

ผลของแพลทินัมบนพื้นผิวอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับ
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต
EFFECT OF PLATINUM ON TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES
SURFACES FOR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER
ULTRAVIOLET LIGHT

วีรศักดิ์ จอมกิติชัย*

Weerasak Chomkitichai*

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์

Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University

*corresponding author e-mail: weerasak.cho@uru.ac.th

(Received: 3 August 2021; Revised: 20 November 2021; Accepted: 30 November 2021)

บทคัดย่อ

ผลตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมด้วยแพลทินัม (Pt-TiO₂) ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) สำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีโซล-เจลร่วมกับวิธีอิมเพกเนชันในอัตราส่วนแพลทินัม (Pt) ร้อยละ 0.5 1.0 และ 2.0 โดยน้ำหนัก (wt%) ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer Emmett and Teller (BET) และเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า TiO₂ มีโครงสร้างแบบอนาเทสและรูไทร์ โดยอนุภาค Pt มีเลขออกซิเดชัน 0 +2 และ +4 ที่อยู่ในรูป Pt PtO และ PtO₂ กระจายอยู่บนผิว TiO₂ สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพ Pt-TiO₂ ด้วยสารละลายเมทิลีนบลู (MB) เข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร (mg/L) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร (mL) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) พบว่าร้อยละ 1.0 wt% Pt-TiO₂ แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายดีที่สุดที่สุดใน 150 นาที สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ TiO₂ ได้ร้อยละ 25

คำสำคัญ: สารกึ่งตัวนำ อนุภาคนาโน ตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างผลึก เมทิลีนบลู

Abstract

Efficacy of platinum loaded titanium dioxide (Pt-TiO₂) catalyst for degradation of methylene blue (MB) solution under ultraviolet (UV) light were successfully synthesized catalyst by coupling a hydrothermal method with an impregnation method with different ratios of 0.5, 1.0 and 2.0 wt% Pt. Morphologies of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that all the samples were in the anatase and rutile phases of TiO₂. The Pt particles have oxidation numbers 0 +2 and +4 in the form Pt PtO and PtO₂ distributed on the TiO₂ surface. The Pt-TiO₂ efficacy was tested with 50 mL of 10 mg/L methylene blue (MB) solution under ultraviolet (UV). It was found that the 1.0 wt% Pt-TiO₂ showed the highest degradation efficiency in 150 min which able to increase 25% efficiency of TiO₂.

Keywords: Semiconductor, Nanoparticles, Catalyst, Crystal structure, Methylene blue

บทนำ

หลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ในงานต่างๆ เช่น เป็นส่วนประกอบโซลาร์เซลล์ (Selvapriya et al., 2019) ใช้ทำตัวเซนเซอร์ตรวจวัดแก๊ส (Chomkitichai et al., 2012; Navale et al., 2018) การใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (Wanag et al., 2018) ใช้ในเครื่องสำอางที่เป็นส่วนประกอบในครีมกันแดด (Lu et al., 2018) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแสงสำหรับย่อยสลายสารละลายอินทรีย์ (Zhao et al., 2018) เป็นต้น จากสมบัติดังกล่าวจึงทำให้ TiO₂ เป็นที่นิยมนำมาใช้ประโยชน์ โดยพบ TiO₂ ในธรรมชาติมีโครงสร้างผลึก 3 แบบ ได้แก่ โครงสร้างอนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคท์ (Brookite) (Mo et al., 1995) มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor) แถบช่องว่างพลังงาน (Bandgap energy) อยู่ระหว่าง 3.0–3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) (Dette et al., 2014; Ekuma & Bagayoko, 2011) ที่สภาวะปกติ TiO₂ จะไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ต้องได้รับการกระตุ้นจากพลังงานความร้อน พลังงานไฟฟ้าหรือพลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงาน (Bandgap energy) ของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อได้รับพลังงานอิเล็กตรอน (e⁻) เกิดการเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) ไปแถบนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) และเกิดหลุม (h⁺) ที่ VB ทำให้ TiO₂ มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีเมื่อได้รับการกระตุ้น แต่ปัญหาที่พบคือเมื่อ e⁻ เคลื่อนที่ไป CB จะไม่เสถียรและพยายามคายพลังงาน ทำให้ e⁻ เคลื่อนที่กลับไปยังชั้น VB

เรียกว่ากระบวนการนี้ว่า Recombination (Qian et al., 2019) ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ดังนั้นในหลายงานวิจัยได้มีการพัฒนาการเติมอนุภาคโลหะบางชนิดบนพื้นผิว TiO_2 เพื่อลดกระบวนการเกิด Recombination ของ TiO_2 (Jansanthea & Chomkitichai, 2019; Yang et al., 2004) ช่วยแยกแหว่ง e^- ในแถบ CB และ h^+ ในแถบ VB สำหรับลดกระบวนการ Recombination (Rokesh et al., 2016; Lei et al., 2015) ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Khayyat & Roselin (2017) ได้ศึกษาการย่อยสลายตัวของเบนโซไทโอฟีนและไดเบนโซไทโอฟีนโดยใช้อนุภาคนาโนทองคำ (AuNPs) เติมบน TiO_2 ในการใช้แสง UV การกระตุ้น พบว่า การเติม AuNPs สามารถเพิ่มประสิทธิภาพ TiO_2 ด้วยกลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ การเติม AuNPs ปริมาณ 2.5 %wt มีประสิทธิภาพดีที่สุดในการช่วยลดกระบวนการ Recombination ระหว่าง e^- (CB) กับ h^+ (VB) ของ TiO_2 และในงานวิจัยของ Gomes et al. (2018) ได้ทำการศึกษาการเติมซิลเวอร์ (Ag) พาลาเดียม (Pd) แพลทินัม (Pt) บน TiO_2 สำหรับการสลายพิษของพาราเบน พบว่าการเติมอนุภาคโลหะเหล่านี้บน TiO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายพิษของพาราเบนได้ ดังนั้นกลไกที่สำคัญ คือ ลดกระบวนการ Recombination ของ e^- ใน TiO_2

โลหะ Pt เป็นโลหะชนิดหนึ่งที่ทนต่อการกัดกร่อน เป็นตัวนำไฟฟ้า มีความเสถียรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี (Xiao & Laplante, 2004) จากประสิทธิภาพดังกล่าวในหลายงานวิจัยได้ประยุกต์ใช้โลหะ Pt ในรูปของอนุภาคนาโน Pt (Jeyaraj et al., 2019; Wang et al., 2020) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า ดังรายงานวิจัยของ ณัฐญา และคณะ (2559) พบว่า การเติม Pt บนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อพื้นที่ผิวและความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ยังพบว่าการเติมอนุภาค Pt สามารถลดการ Recombination ของ e^- ในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า เกิดการถ่ายโอน e^- บนชั้น CB ของสารกึ่งตัวนำไปที่อนุภาค Pt ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของโลหะออกไซด์ได้ (Arifin, Roza & Fauzia, 2019; Bai et al., 2009; Ge, 2008; Jaramillo-Páez et al., 2018)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการเพิ่มประสิทธิภาพ TiO_2 ด้วยการเติมอนุภาคนาโน Pt ปริมาณที่ต่างกัน ในการหาปริมาณ Pt ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงย่อยสลาย MB เพื่อการนำอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง Pt และ TiO_2 ไปประยุกต์ใช้ประโยชน์กำจัดสารละลายอินทรีย์ในแหล่งน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือแหล่งน้ำเสียตามชุมชนให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมอนุภาคนาโน TiO_2 และ Pt- TiO_2

การเตรียมอนุภาคนาโน TiO_2 ด้วยวิธีโซลโกลเทอรัมอล สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ได้แก่ ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$, TTIP, 97%, Sigma-Aldrich] เข้มข้น 0.25

โมลาร์ ละลายในเอทานอล 99.9 % (Merck, Germany) ปริมาตร 100 mL ปรับความเป็นกรด-เบส (pH) ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ที่ pH เท่ากับ 2 นำสารละลายใส่ในภาชนะ เทฟลอนของชุดอโต้เครป ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ สารแขวนลอย นำสารแขวนลอยปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 9,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ล้าง ตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน เอทานอล และปั่นเหวี่ยง จน pH เท่ากับ 7 นำตะกอนไปอบที่ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การเตรียมอนุภาคนาโน Pt-TiO₂ เริ่มจากชั่ง TiO₂ 1 g ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธี โซลโวเทอร์มอลดังกล่าวมาแล้วข้างต้นผสมกับแพลทินัมอะเซทิลอะซิโตนเตต (Sigma-Aldrich, 97%) ในเอทานอล 99.9% ปริมาณ 5 mL โดยวิธีอิมเพรเกชัน (Impregnation method) ที่ ปริมาณร้อยละของ Pt 0.5 1.0 และ 2.0 wt% ตามลำดับ นำไปเผาที่ 300 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นบดให้เป็นผงและร่อนผ่านตะแกรงขนาดรูพรุน 200 เมส จะได้อนุภาค Pt-TiO₂ ในปริมาณ Pt ที่ต่างกัน

2. ตรวจสอบคุณสมบัติอนุภาคนาโน TiO₂ และ Pt-TiO₂

วิเคราะห์โครงสร้างผลึกอนุภาคนาโน TiO₂ และ Pt-TiO₂ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ (XRD, Bruker, D2 PHASER) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาค TiO₂ และ Pt-TiO₂ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, FEI Tecnai G2 20) การวิเคราะห์ ธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเครื่อง Energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS, JEOL, JSM-6335F, Japan) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET, NOVA 4200e, Quantachrome Instruments) วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซเรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS, Al K α , Kratos Axis Ultra DLD)

3. การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ซึ่งอนุภาคนาโน TiO₂ หรือ Pt-TiO₂ ที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 g ลงในสารละลาย MB เข้มข้น 10 mg/L ปริมาตร 50 mL ทำการคนตลอดเวลาเก็บไว้ในที่มืด (ในกล่องดำ) เก็บสารละลาย MB เริ่มต้น ปริมาตร 3 mL ทำการคนต่อเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้เกิดสมดุลการดูดซับระหว่าง สารละลาย MB กับ TiO₂ เก็บสารละลาย MB ที่เวลา 60 นาที ปริมาตร 3 mL เริ่มฉายแสง UV ด้วยหลอด UV-A 20 วัตต์ เก็บสารละลายทุก 30 นาที เป็นเวลา 150 นาที โดยสารละลายที่เก็บ ได้กรองผ่านฟิลเตอร์เมมเบรน 0.22 μm ใส่ในขวดแก้วและนำสารละลายที่ได้วัดค่าดูดกลืนแสง ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer (T92+ UV-vis Spectrophotometer, PG Instrument Ltd) คำนวณร้อยละการสลายตัวของสารละลาย MB ดังสมการที่ 1

$$\text{ร้อยละการสลายตัวของสารละลาย MB} = \frac{C_0}{C_t} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่สมดุลการดูดซับ (mg/L) ก่อนฉายแสง UV
 C_t คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลง ณ เวลาต่างๆ (mg/L) ขณะ
 ฉายแสง UV

ผลการวิจัย

1. สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของอนุภาคนาโน TiO_2 และ $Pt-TiO_2$

จากการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของอนุภาค TiO_2 และ $Pt-TiO_2$ พบว่า TiO_2 มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบอนาเทสที่เป็นโครงสร้างหลักและมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ผสมอยู่ เปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Joint Committee Power Diffraction Standards (JCPDS) หมายเลข 21-1272 และ 21-1276 ตามลำดับ จากการเติม Pt ในปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 wt% ไม่แสดงลักษณะของพีคของอนุภาค Pt ตาม JCPDS หมายเลข 87-0640 อาจเกิดจากการเติม Pt ในปริมาณน้อยลงบนพื้นผิว TiO_2 จึงทำให้ไม่พบพีคของ Pt (Matsubara et al., 2019) ดังภาพที่ 1 และผล XRD สามารถคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส จากสมการของ Scherrer (ศศิธมา และคณะ, 2557; Jansanthea et al., 2021; Nasr et al., 2019) โดยใช้พีคหลักที่ระนาบผลึก (101) ของโครงสร้างผลึกอนาเทสในการคำนวณดังสมการที่ 2 ทำให้ทราบว่าขนาดผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอยู่ระหว่าง 20–30 นาโนเมตร (nm)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

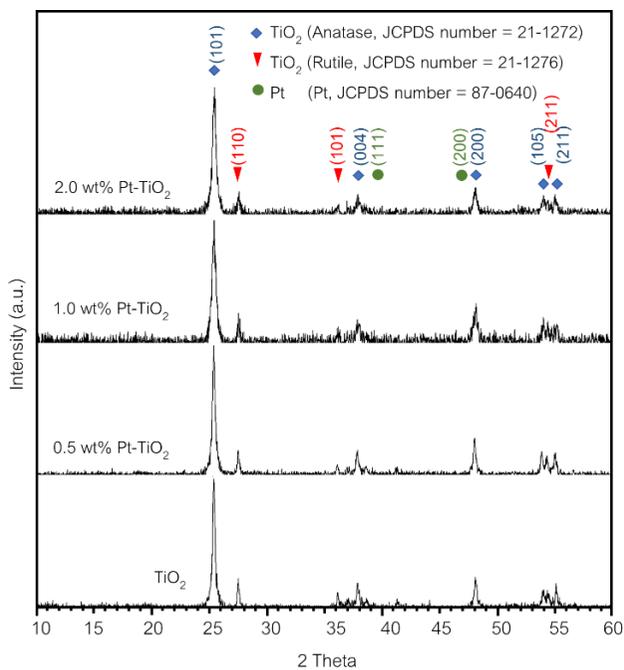
เมื่อ D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)

K คือ Shape factor อยู่ในช่วง 0.9

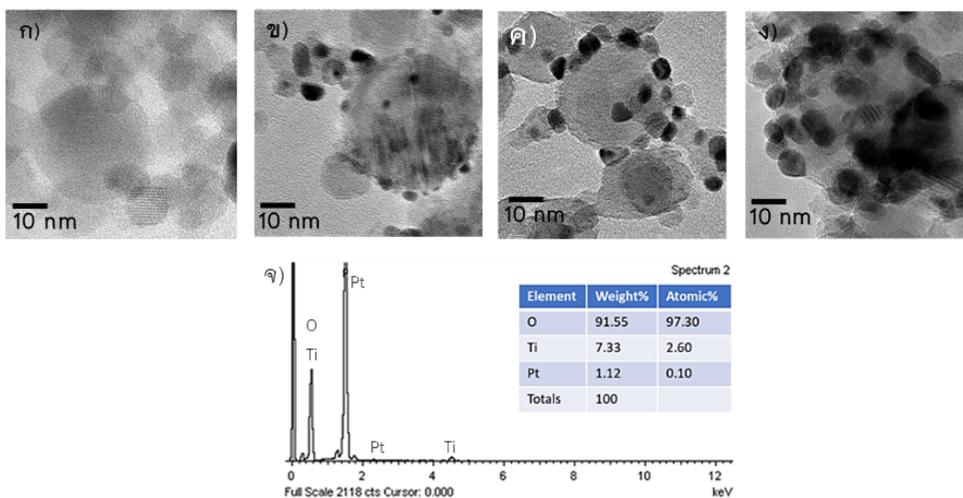
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์เรย์ที่ใช้ (nm)

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์เรย์กับระนาบผลึกหรือค้ำมุมของแบรกก (องศา)

β คือ ความกว้างของพีคที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคหลัก (Full width at half maximum, FWHM) (เรเดียน)



ภาพที่ 1 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาค TiO_2 และ Pt-TiO_2 ที่ตรงกับ JCPDS File หมายเลข 21-1272 และ 21-1276 ของ TiO_2 และ JCPDS File หมายเลข 87-0640 ของ Pt



ภาพที่ 2 ภาพถ่าย TEM ของ (ก) TiO_2 (ข) 0.5 wt% Pt-TiO_2 (ค) 1.0 wt% Pt-TiO_2 (ง) 2.0 wt% Pt-TiO_2 และ (จ) 1.0 wt% Pt-TiO_2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS

การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM พบรูปร่าง TiO_2 มีลักษณะเป็นทรงกลมมีขนาดระดับนาโนเมตร แสดงในภาพที่ 2(ก) และภาพที่ 2(ข-ง) แสดงอนุภาคนาโน Pt เกาะบนพื้นผิวอนุภาคนาโน TiO_2 จะเห็นได้ว่าสีของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาคนาโน Pt มีความเข้มสีที่ต่างกันเนื่องจากความหนาแน่นของอนุภาคที่ไม่เท่ากันและพบว่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนาโน TiO_2 และอนุภาคนาโน Pt มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 25 และ 8 nm ตามลำดับ ส่วนภาพที่ 2(จ) แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบของ 1.0 wt% Pt- TiO_2 ด้วยเทคนิค EDS พบปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ดังภาพที่ 2(จ)

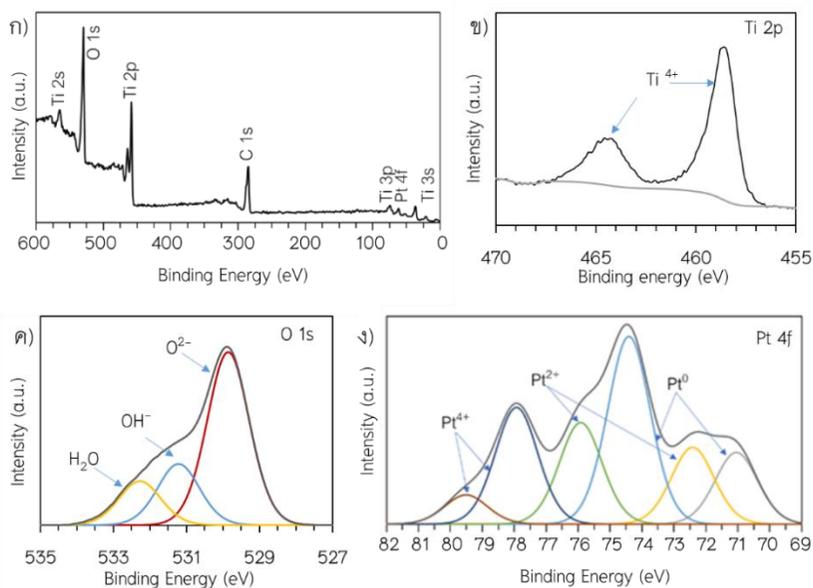
สำหรับการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer Emmett and Teller (BET) ดังตารางที่ 1 พบว่า เมื่อทำการเติม Pt บนอนุภาคนาโน TiO_2 จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่มีปริมาณที่สูงขึ้น โดยพบพื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 มีค่า 42.58 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเติม Pt ในปริมาณ 0.5 1.0 และ 2.0 wt% พื้นที่ผิวจำเพาะที่มีปริมาณเพิ่มขึ้น 50.84 58.30 และ 70.52 m^2/g ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติม Pt สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะได้ เนื่องจากเมื่อเติม Pt เพิ่มขึ้นจะมีอนุภาคนาโน Pt ขนาดเล็กเกาะบนพื้นผิวอนุภาคนาโน TiO_2 เพิ่ม ค่าพื้นที่ผิวเฉลี่ยจึงสูงขึ้น

ตารางที่ 1 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของเฉลี่ยอนุภาค TiO_2 และ 0.5–2.0 wt% Pt- TiO_2

ตัวอย่าง	ค่าเฉลี่ยพื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม, m^2/g)
TiO_2	42.58
0.5 wt% Pt- TiO_2	50.84
1.0 wt% Pt- TiO_2	59.30
2.0 wt% Pt- TiO_2	70.52

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของ 1.0 wt% Pt- TiO_2 ด้วยเทคนิค XPS ดังภาพที่ 3(ก) แสดงช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในช่วงพลังงาน 0 ถึง 600 eV เมื่อทำการให้พลังงาน e^- จะถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากอะตอมของ Pt- TiO_2 เกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกของ e^- และจะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ (Kinetic energy; KE) โดยค่าพลังงานจลน์ของ e^- ที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ e^- ใช้ในการระบุเลขออกซิเดชันของธาตุ Ti O และ Pt จากผลการวิเคราะห์พบพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 284 eV ของ C 1s สำหรับธาตุ C ที่พบเกิดจากเทคนิคการเตรียมตัวอย่าง สำหรับธาตุ Ti ดังภาพที่ 3(ข) พบระดับพลังงานยึดเหนี่ยว Ti 2p ที่ 458.6 และ 464.6 eV แสดงให้เห็นว่า Ti มีเลขออกซิเดชัน Ti^{4+} (Hanawa, 2011; Xie, Li & Xu, 2018) ดังภาพที่ 3(ค) ของธาตุ O แสดงค่าระดับพลังงานยึดเหนี่ยว O 1s ที่ 529.8 eV มีเลขออกซิเดชัน O^{2-} ค่าระดับพลังงาน 531.2 และ 532.2 eV เป็นของ OH^- และ H_2O

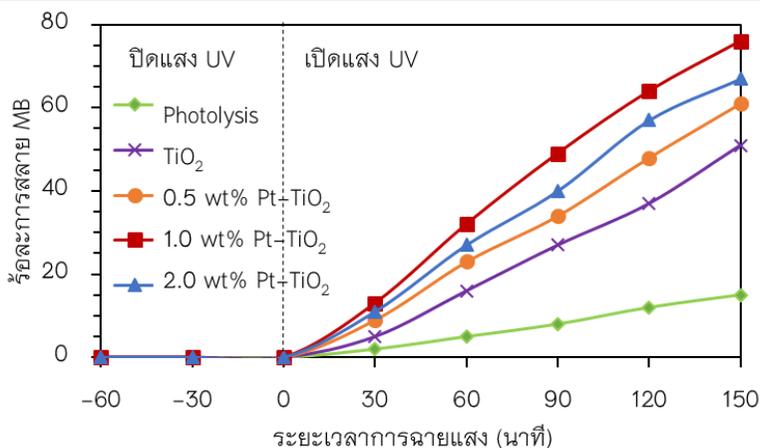
ตามลำดับ (Cai et al., 2017; Yuan et al., 2008) ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว Pt-TiO₂ และภาพที่ 3(ง) ของธาตุ Pt แสดงระดับพลังงานยึดเหนี่ยว Pt 4f ที่ 71.06 และ 74.43 eV เป็นของ Pt⁰ สำหรับระดับพลังงาน 72.43 75.93 eV และ 77.94 79.53 eV เป็นของ Pt²⁺ และ Pt⁴⁺ ตามลำดับ (Arifin, Roza & Fauzia, 2019; Matin et al., 2015) ดังนั้นจากการเติม Pt บน TiO₂ ด้วยวิธีอิมเพรกเนชัน เพาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคนาโน Pt เกาะบนผิวอนุภาคนาโน TiO₂ ที่มีเลขออกซิเดชัน 0 +2 และ +4 จะอยู่ในรูปของ Pt PtO และ PtO₂



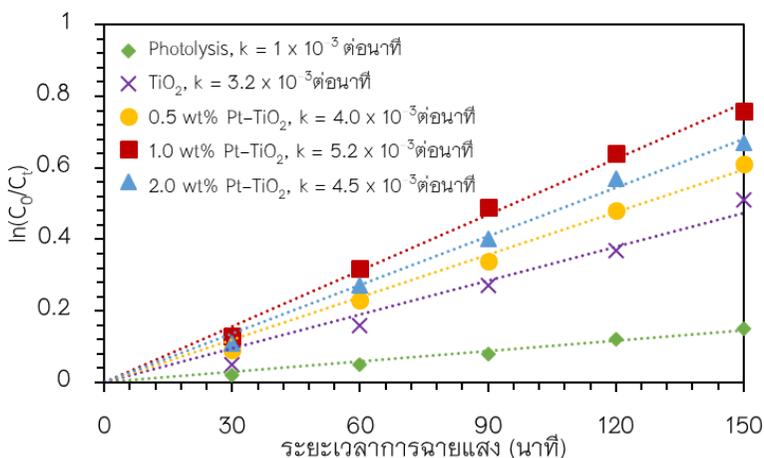
ภาพที่ 3 แสดง XPS ของ (ก) Pt-TiO₂ และระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของธาตุ (ข) Ti (ค) O และ (ง) Pt ในการวิเคราะห์หาเลขออกซิเดชันของอนุภาคนาโน Pt-TiO₂

2. ผลการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโน TiO₂ และ Pt-TiO₂ ในการย่อยสลาย MB

การย่อยสลายสารละลาย MB ที่ความเข้มข้น 10 mg/L ในการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 g/L จากภาพที่ 4 แสดงผลการย่อยสลาย MB พบว่า MB เกิดจากการสลายตัวภายใต้แสง UV โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (Photolysis) ที่เวลา 150 นาที สามารถสลายตัวได้ร้อยละ 18 และเมื่อเติม 1.0 wt% Pt-TiO₂ มีประสิทธิภาพการย่อยสลาย MB สูงสุด ที่ร้อยละ 76 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้ประมาณร้อยละ 25 เมื่อเทียบกับ TiO₂ ที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MB ได้ประมาณร้อยละ 51 และที่ 0.5 wt% Pt-TiO₂ 2.0 wt% Pt-TiO₂ มีประสิทธิภาพย่อยสลาย MB ได้ร้อยละ 61 และ 67 ตามลำดับ



ภาพที่ 4 ร้อยละการย่อยสลาย MB ด้วย TiO_2 และ 0.5–2.0 wt% Pt- TiO_2



ภาพที่ 5 อัตราการย่อยสลาย MB ด้วย TiO_2 และ 0.5–2.0 wt% Pt- TiO_2

สำหรับการศึกษาอัตราการย่อยสลายเมทิลีนบลูแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C_t)$ กับระยะเวลาการฉายแสง (นาที) ดังสมการที่ 3 (ศรัญญู, 2555; Jansanthea et al., 2021)

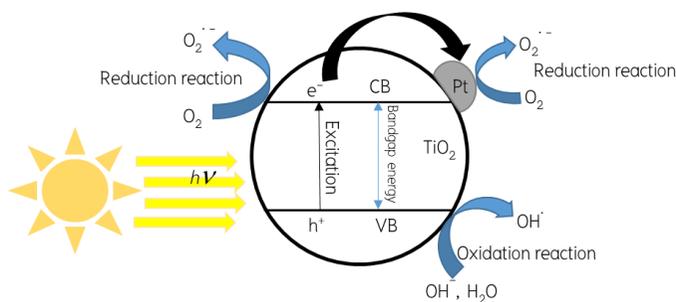
$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (3)$$

- เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่สมดุลการดูดซับ (mg/L) ก่อนฉายแสง UV
- C_t คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลง ณ เวลาต่างๆ (mg/L) ขณะฉายแสง UV
- k คือ ค่าคงที่ของอัตราอันดับหนึ่ง (ต่อนาที)
- t คือ ระยะเวลาการฉายแสง (นาที)

จากภาพที่ 5 แสดงอัตราการย่อยสลาย MB ภายใต้แสง UV โดยใช้ TiO_2 และ 0.5–2.0 wt% Pt- TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเติม Pt จะสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการย่อยสลาย MB เกิดจากการเพิ่มกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่เป็นกลไกสำคัญ จากการลดกระบวนการ Recombination ของ TiO_2 ซึ่งปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0 wt% Pt- TiO_2 มีประสิทธิภาพย่อยสลายสีย้อม MB ดีที่สุด โดยมีอัตราการย่อยสลาย MB 5.2×10^{-3} ต่อวินาที

อภิปรายผล

ผลการวิจัยพบว่า การเติม Pt ลงบนพื้นผิว TiO_2 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO_2 ดังภาพที่ 6 อธิบายได้ว่าเมื่อ TiO_2 ได้รับพลังงานแสงที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่า Bandgap energy จะส่งผลให้เกิดการแยกแหว่ง e^- และ h^+ เกิดขึ้นที่ CB และ VB ตามลำดับ เมื่อเกิด $h^+(VB)$ ส่งผลให้สารละลาย MB สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ที่ $h^+(VB)$ ได้ โดย $h^+(VB)$ จะเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ (Oxidant) ที่แรงสามารถเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลาย MB ได้ สำหรับ $e^-(CB)$ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) กับออกซิเจน (O_2) ในสารละลาย ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน (H^+) ในสารละลายเกิดเป็น $\text{HO}_2^{\cdot-}$ และสามารถรวมตัวกันเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่สามารถรับ e^- จาก CB หรือ $\text{O}_2^{\cdot-}$ กลายเป็น OH^\cdot เกิดปฏิกิริยาย่อยสลาย MB ได้ แต่เนื่องจาก $e^-(CB)$ และ $h^+(VB)$ ของ TiO_2 สามารถเกิด Recombination ระหว่าง h^+ กับ e^- ได้ จึงทำให้ปฏิกิริยาในการย่อยสลาย MB ลดลง (Lee et al., 2020; Sun et al., 2020) ดังนั้นการเติมอนุภาค Pt บนพื้นผิว TiO_2 จะทำให้ $e^-(CB)$ ของ TiO_2 เกิดการถ่ายโอน e^- ไปยังอนุภาค Pt ที่มีแถบพลังงานแตกต่างกัน ลดอัตราการรวมตัวใหม่ระหว่าง $e^-(CB)$ และ $h^+(VB)$ (Ahmed et al., 2014; Yu et al., 2013) ของ TiO_2 และเพิ่มการเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนอนุภาค Pt สำหรับ PtO_2 ที่พบสามารถอธิบายได้จากงานวิจัยของ Liu et al. (2021) ทำการศึกษาผลของ Pt และ PtO_2 บนกราฟไฟท์คาร์บอนไนโตรด-รีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์คอมโพสิตสำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่า PtO_2 สามารถช่วยในการถ่ายโอน e^- และ h^+ ระหว่างแถบ VB และ CB กับกราฟไฟท์คาร์บอนไนโตรด-รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์คอมโพสิตได้ โดย PtO_2 เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น e^- บนชั้น VB เคลื่อนที่ไปชั้น CB เกิด h^+ ที่ชั้น VB ของ PtO_2 ทำให้สามารถช่วยเพิ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เป็นปฏิกิริยาสำคัญในการเพิ่มปริมาณ OH^\cdot สำหรับ PtO สามารถอธิบายได้ในงานวิจัยของ Ren et al. (2017) ในการศึกษา Pt/PtO บน TiO_2 สามารถช่วยเพิ่มกลไกการเกิดรีดักชันของปฏิกิริยาสำหรับเพิ่มประสิทธิภาพกลไกกระบวนการโฟโตแคตะไลติก และช่วยลดกระบวนการ Recombination ของ e^- บน CB



ภาพที่ 6 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ Pt-TiO₂ ในการย่อยสลาย MB

จากการวิจัยยังพบอีกว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt ถึง 1.0 wt% จะมีประสิทธิภาพสูงสุดและประสิทธิภาพลดลงเมื่อเติม Pt 2.0 wt% สามารถอธิบายได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเติม Pt จะสามารถดูดซับ MB ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ดังตารางที่ 1 จะส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิว (Li et al., 2020) แต่ถ้าเติมอนุภาคโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงมากเกินไปจะเกิดการบดบังการรับแสงของของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเคลื่อนที่ของ e⁻ ที่ VB ไป CB มีปริมาณน้อยลง ส่งผลถึงการลดลงของประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Jansanthea et al., 2018) ดังภาพที่ 2(ก-ง) และจากการเปรียบเทียบกับรายงานวิจัยของ Rosario & Pereira (2014) ทำการศึกษาการเติม Pt บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในอัตราส่วนระหว่าง 0.005 –10 mol% Pt พบว่า การเติมปริมาณ 0.2 mol% Pt บนตัวเร่งปฏิกิริยาทำการย่อยสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสง UV ได้ดีที่สุดและเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt มากขึ้นจะทำให้อัตราการทำลายลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่การเติม Pt บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขีดจำกัดของปริมาณการเติม Pt ต่อผลการเพิ่มประสิทธิภาพ ดังนั้นการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพ TiO₂ นอกจากการเติม Pt บนพื้นผิว TiO₂ แล้วยังสามารถเจือโลหะบางชนิดเข้าไปในโครงสร้าง TiO₂ เพื่อลด Bandgap energy จะส่งผลให้ใช้พลังงานกระตุ้นน้อยลงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงขึ้นด้วย

นอกจากนั้นผลจากการศึกษาการย่อยสลาย MB ด้วยอนุภาค Pt-TiO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-TiO₂ พบว่าไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ทำให้สิ้นเปลืองต่อการใช้งาน การศึกษาในอนาคตจึงควรทำการศึกษาในรูปแบบฟิล์มบางของ Pt-TiO₂ เพื่ออำนวยความสะดวกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายอินทรีย์ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการบำบัดน้ำจากแหล่งน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมหรือแหล่งน้ำเสียตามชุมชนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

สรุปผลการวิจัย

การเตรียม TiO_2 ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล และเตรียม Pt-TiO_2 ด้วยวิธีอิมเพลกเนชัน พบลักษณะทางกายภาพของ TiO_2 มีลักษณะทรงกลม โครงสร้างผลึกเป็นแบบอนาเทสและรูทึบขนาดผลึกอยู่ในช่วง 20–30 nm ผลการศึกษา XPS ของ Pt-TiO_2 แสดง Pt ในอยู่รูป Pt^0 Pt^{2+} และ Pt^{4+} โดยพบอนุภาคนาโน Pt เกาะบนพื้นผิว TiO_2 แสดงให้เห็นด้วยภาพ TEM และการกระจายตัวของอนุภาค Pt บน TiO_2 จากผลการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง การเติม Pt บน TiO_2 สำหรับการย่อยสลาย MB พบว่า ปริมาณที่เติม 1.0 wt% Pt มีสมบัติในการเพิ่มประสิทธิภาพ TiO_2 ร้อยละ 25 ที่สามารถสลาย MB ด้วย TiO_2 เนื่องจากอนุภาคนาโน Pt มีสมบัติในการลด Recombination ของ e^- บน CB ดังนั้นผลจากการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ Pt-TiO_2 ที่มีผลต่อกิจกรรมเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง จึงสามารถใช้เป็นแนวทางในการนำไปใช้ประโยชน์ และประยุกต์ใช้บำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสารละลายอินทรีย์จากโรงงานอุตสาหกรรมหรือแหล่งน้ำตามชุมชนได้ต่อไปในอนาคต

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้สำเร็จต้องขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ที่ให้การสนับสนุนการดำเนินการวิจัย และ ดร.พลยุทธ สุขสมบัติ ที่ช่วยสนับสนุนการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- ณัฐญา คุ่มทรัพย์, เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง, ธงชัย กลิ่นหรั่ง, ปราณี ศรีกอบัว, และสถาพร คำหอม. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.*, 44(1) 164–174.
- ศศิมา จันสุ, ชีวิตา สุวรรณชวลิต, ธรวิภา พวงเพ็ชร, และณัฐวรรณ วรวรรโณทัย. (2557). การสังเคราะห์คอปเปอร์ (I) ออกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์และสมบัติการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง. *Veridian E-Journal Science and Technology Silpakorn University*, 1(3), 53–67.
- ศรัญญา ชัยวิเชียร. (2555). การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนคอมโพสิต $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ ชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง. (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ). มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, คณะบัณฑิตวิทยาลัย, สาขาวิชาวัสดุศาสตร์.
- Arifin, M., Roza, L., & Fauzia, V. (2019). Bayberry-like Pt nanoparticle decorated ZnO nanorods for the photocatalytic application. *Results in Physics*, 15, 102678.
- Ahmed, L.M., Ivanova, I., Hussein, F.H., & Bahnemann, D.W. (2014). Role of platinum deposited on TiO_2 in photocatalytic methanol oxidation and dehydrogenation reactions. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1–9.

- Bai, Y., Li, W., Liu, C., Yang, Z., Feng, X., Lu, X., & Chan, K.-Y. (2009). Stability of Pt nanoparticles and enhanced photocatalytic performance in mesoporous Pt-(anatase/TiO₂(B)) nanoarchitecture. **Journal of Materials Chemistry**, *19*(38), 7055–7061.
- Cai, Q., Hong, W., Li, J., Jian, C., & Liu, W. (2017). A silicon photoanode for efficient ethanol oxidation under alkaline conditions. **RSC Advances**, *7*(35), 21809–21814.
- Chomkitichai, W., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Wisitsoraat, A., Sriwichai, S., & Phanichphant, S. (2012). H₂ sensor based on Au/TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. **Engineering Journal**, *16*, 135–142.
- Detle, C., Miguel, A.P.-O., Kley, C.S., Punke, P., Patrick, C.E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S.J., & Kern, K. (2014). TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. **Nano Lett**, *14*(11), 6533–8.
- Ekuma, C.E., & Bagayoko, D. (2011). Ab-initio electronic and structural properties of rutile titanium dioxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, *50*, 101103.
- Ge, L. (2008). Novel visible-light-driven Pt/BiVO₄ photocatalyst for efficient degradation of methyl orange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, *282*(1–2), 62–66.
- Gomes, J., Lopes, A., Bednarczyk, K., Gmurek, M., Stelmachowski, M., Zaleska-Medynska, A., Quinta-Ferreira, M.E., Costa, R., Quinta-Ferreira, R.M., & Martins, R. (2018). Effect of Noble Metals (Ag, Pd, Pt) Loading over the Efficiency of TiO₂ during Photocatalytic Ozonation on the Toxicity of Parabens. **ChemEngineering**, *2*(1), 4.
- Hanawa, T. (2011). A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium. **Journal of Periodontal & Implant Science**, *41*(6), 263–272.
- Jansanthea, P., & Chomkitichai, W. (2019). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by using Au-TiO₂. **Applied Mechanics and Materials**, *886*, 107–113.
- Jansanthea, P., Chomkitichai, W., Ketwaraporn, J., Pookmanee, P., & Phanichphant, S. (2018). Flame spray pyrolysis synthesized gold-loaded titanium dioxide photocatalyst for degradation of Rhodamine B. **Journal of the Australian Ceramic Society**, *55*, 719–727.
- Jansanthea, P., Kanthabangham, J., Chomkitichai, W., Ketwaraporn, J., Saovakon, C., Wansao, C., Wanaek, A., Kraivuttinun, P., Pookmanee, P., & Phanichphant, S. (2021). Temperature-controlled synthesis and photocatalytic properties of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Journal of the Australian Ceramic Society**, *57*, 579–588.
- Jansanthea, P., Saovakon, C., Chomkitichai, W., Ketwaraporn, J., Maneepong, S., Chaiwong, N., Jaisee, K., Wansao, C., Wanaek, A., & Pookmanee, P. (2021). Thiamethoxam insecticide degradation with a leaf-like cupric oxide monoclinic structure synthesized via the microwave method. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, *66*(5), 667–678.
- Jaramillo-Páez, C.A., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., & Macías, M. (2018). ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates. **Catalysis Today**, *313*, 12–19.

- Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M.-H., & Kim, J.-H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. **Nanomaterials**, *9*(12), 1719.
- Khayyat, S., & Selva, R.L. (2017). Photocatalytic degradation of benzothiophene and dibenzothiophene using supported gold nanoparticle. **Journal of Saudi Chemical Society**, *21*(3), 349–357.
- Lee, S.Y., Kang, D., Jeong, S., Do, H.T., & Kim, J.H. (2020). Photocatalytic degradation of rhodamine B dye by TiO₂ and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation. **ACS Omega**, *5*, 4233–4241.
- Lei, M., Wu, W., Sun, L., Tian, Q., Jiang, C., & Xiao, X., (2015). Controlled preparation of hollow SnO₂@M (M = Au, Ag) heterostructures through template-assist method for enhanced photocatalysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *482*, 276–282.
- Li, D., Song, H., Meng, X., Shen, T., Sun, J., Han, W., & Wang, X. (2020). Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂. **Nanomaterials**, *10*(3), 546.
- Liu, D., Shen, J., Xie, Y., Qiu, C., Zhang, Z., Long, J., Lin, H., & Wang, X. (2021). Metallic Pt and PtO₂ Dual-Cocatalyst-Loaded Binary Composite RGO-CN_x for the Photocatalytic Production of Hydrogen and Hydrogen Peroxide. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, *9*(18), 6380–6389.
- Lu, P.J., Fang, S.W., Cheng, W.L., Huang, S.C., Huang, M.C., & Cheng, H.F. (2018). Characterization of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen powder by comparing different measurement methods. **Journal of Food and Drug Analysis**, *26*, 1192–1200.
- Matin, M.A., Lee, E., Kim, H., Yoon, W.-S., & Kwon, Y.-U. (2015). Rational syntheses of core-shell Fe@(PtRu)nanoparticle electrocatalysts for the methanol oxidation reaction with complete suppression of CO-poisoning and highly enhanced activity. **Journal of Materials Chemistry A**, *3*, 17154–17164.
- Matsubara, K., Inoue, M., Hagiwara, H., & Abe, T. (2019). Photocatalytic water splitting over Pt-loaded TiO₂ (Pt/TiO₂) catalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method. **Applied Catalysis B: Environmental**, *254*, 7–14.
- Mo, S.-D., & Ching, W.Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, *51*, 13023.
- Nasr, O., Mohamed, O., Al-Shirbini, A.-S., & Abdel-Wahab, A.-M. (2019). Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO₂ using solar light. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, *374*, 185–193.
- Navale, S.T., Yang, Z.B., Liu, C., Cao, P.J., Patil, V.B., Ramgir, N.S., Mane, R.S., & Stadler, F.J. (2018). Enhanced acetone sensing properties of titanium dioxide nanoparticles with a sub-ppm detection limit. **Sensors and Actuators B: Chemical**, *255*, 1701–1710.
- Qian, R., Zong, H., Schneider, J., Zhou, G., Zhao, T., Li, Y., Yang, J., Bahnemann, D.W., & Pan, J.H. (2019). Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. **Catalysis Today**, *355*, 78–90.

- Ren, X., Hu, Z., Jin, J., Wu, L., Wang, C., Liu, J., Liu, F., Wu, M., Li, Y., Tendeloo, G.V., & Su, B.-L. (2017). Cocatalysing Pt/PtO Phase-junction nanodots on hierarchically porous TiO₂ for highly enhanced photocatalytic hydrogen production. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9**(35), 29687–29698.
- Rokesh, K., Pandikumar, A., Mohan, S.C., & Jothivenkatachalam, K. (2016). Aminosilicate sol-gel supported zinc oxide-silver nanocomposite material for photoelectrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Alloys and Compounds**, **680**, 633–641.
- Rosario, A.V., & Pereira, E.C. (2014). The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization. **Applied Catalysis B: Environmental**, **144**, 840–845.
- Selvapriya, R., Mayandi, J., Ragavendran, V., Sasirekha V., Vinodhini, J., & Pearce, J.M. (2019). Dual morphology titanium dioxide for dye sensitized solar cells. **Ceramics International**, **45**, 7268–7277.
- Sun, Q., Li, K., Wu, S., Han, B., Sui, L., & Dong, L. (2020). Remarkable improvement of TiO₂ for dye photocatalytic degradation by a facile post-treatment. **New Journal of Chemistry**, **44**, 1942–1952.
- Wanag, A., Rokicka, P., Kusiak-Nejman, E., Kapica-Kozar, J., Wrobel, R.J., Markowska-Szczupak, A., & Morawski, A.W. (2018). Antibacterial properties of TiO₂ modified with reduced graphene oxide. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **147**, 788–793.
- Wang, Y., Fugetsu, B., Sakata, I., Fujisue, C., Kabayama, S., Tahara, N., & Morisawa, S. (2020). Monolayered platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for the mass production of electrolyzed hydrogen water. **Scientific Reports**, **10**(1), 1–10.
- Xiao, Z., & Laplante A.R. (2004). Characterizing and recovering the platinum group minerals—a review. **Minerals Engineering**, **17**, 961–979.
- Xie, W., Li, R., & Xu, Q. (2018). Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation. **Scientific Reports**, **8**(1), 1–10.
- Yang, Y., Li, X., Chen, J., & Wang, L. (2004). Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **163**, 517–522.
- Yu, C., Yang, K., Xie, Y., Fan, Q., Yu, J. C., Shu, Q., & Wang, C. (2013). Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability. **Nanoscale**, **5**(5), 2142–2151.
- Yuan, S.J., Xu, F.J., Pehkonen, S.O., Ting, Y.P., Kang, E.T., & Neoh, K.G. (2008). Biocorrosion behavior of titanium oxide/butoxide-coated stainless steel. **Journal of The Electrochemical Society**, **155**(5), C196–C210.
- Zhao, J., Ge, S., Pan, D., Shao, Q., Lin, J., Wang, Z., Hu, Z., Wu, T., & Guo, Z. (2018). Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic property of zirconium dioxide doped titanium dioxide spinous hollow microspheres with sunflower pollen as bio-templates. **Journal of Colloid and Interface Science**, **529**, 111–121.