูที่เวลา 0 นาที หลังจากนั้นจึงเริ่มทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก โดยการเปิดหลอดทังสแตนขนาด 100 วัตต์ จำนวน 3 หลอด พร้อมกับเปิดการทำงานของเครื่องเติมอากาศ ในการทดสอบปฏิกิริยาจะเก็บตัวอย่างทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะเก็บตัวอย่างทุกๆ 30 นาที จนครบเวลา 3 ชั่วโมง

### ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยวิธีการเคลือบผงแบบใช้อัลตราโซนิก ร่วมกับการเจือที่ระยะเวลาต่างๆ ถูกนำมาวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า (P-25) ที่ไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจนมีโครงสร้างผลึก 2 แบบ คือ แบบอนาเทส และรูไทล์ โดยผลึกอนาเทสจะพบพีคที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ  $26^{\circ}$ ,  $38^{\circ}$ ,  $48^{\circ}$ ,  $54^{\circ}$  และ  $63^{\circ}$  ส่วนผลึกรูไทล์จะพบที่ตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ  $28^{\circ}$ ,  $42^{\circ}$  และ  $55^{\circ}$  เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ P-25 มาเจือด้วยไนโตรเจนด้วยอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2.5 โดยใช้อัลตราโซนิกร่วมกับการเจือเป็นเวลา 30, 60 และ 90 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงได้ดังภาพที่ 1 ซึ่งจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ P-25 แสดงให้เห็นว่าการเจือด้วยไนโตรเจนไม่ได้ส่งผลให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงไป โดยผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ยังคงเป็นเฟสอนาเทสและรูไทล์เช่นเดิม

ผลการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากพีคหลักของอนาเทสโดยใช้สมการของ Scherrer แสดงดังตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ซึ่งไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจนมีขนาดผลึกประมาณ 20.3 nm และเมื่อเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกเป็นเวลา 30, 60 และ 90 นาที พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยมีค่าเฉลี่ยประมาณ 23 nm การเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อเจือด้วยไนโตรเจนนั้น เกิดจากไอออนของไนโตรเจน ( $\text{N}^{3-}$ ) ซึ่งมีขนาด 0.171 nm เข้าไปแทนที่ไอออนของออกซิเจน ( $\text{O}^{2-}$ ) ที่อยู่ในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีขนาด 0.144 nm การแทนที่อะตอมออกซิเจนด้วยไนโตรเจนซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่า ส่งผลให้แลตทิซในผลึกผิดรูปและเกิดความเครียดสะสมในผลึก ทำให้ผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น (Samsudin *et al.*, 2015) ในขณะที่ระยะเวลาในการอัลตราโซนิกส่งผลน้อยมากต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนพบว่า การเจือด้วยไนโตรเจนส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงประมาณ 23% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นของไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อเจือด้วยไนโตรเจน แต่เมื่อพิจารณาผลของระยะเวลาในการอัลตราโซนิกพบว่าส่งผลน้อยมากต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา



**ภาพที่ 1** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยใช้ระยะเวลาอัลตราโซนิก 30, 60 และ 90 นาที

**ตารางที่ 1** ขนาดผลึกและพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้ระยะเวลาอัลตราโซนิก 30, 60 และ 90 นาที

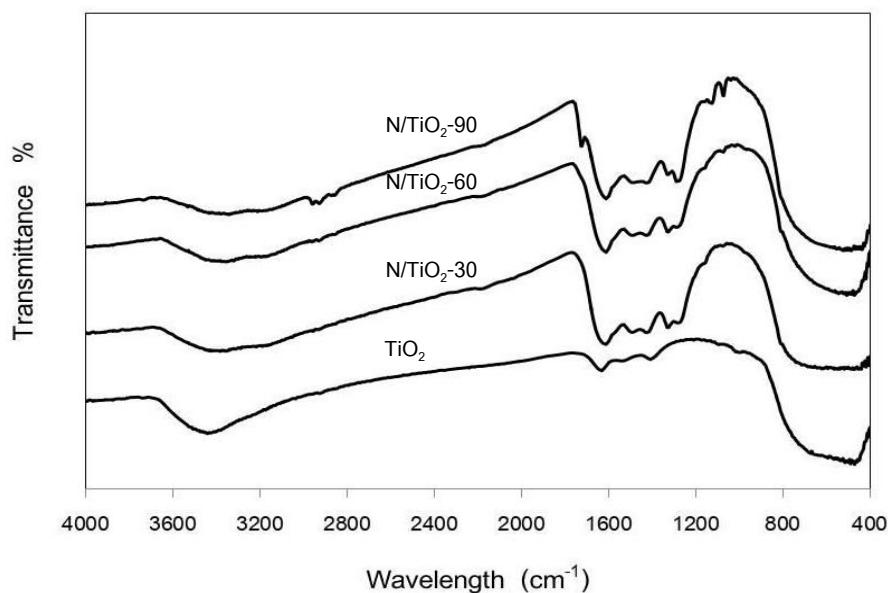
ตัวอย่าง	ขนาดผลึก* (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	20.3	70.7
N/TiO <sub>2</sub> -30	23.7	54.4
N/TiO <sub>2</sub> -60	22.4	56.5
N/TiO <sub>2</sub> -90	23.3	52.4

\* คำนวณจาก Scherrer's Equation โดยใช้พีคหลักของอนุภาคจากผล XRD

จากผล FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> ดังภาพที่ 2 พบว่าพีคในช่วง 400 – 800 cm<sup>-1</sup> เป็นพีคของการเกิดพันธะ Ti-O และ Ti-O-Ti (Zhou *et al.*, 2009) และพีคที่ตำแหน่งในช่วง 2800 – 3400 cm<sup>-1</sup> เป็นพีคของ O-H stretching ของหมู่ไฮดรอกซิล (Liu *et al.*, 2016) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน ที่ตำแหน่งพีคประมาณ 1650 cm<sup>-1</sup> เป็นตำแหน่งการสั่นของโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่บนไททาเนียมไดออกไซด์เกิดเป็นพันธะ Ti-OH (Li *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2013) เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดจะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา N/TiO<sub>2</sub>-30, N/TiO<sub>2</sub>-60

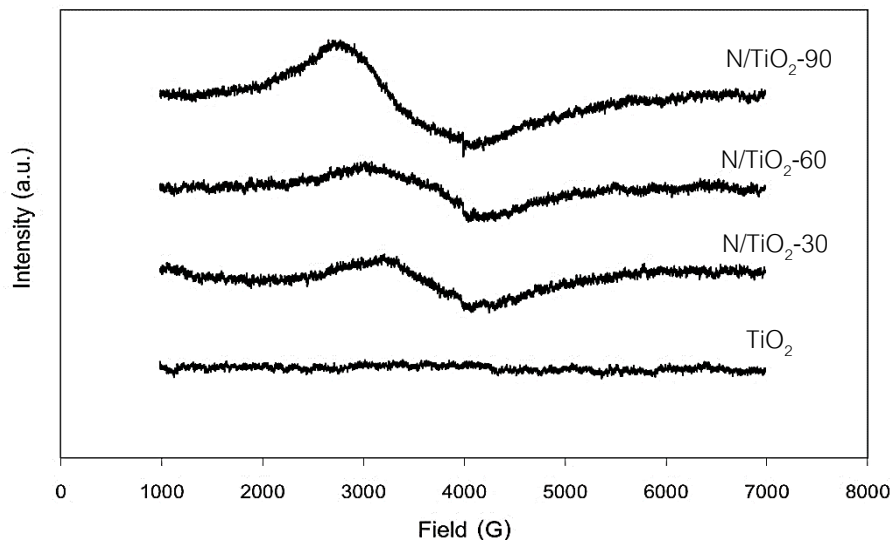
และ  $N/TiO_2-90$  จะปรากฏพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1160, 1274, 1340, 1430 และ  $1490\text{ cm}^{-1}$  อย่างชัดเจน การมีกลุ่มพีคดังกล่าวปรากฏขึ้นแสดงถึงการเกิดพันธะ N-Ti-O ในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ โดยอะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ (Substitution) อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้าง หรือเกิดการแทรกตัวในโครงสร้าง (Interstitial) เกิดเป็นพันธะ Ti-O-N (Sakthivel *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2015) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$  และ  $N/TiO_2-60$  มีลักษณะของสเปคตรัมที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-90$  จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $1070\text{ cm}^{-1}$  อย่างชัดเจน ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเกิดพันธะ Ti-O-N ที่เกิดจากการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าการใช้อัลตราโซนิกช่วยในการเจือจะทำให้ไนโตรเจนเข้าไปในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งในลักษณะของการแทนที่อะตอมของออกซิเจน และการแทรกตัวในโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ และเมื่อเพิ่มระยะเวลาอัลตราโซนิกเป็น 90 นาที พบว่าอะตอมของไนโตรเจนจะสามารถเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยการแทรกตัวในโครงสร้างได้มากขึ้น

เทคนิค Electron Spin Resonance (ESR) ถูกใช้ในการวิเคราะห์ความบกพร่องของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 3 ซึ่งพบว่าสัญญาณ ESR ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$ ,  $N/TiO_2-60$  และ  $N/TiO_2-90$  ปรากฏขึ้นที่ความแรงสนามแม่เหล็กประมาณ 3500 G ที่ค่า  $g$  ประมาณ 2.003 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บ่งชี้การเกิด Oxygen vacancy ในผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  ที่ไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน ไม่พบสัญญาณ ESR ในตำแหน่งดังกล่าว ความเข้มของสัญญาณ ESR แสดงถึงปริมาณการเกิด Oxygen vacancy ผลวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกจะมีปริมาณ Oxygen vacancy เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  ในระหว่างการเจือด้วยไนโตรเจนคลื่นอัลตราโซนิกจะทำให้เกิดการบีบอัดตัวของของเหลวเป็นฟองอากาศ และเมื่อฟองอากาศปะทะกับแรง



ภาพที่ 2 FT-IR สเปคตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$ ,  $N/TiO_2-30$ ,  $N/TiO_2-60$  และ  $N/TiO_2-90$



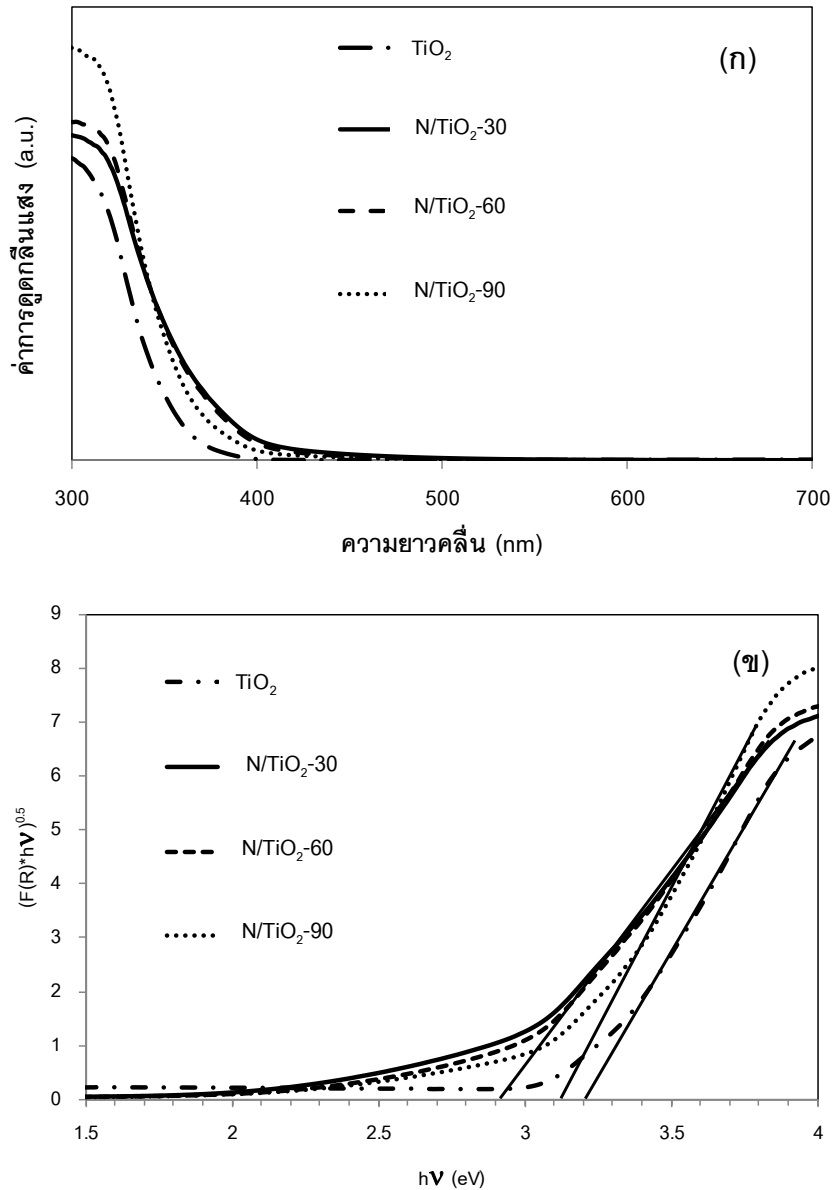


ภาพที่ 3 ESR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$

สันตะเพียนจากคลื่นอัลตราโซนิก ฟองอากาศจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและแตกออก การแตกของฟองอากาศจะทำให้เกิดบริเวณเล็กๆ ที่มีอุณหภูมิและความดันสูงมาก พลังงานจำนวนมากที่ถูกปลดปล่อยออกมาซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นในโครงผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งได้แก่ การเกิดความบกพร่องในผลึก และการเข้าไปของไนโตรเจนในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาผลของระยะเวลาในการอัลตราโซนิกพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  ให้ปริมาณ Oxygen vacancy ใกล้เคียงกัน แต่หากเพิ่มระยะเวลาในการอัลตราโซนิกเป็น 90 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$  ที่ได้จะมีปริมาณ Oxygen vacancy เพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน การเกิด Oxygen vacancy ของไททาเนียมไดออกไซด์นั้น อาจเกิดขึ้นได้ทั้งภายในผลึก (Bulk oxygen vacancy) และที่ผิวผลึก (Surface oxygen vacancy) งานวิจัยหลายกลุ่มระบุว่าสัญญาณ ESR ที่ค่า  $g = 2.003$  นั้นเป็น Single-electron-trapped oxygen vacancy (SETOV) ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Oxygen vacancy ที่มีอิเล็กตรอนถูกจับไว้หนึ่งตัว และจัดเป็นความบกพร่องภายในผลึกแบบหนึ่ง (Wang *et al.*, 2010) การเกิด Oxygen vacancy ที่ผิวผลึกมักพบสัญญาณ ESR ที่ค่า  $g$  ประมาณ 2.02 (Wang *et al.*, 2010; Hou *et al.*, 2018) ซึ่งในงานวิจัยนี้ไม่พบสัญญาณ ESR ที่แสดงถึงการเกิด Oxygen vacancy ที่ผิวผลึก

ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4 (ก) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล (ความยาวคลื่นสูงกว่า 380 nm) ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เจือไนโตรเจน แต่เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  มีความสามารถในการดูดกลืนแสงวิสิเบิลได้ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$  สามารถดูดกลืนแสงวิสิเบิลได้ต่ำกว่าเล็กน้อย การหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน สามารถหาได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง  $(F(R) \cdot h\nu)^{0.5}$  กับ ค่าพลังงานโฟตอน ตามทฤษฎีของ Kubelka-Munk ดังภาพที่ 4 (ข) เส้นตรงที่ลากสัมผัสกับเส้นสเปกตรัมตัดกับแกนของค่าพลังงานโฟตอนจะแสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$  มีค่า





ภาพที่ 4 (ก) UV-vis diffuse reflectance spectra (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง Kubelka-Munk function กับพลังงานฟotonของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$  และ  $\text{N/TiO}_2\text{-90}$

แถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.21, 2.82, 2.82 และ 3.14 eV ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้ อัลตราโซนิกพร้อมกับการเจือนั้นทำให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงอย่างมาก

การลดลงของแถบช่องว่างพลังงานเกิดจากความบกพร่องภายในผลึกแบบ SETOV เหนี่ยวนำให้เกิดแถบพลังงานย่อย (Sub-band) ได้แถบการนำของไททาเนียมไดออกไซด์เรียกว่า ชั้นโดเนอร์ (Donor state) ซึ่งชั้นโดเนอร์เหล่านี้จะเกิดการซ้อนเหลื่อมกับแถบการนำทำให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง จากผลวิเคราะห์ ESR ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2\text{-30}$ ,  $\text{N/TiO}_2\text{-60}$

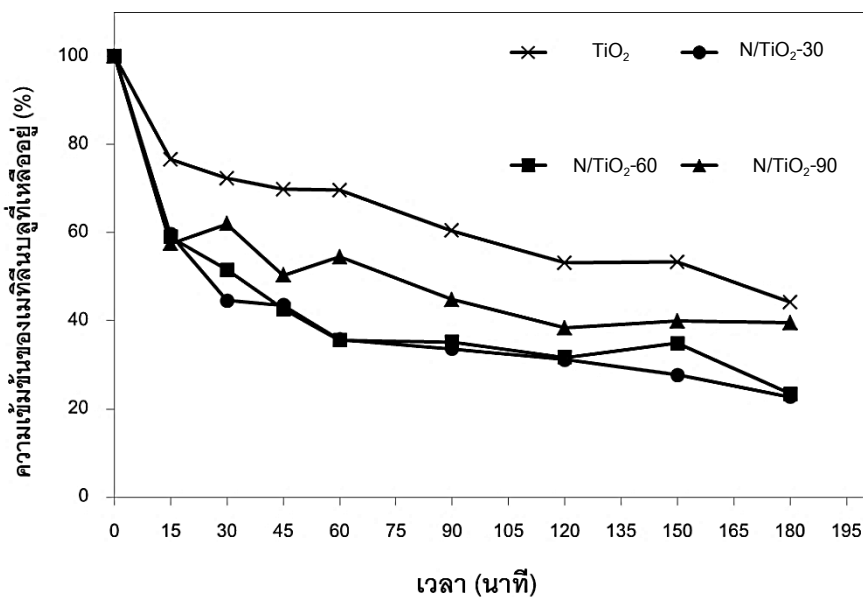
และ  $N/TiO_2-90$  ซึ่งมีปริมาณ Oxygen vacancy ภายในผลึกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  จึงมีแถบช่องว่างพลังงานแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  การมีแถบช่องว่างพลังงานแคบลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดี แสดงให้เห็นว่าการมี Oxygen vacancy เกิดขึ้นในผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์จะส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลงได้ (Feng *et al.*, 2018) นอกจากนี้ การเข้าไปของไนโตรเจนในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์แบบแทนที่และแบบแทรกตัวในโครงสร้างเกิดเป็นพันธะ N-Ti-O และพันธะ Ti-O-N ตามลำดับ ทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานใหม่ของไนโตรเจนอยู่เหนือแถบวาเลนซ์ระหว่างระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำจึงลดลง (Zeng *et al.*, 2014) ด้วยผลของทั้งสองปัจจัยอันได้แก่ ปริมาณ Oxygen vacancy ภายในผลึกและการเข้าไปของไนโตรเจนในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์จึงเป็นผลให้แถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$ ,  $N/TiO_2-60$  และ  $N/TiO_2-90$  ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  ซึ่งไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจนจึงไม่พบความบกพร่องในผลึก

Kitano และคณะ (Kitano *et al.*, 2006) รายงานว่าการเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ของอะตอมไนโตรเจนด้วยการแทนที่อะตอมออกซิเจนในโครงผลึกนั้น เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้แถบช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลง และสามารถเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิลได้ การใช้อัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือไนโตรเจนนั้นจะช่วยทำให้เกิดการแทนที่อะตอมออกซิเจนในโครงผลึกได้มากกว่าการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนในโครงผลึก (Kalantari *et al.*, 2016) อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองพบว่าระยะเวลาอัลตราโซนิกที่ใช้ในการเจือไนโตรเจนส่งผลต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน โดยจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาในการอัลตราโซนิกนานถึง 90 นาที ( $N/TiO_2-90$ ) จะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระยะเวลาอัลตราโซนิก 30 และ 60 นาที ( $N/TiO_2-30$  และ  $N/TiO_2-60$ ) จึงอาจกล่าวได้ว่า การเพิ่มระยะเวลาในการอัลตราโซนิกจะทำให้การเข้าไปในโครงผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ของอะตอมไนโตรเจนเป็นแบบแทรกตัวในโครงสร้างมากกว่าแบบแทนที่ และเป็นผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-90$  มีค่าเข้าใกล้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  มากขึ้น

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$ ,  $N/TiO_2-30$ ,  $N/TiO_2-60$  และ  $N/TiO_2-90$  มาทดสอบความว่องไวในการย่อยสลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิล ได้ผลการทดสอบปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนทุกตัวมีความสามารถในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$  และ  $N/TiO_2-60$  มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูใกล้เคียงกัน และมีประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ถึงประมาณร้อยละ 80 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-90$  สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้เพียงร้อยละ 60 ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ในกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกนั้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานแสง อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนและโฮลขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่บนแถบการนำจะดูดซับโมเลกุลของออกซิเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็น Superoxide anion radicals ( $\bullet O_2^-$ ) ซึ่งเป็นอนุมูลที่มีความว่องไวสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำที่มาดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นโมเลกุลของ Hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องและเกิดเป็น Hydroxyl radicals ( $\bullet OH$ ) ได้อีก การเกิดอนุมูลอิสระและอนุมูลว่องไวแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้ (Liu *et al.*, 2012)



ในขณะที่เดียวกันไฮดรอกซิลที่อยู่บนแถบวาเลนส์สามารถออกซิไดซ์อนุมูลไฮดรอกซิลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็น  $\bullet\text{OH}$  ได้เช่นกัน อนุมูล  $\bullet\text{OH}$  ที่เกิดขึ้นนี้จัดเป็นอนุมูลว่องไวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาร่อยสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์มลพิษได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น เมื่อมีจำนวนอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปที่แถบการนำมากจะส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและไฮดรอกซิลจำนวนมาก และปริมาณของอนุมูล  $\bullet\text{OH}$  จะมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งเป็นผลส่งเสริมให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดได้ดียิ่งขึ้น จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนทุกตัวซึ่งได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2$ -30,  $\text{N/TiO}_2$ -60 และ  $\text{N/TiO}_2$ -90 มีความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพื่อย่อยสลายเมทิลีนบลูสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ซึ่งไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน เนื่องจากการเจือด้วยไนโตรเจนส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การมีแถบช่องว่างพลังงานที่แคบกว่าทำให้จำนวนของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงวิสิเบิลไปที่แถบการนำเพิ่มมากขึ้น เกิดคู่อิเล็กตรอนและไฮดรอกซิลจำนวนมากซึ่งส่งผลต่อการเกิด  $\bullet\text{OH}$  ปริมาณมากกว่า จึงทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลาย เมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพิ่มขึ้นด้วย



ภาพที่ 5 การย่อยสลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{N/TiO}_2$ -30,  $\text{N/TiO}_2$ -60 และ  $\text{N/TiO}_2$ -90

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกให้ผลที่สอดคล้องกับค่าแถบช่องว่างพลังงาน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{N/TiO}_2$ -30 และ  $\text{N/TiO}_2$ -60 ซึ่งมีขนาดของแถบช่องว่างพลังงานเท่ากันและแคบที่สุด จึงให้ผลการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลาย

เมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกใกล้เคียงกันและสูงที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-90$  ซึ่งมีขนาดของแถบช่องว่างพลังงานกว้างกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$  และ  $N/TiO_2-60$  จึงมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูต่ำกว่า เนื่องจากมีจำนวนคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นน้อยกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-90$  มีปริมาณ Oxygen vacancy ภายในผลึกมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $N/TiO_2-30$  และ  $N/TiO_2-60$  แม้ว่าการมี Oxygen vacancy ภายในผลึกจะส่งผลให้ขนาดของแถบช่องว่างพลังงานลดลงได้ แต่ในขณะเดียวกันการมี Oxygen vacancy ภายในผลึกมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล เนื่องจาก Oxygen vacancy ภายในผลึกจะทำหน้าที่จับทั้งอิเล็กตรอนและโฮล จึงอาจทำให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้อีกครั้ง (Feng et al., 2018) ทำให้จำนวนของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นลดลง ปริมาณการเกิด  $\bullet OH$  จึงลดลงตามไปด้วย ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังนั้น การมีปริมาณของ Oxygen vacancy ภายในผลึกมากจึงไม่ส่งผลดีต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

### สรุปผลการวิจัย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยวิธีการเคลือบฝังแบบใช้อัลตราโซนิกควบคู่กับการเจือ เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน พบว่าการเพิ่มระยะเวลาอัลตราโซนิกให้นานขึ้นทำให้ไนโตรเจนสามารถเข้าไปในโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์แบบแทรกตัวในโครงสร้าง ส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าเข้าใกล้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน นอกจากนี้ยังพบว่า การเพิ่มระยะเวลาอัลตราโซนิกทำให้เกิด Oxygen vacancy ในผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้นด้วย ไนโตรเจนที่เข้าไปในโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์จะทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานใหม่ของไนโตรเจนอยู่เหนือแถบวาเลนส์ ในขณะเดียวกัน Oxygen vacancy ที่เกิดขึ้นภายในผลึกจะเหนี่ยวนำให้เกิดแถบพลังงานย่อยได้แถบการนำ และเกิดการซ้อนเหลื่อมกับแถบการนำของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งผลของทั้งสองปัจจัยดังกล่าวทำให้ระยะห่างระหว่างแถบวาเลนส์และแถบการนำแคบลง จึงส่งผลให้ขนาดของแถบช่องว่างพลังงานลดลง ซึ่งประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิล สัมพันธ์กับขนาดแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดของแถบช่องว่างพลังงานแคบกว่าจะมีความว่องไวมากกว่าในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีจำนวนของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นมากกว่า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของ Oxygen vacancy ภายในผลึกมากเกินไปจะทำให้เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล และส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูลดลงได้เช่นกัน

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณหลักสูตรปิโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ เครื่องมือวิเคราะห์และสถานที่ในการทำวิจัย

## เอกสารอ้างอิง

- Abdelaal, M.Y., & Mohame, R.M. (2017). Novel Pd/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 576, 201-207.
- Cheng, X., Yu, X., & Xing, Z. (2013). Enhanced photoelectric property and visible activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> synthesized from different nitrogen dopants. *Applied Surface Science*, 268, 204–208.
- Cinelli, G., Cuomo, F., Ambrosone, L., Colella, M., Ceglie, A., Venditti, F., & Lopez, F. (2017). Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 20, 71-77.
- Dadsetan, S., Baghshahi, S., Farshidfar, F., & MehdiHadavi, S.M. (2017). Photodeposition of Pd nanoparticles on TiO<sub>2</sub> utilizing a channel type quartz reactor. *Ceramics International*, 43, 9322-9326.
- Diker, H., Varlikli, C., Mizrak, K., & Danab, A. (2011). Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO<sub>2</sub> depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources. *Energy*, 36 (2), 1243-1254.
- Dlugocecka, M., Luczak, J., Polkowska, Z., & Zaleska-Medynska, A. (2017). The effect of microemulsion composition on the morphology of Pd nanoparticles deposited at the surface of TiO<sub>2</sub> and photoactivity of Pd-TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 405, 220-230.
- Fan, C., Fu, X., Shi, L., Yu, S., Qian, G., & Wang, Z. (2017). Disorder modification and photocatalytic activity enhancement of TiO<sub>2</sub> nanocrystals through ultrasonic hydroxylation. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 96-102.
- Feng, X., Wang, P., Hou, J., Qian, J., Ao, Y., & Wang, C. (2018). Significantly enhanced visible light photocatalytic efficiency of phosphorus doped TiO<sub>2</sub> with surface oxygen vacancies for ciprofloxacin degradation: Synergistic effect and intermediates analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 351, 196-205.
- Gogoi, N., Borah, G., Gogoi, P.K., & Chetia, T.R. (2018). TiO<sub>2</sub> supported gold nanoparticles: An efficient photocatalyst for oxidation of alcohol to aldehyde and ketone in presence of visible light irradiation. *Chemical Physics Letters*, 692, 224-231.
- Golabiewska, A., Malankowska, A., Jarek, M., Lisowski, W., Nowaczyk, G., Jurga, S., & Zaleska-Medynska, A. (2016). The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 27-40.
- Grover, I.S., Prajapat, R.C., Singh, S., & Pal, B. (2017). Highly photoactive Au-TiO<sub>2</sub> nanowires for improved photo-degradation of propiconazole fungicide under UV/sunlight irradiation. *Solar Energy*, 144, 612-618.

- Hamadani, M., Sarabi, A.S., Mehra, A.M., & Jabbari, V. (2014). Photocatalyst Cr-doped titanium oxide nanoparticles: Fabrication, characterization, and investigation of the effect of doping on methyl orange dye degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21, 161-166.
- Hassan, E.M., Chen, Y., Liu, G., Zhu, D., & Cai, J. (2016). Heterogeneous photo-Fenton degradation methyl orange by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 52-57.
- Hou, L., Zhang, M., Guan, Z., Li, Q., & Yang, J. (2018). Effect of annealing ambience on the formation of surface/bulk oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 428, 640-647.
- Hou, Y.D., Wang, X.C., Wu, L., Chen, X.F., Ding, Z.X., Wang X.X., & Fu, X.Z. (2008). N-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Chemosphere*, 72, 414-421.
- Huang, W.C., & Ting, J.M. (2017). Novel nitrogen-doped anatase TiO<sub>2</sub> mesoporous bead photocatalysts for enhanced visible light response. *Ceramics International*, 43, 9992-9997.
- Hu, X., Zhu, Q., Gu, Z., Zhang, N., Liu, N., Stanislaus, M.S., Li, D., & Yang, Y. (2017). Wastewater treatment by sonophotocatalysis using PEG modified TiO<sub>2</sub> film in a circular Photocatalytic-Ultrasonic system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, 301-308.
- Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., & Royaei, S.J. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. *Ceramics International*, 42, 14834-14842.
- Kitano, M., Funatsu, K., Matsuoka, M., Ueshima, M., & Anpo, M. (2006). Preparation of nitrogen-substituted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts by the radio frequency magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 25266–25272.
- Li, H., Li, J., & Huo, Y. (2006). Highly active TiO<sub>2</sub>N photocatalysts prepared by treating TiO<sub>2</sub> precursors in NH<sub>3</sub>/ethanol fluid under supercritical conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 1559–1565.
- Lin, Y.H., Hsueh, H.T., Chang, C.W., & Chu, H. (2016). The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO<sub>2</sub>: Characterization, kinetics, and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 1-10.
- Liu, F., Lu, L., Xiao, P., He, H., Qiao, L., & Zhang, Y. (2012). Effect of oxygen vacancies on photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> effect of oxygen vacancies on photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes aggregation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 2255-2259.

- Liu, T., Chen, W., Liu, X., Zhu, J., & Lu, L. (2016). Well-dispersed ultrafine nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> with polyvinylpyrrolidone (PVP) acted as N-source and stabilizer for water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1), 1–9.
- Liu, Y., Liu, J., Lin, Y., Zhang, Y., & Weia, Y. (2009). Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> under low power LED visible light irradiation. *Ceramics International*, 35, 3061-3065.
- Lu, D., Zhao, B., Fang, P., Zhai, S., Li, D., Chen, Z., Wu, W., Chai, W., Wu, Y., & Qi, N. (2015). Facile one-pot fabrication and high photocatalytic performance of vanadium doped TiO<sub>2</sub>-based nanosheets for visible-light-driven degradation of RhB or Cr (VI). *Applied Surface Science*, 359, 435-448.
- Lv, J., Gao, H., Wang, H., Lu<sup>a</sup>, X., Xu, G., Wang, D., Chen, Z., Zhang, X., Zheng, Z., & Wu, Y. (2015). Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Applied Surface Science*, 351, 225-231.
- Mirmasoomi, S.R., Ghazi, M.M., & Galedari, M. (2017). Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method. *Separation and Purification Technology*, 175, 418-427.
- Moradi, V., Jun, M.B.G., Blackburn, A., Herring, R.A., (2018). Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO<sub>2</sub> using an acid treatment process. *Applied Surface Science*, 427, 791-799.
- Neppolian, B., Wang, Q., Jung, H., & Choi, H. (2008). Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO<sub>2</sub> nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 649–658.
- Peng, Y.-H., Huang, G.F., & Huang, W.Q. (2012). Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystal films. *Advanced Powder Technology*, 23, 8-12.
- Sakthivel, S., Marcin Janczarek, M., & Horst Kisch, H. Shanmugasundaram, (2004). Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19384–19387.
- Samsudin, E.M., Hamid, SBA., Juan, J.C., Basirun, W.J., Kandjani, AE., & Bhargava, S.K. (2015). Controlled nitrogen insertion in titanium dioxide for optimal photocatalytic degradation of atrazine. *RSC Advances*, 5, 44041–44052.
- Sang, H.N., Tae K.K., & Jin, H.B., (2012). Physical property and photo-catalytic activity of sulfur doped TiO<sub>2</sub> catalysts responding to visible light. *Catalysis Today*, 185, 259-262.
- Shao, P., Tiana, J., Zhao, Z., Shia, W., Gao, S., & Cui, F. (2015). Amorphous TiO<sub>2</sub> doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol. *Applied Surface Science*, 324, 35–43.



- Wang, H., Gao, X., Duan, G., Yang, X., & Liu, X. (2015). Facile preparation of anatase-brookite-rutile mixed-phase N-doped TiO<sub>2</sub> with high visible-light photocatalytic activity, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 603–608.
- Wang, Y., Feng, C., Zhang, M., Yang, J., & Zhang, Z. (2010). Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 84-90.
- Wei, X.N., Wang, H.L., Wang, K.W., & Jiang, W.F. (2017). Facile synthesis of tunable carbon modified mesoporous TiO<sub>2</sub> for visible light photocatalytic application. *Applied Surface Science*, 412, 357-365.
- Wu, J.C.-S., & Chen, C.-H. (2004). A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 509-515.
- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), 157-164.
- Zeng, L., Song, W., Li, M., Jie, X., Zeng, D., & Xie, C. (2014). Comparative study on the visible light driven photocatalytic activity between substitutional nitrogen doped and interstitial nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 488, 239–247.
- Zhou, L., Deng, J., Zhao, Y., Liu, W., An, L., & Chen, F. (2009). Preparation and characterization of N-I co-doped nanocrystal anatase TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 117, 522-527.
- Zhu, Z., & Wu, R.J. (2015). The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 276-281.