



บทความวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกคร่อมในวิธีเคลือบฝัง

ณัฐญา คุ่มทรัพย์* และ วัชรพล นันทอุปการ

สาขาวิชาปิโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 09 1779 7479 อีเมล: palawatcom@gmail.com DOI: 10.14416/j.kmutnb.2023.09.010

รับเมื่อ 19 กรกฎาคม 2564 แก้ไขเมื่อ 20 กันยายน 2564 ตอรับเมื่อ 28 ตุลาคม 2564 เผยแพร่ออนไลน์ 29 กันยายน 2566

© 2023 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

การเจือโลหะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดวิธีหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุงความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงวิสิเบิล ไนโตรเจนได้ถูกพิสูจน์แล้วว่าเป็นสารเจือที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด วิธีการเจือมีบทบาทที่สำคัญในการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเนื่องจากส่งผลต่อการเข้าไปของไนโตรเจนในโครงผลึกและประสิทธิภาพการดูดซับแสงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์ วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การปรับปรุงวิธีการเคลือบฝังแบบเดิมโดยใช้อัลตราโซนิกคร่อม ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเตรียมขึ้นโดยใช้อัลตราโซนิกคร่อมในวิธีเคลือบฝัง เพื่อศึกษาผลของความหนาแน่นกำลังของอัลตราโซนิกค่าต่ำและค่าสูง (60 และ 156 วัตต์/ลิตร) ที่มีต่อสมบัติและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ผลการวิจัยพบว่า การเจือไนโตรเจนและการใช้อัลตราโซนิกในระหว่างการเคลือบฝังทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานแคบลง ซึ่งส่งผลให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นที่ยาวขึ้นได้ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงมีความว่องไวในการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากอัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังต่ำ เนื่องจากมีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกต่ำกว่า ประสิทธิภาพสูงที่สุดในการย่อยสลายเมทิลีนบลูของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงคือ สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ถึงร้อยละ 77 ภายในเวลา 180 นาที

คำสำคัญ: ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจน อัลตราโซนิก วิธีเคลือบฝัง แสงวิสิเบิล โฟโตคะตะไลติก

การอ้างอิงบทความ: ณัฐญา คุ่มทรัพย์ และ วัชรพล นันทอุปการ, “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกคร่อมในวิธีเคลือบฝัง,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 33, ฉบับที่ 4, หน้า 1–13, เลขที่บทความ 234-105241, ต.ค.-ธ.ค. 2566.



Synthesis of N-doped TiO₂ Photocatalyst by Ultrasonic-assisted Impregnation Method

Nattaya Comsup* and Watcharapon Nantaouppakan

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

* Corresponding Author, Tel. 09 1779 7479, E-mail: palawatcom@gmail.com DOI: 10.14416/j.kmutnb.2023.09.010

Received 19 July 2021; Revised 20 September 2021; Accepted 28 October 2021; Published online: 29 September 2023

© 2023 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Non-metal doping is one of the most effective techniques for the improvement of photocatalytic activity of TiO₂ under visible light. Nitrogen element has been proven to be one of the most efficient dopants. Doping method plays an important role for the synthesis of nitrogen-doped TiO₂ because it influences the incorporation of nitrogen into the lattices and the visible-light absorption efficiency of TiO₂. The main objective of this research was to improve the conventional impregnation method by using ultrasonic-assisted. N-doped TiO₂ photocatalysts were prepared by ultrasonic-assisted impregnation method. The effects of lower and higher ultrasonic power density (60 and 156 W/L) on the properties and photocatalytic activity of N-doped TiO₂ catalyst were investigated. The results showed that nitrogen doping and using ultrasonic irradiation during impregnation led to a narrowing of the band gap, resulting in a shift in the absorption spectrum of TiO₂ to longer wavelengths. The N-doped TiO₂ prepared from higher ultrasonic power density exhibited higher photocatalytic degradation of methylene blue under visible-light irradiation than the one prepared from lower ultrasonic power density because of its lower amount of bulk oxygen vacancies. The highest degradation efficiency of methylene blue was achieved by the N-doped TiO₂ prepared from higher ultrasonic power density, with about 77% degradation efficiency within 180 min.

Keywords: N-doped TiO₂, Ultrasonic, Impregnation Method, Visible Light, Photocatalytic

1. บทนำ

กระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมอย่างมากจากนักวิจัย จึงถูกศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้กับงานทางด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารพิษหรือสิ่งปนเปื้อน และยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แม้ว่าในปัจจุบันจะมีการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหลากหลายชนิดเพื่อใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกแต่ไททาเนียมไดออกไซด์ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการศึกษาวิจัยมากที่สุด เพราะนอกจากจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์แบบวิวิธพันธ์ที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้แล้ว ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถย่อยสลายสารมลพิษได้อย่างมีประสิทธิภาพสังเคราะห์ได้ง่าย ไม่เป็นพิษ ราคาถูก และมีเสถียรภาพสูงแม้จะถูกตรึงบนตัวรองรับชนิดต่างๆ ก็ไม่ทำให้สูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา [1] แม้ว่าจะมีข้อดีหลายประการ แต่ไททาเนียมไดออกไซด์ก็มีข้อด้อยคือ มีขนาดของแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) [2] จึงสามารถเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้เฉพาะการใช้งานในช่วงแสงยูวีที่มีค่าความยาวคลื่นน้อยกว่า 390 นาโนเมตรเท่านั้น การนำไปประยุกต์ใช้งานกับแสงอาทิตย์ตามธรรมชาติจึงเป็นไปได้ยากเนื่องจากแสงอาทิตย์ในธรรมชาติมีสัดส่วนของแสงยูวีเพียง 4% เท่านั้น แต่มีสัดส่วนของแสงในช่วงวิสิเบิลมากถึง 42% [3] จึงมีงานวิจัยจำนวนมากเสนอแนวทางการปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ในช่วงแสงวิสิเบิล (ความยาวคลื่น 400–700 นาโนเมตร) [4]

การปรับปรุงให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดช่องว่างพลังงานลดลงเป็นวิธีการที่ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกในช่วงแสงวิสิเบิลได้ การเจือโลหะหรือโลหะบนไททาเนียมไดออกไซด์เป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดช่องว่างพลังงานลดลงได้ โดยสารเจือเหล่านี้จะทำให้เกิดออร์บิทัลใหม่ขึ้นระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence Band) และแถบการนำ (Conduction

Band) ทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลง และส่งผลให้ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกสูงขึ้น [5] การเจือด้วยโลหะแม้ว่าจะสามารถช่วยลดขนาดช่องว่างพลังงานได้แต่โลหะบางชนิด เช่น โลหะเงินและทอง เป็นพิษต่อสุขภาพและมีราคาสูง ต้นทุนในการเตรียมจึงสูงตามไปด้วย สารเจือที่เป็นโลหะจึงได้รับความนิยมมากกว่าโดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเจือด้วยไนโตรเจนสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ดีในช่วงแสงวิสิเบิล เนื่องจากไนโตรเจนที่ถูกเจือเข้าไปในโครงสร้างจะทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ของ N 2p อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ของ O 2p ซึ่งส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง และสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้นอกจากนี้ อะตอมของไนโตรเจนซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของออกซิเจนนั้น มีค่าพลังงานไอออไนเซชันต่ำ มีเสถียรภาพสูง และยังสามารถช่วยยับยั้งการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ด้วย [6], [7]

วิธีการที่ใช้ในการเจือไนโตรเจนนั้นมีหลากหลายวิธี ได้แก่ ปฏิกิริยาเคมีเชิงกล (Mechanochemical Reaction) [8] การสปัตเตอริง (Sputtering) [9] การยิงฝังประจุไอออน (Ion Implantation) [10] การเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition) [11] และกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel Processing) [12] การปรับปรุงวิธีการเจือไนโตรเจนด้วยวิธีการต่างๆ จะช่วยลดขั้นตอนที่ยุ่งยากและช่วยให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากยิ่งขึ้น การใช้อัลตราโซนิกช่วยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลางเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้ผลดีมาก เนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน (Cavitation Phenomena) ของคลื่นเสียงจะทำให้ของเหลวถูกบีบอัด และคลายตัวเข้าไปซ้ำมาหลายรอบจนเกิดเป็นฟองอากาศ การแตกออกของฟองอากาศทำให้อุณหภูมิในบริเวณนั้นสูงถึงประมาณ 5,000 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 100 บรรยากาศ สภาวะที่รุนแรงนี้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุ [13] Zhang และคณะ [14] ได้นำอัลตราโซนิกมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ โดยเจือไนโตรเจนไปในระหว่างการเตรียม

ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล ผลการทดลองพบว่า การใช้อัลตราโซนิกช่วยในการเตรียมจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นผลึกสูง และได้ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่าการเตรียมโดยวิธีการแบบเดิม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้สามารถย่อยสลายเมทิล ออเรนจ์ภายใต้แสงวิสิเบิลได้มากถึงร้อยละ 70 Ambati และ Gogate [15] ได้ประยุกต์ใช้อัลตราโซนิกควบคู่กับการเตรียมแบบโซล-เจลเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียม ไดออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก และพบว่า ให้ผลในลักษณะเดียวกันคือขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และยังช่วยลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาได้ดี โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียงหนึ่งในสี่ของระยะเวลาที่ใช้ในการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลแบบเดิม นอกจากนี้การใช้อัลตราโซนิกควบคู่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ดีกว่าการเตรียมแบบเดิม

จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่าการใช้อัลตราโซนิก ร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารมลพิษได้ดี ซึ่งการเจือโลหะหรือโลหะเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งปฏิกิริยาในช่วงวิสิเบิลได้นั้น สามารถทำได้โดยการเจือโลหะหรือโลหะไปพร้อมๆ กับการเตรียมไททาเนียม ไดออกไซด์ หรืออาจใช้การเจือโลหะหรือโลหะโดยวิธีเคลือบฝังบนอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งวิธีการเจือโดยวิธีเคลือบฝังได้ถูกปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นโดยใช้อัลตราโซนิกควบคู่ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุนาโน เช่น การเกิดความบกพร่องของผลึก การกระจายตัวของโลหะหรือโลหะบนตัวรองรับเพิ่มขึ้น และการเกิดตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เป็นต้น แต่งานวิจัยที่ศึกษาในเรื่องนี้ยังคงมีน้อยมาก [16]–[18] จากการศึกษาการใช้อัลตราโซนิก ร่วมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังพบว่าความหนาแน่นกำลัง (Power Density) ส่งผลต่อขนาดผลึก พื้นที่ผิว และโครงสร้างผลึก [19] ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของการใช้อัลตราโซนิกที่มีค่าความหนาแน่นกำลังแตกต่างกันในขั้นตอนการเจือไนโตรเจนโดยวิธีเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียม

ไดออกไซด์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพ ทางเคมี และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลติกเพื่อย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิล

2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

2.1 การเจือไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียม ไดออกไซด์เกรดการค้า

ซิงยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) จำนวน 2 กรัม เติมน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร กวนของผสมเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นเติมไททาเนียม ไดออกไซด์เกรดการค้า (Degussa P-25) จำนวน 2 กรัม และกวนผสมต่ออีก 1 ชั่วโมง นำของผสมที่ได้ใส่ลงในอ่างอัลตราโซนิกความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ โดยใช้ความหนาแน่นกำลังต่ำ มีค่าเท่ากับ 60 วัตต์/ลิตร เป็นเวลา 30 นาที นำของผสมที่ได้เข้าตูอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาแบบท่อในบรรยากาศอากาศด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน มีอัตราส่วนโดยโมลของ N : Ti เท่ากับ 2.5 ใช้สัญลักษณ์เป็น $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ จากนั้นเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนตามวิธีการข้างต้น โดยเพิ่มความหนาแน่นกำลังของอัลตราโซนิกเป็นความหนาแน่นกำลังสูง มีค่าเท่ากับ 156 วัตต์/ลิตร ใช้สัญลักษณ์เป็น $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกต่อไป

2.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ 2.1 ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้แก่

2.2.1 โครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์โดยใช้ X-ray Diffractometer (XRD) ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น DB Discover และ Radiation เป็น $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda =$

1.5406 อังสตรอม) Step Size = 0.02 องศา/วินาที โดยเก็บข้อมูลในช่วง 10–80 องศา

2.2.2 พื้นที่ผิวจำเพาะ วิเคราะห์โดยใช้ Surface Area and Porosity Analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น 3Flex โดยตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้สุญญากาศเพื่อไล่ความชื้นและแก๊สต่างๆ ก่อนนำไปวิเคราะห์การดูดซับและคายซับของไนโตรเจน พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของตัวอย่างคำนวณโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller; BET

2.2.3 หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์โดยใช้ Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น IR-Affinity-1 เตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค KBr Pellet

2.2.4 ปริมาณที่ว่างออกซิเจน วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Electron Spin Resonance Spectroscopy; ESR ยี่ห้อ Bruker รุ่น EMXmicro ที่อุณหภูมิห้อง ในย่านความถี่ X-Band โดยใช้ความถี่คลื่นไมโครเวฟเท่ากับ 9.82 กิกะเฮิรตซ์ กำลัง 0.6 มิลลิวัตต์

2.2.5 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ วิเคราะห์โดยใช้ UV-visible Diffuse Reflection Spectrometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2600 เพื่อประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงานด้วย Kubelka-Munk function

2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

ทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน จำนวน 0.5 กรัม ลงในสารละลาย เมทิลีนบลูเข้มข้น 10 ppm ปริมาตร 200 มิลลิลิตร กวนผสมกันในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเริ่มทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกโดยเปิดหลอดไฟทั้งสแตนขนาด 100 วัตต์ จำนวน 3 หลอด ซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสง วิสิเบิล พร้อมกับเปิดเครื่องเติมอากาศด้วยอัตรา 3000 มิลลิลิตร/นาที การเก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณ เมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ จะเก็บตัวอย่างที่เวลาเริ่มต้นก่อนเปิดไฟ และเก็บตัวอย่างทุก 15 นาที

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะเก็บตัวอย่างทุก 30 นาที จนครบเวลา 3 ชั่วโมง ตัวอย่างจะถูกนำมาปั่นแยกตะกอนออก โดยนำสารละลายส่วนใสไปวิเคราะห์หาปริมาณความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง UV-visible Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเพื่อย่อยสลายเมทิลีนบลูคำนวณจากค่าร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion) ดังสมการที่ (1)

$$\%Conversion = (C_A/C_{A0}) \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ %Conversion คือ ร้อยละการเปลี่ยน หรือ ร้อยละการสลายตัวของเมทิลีนบลู

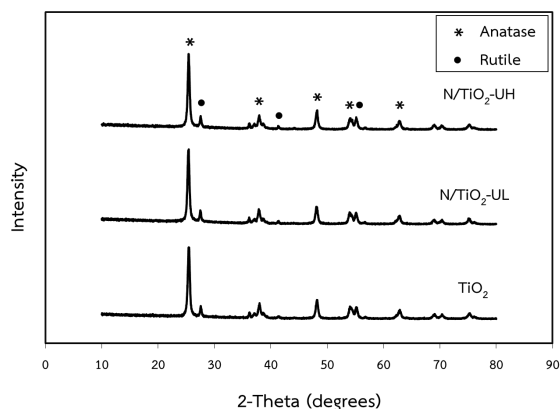
C_A คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เวลาใดๆ

C_{A0} คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่เวลาเริ่มต้น

3. ผลการทดลอง

3.1 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกครวมในวิธีเคลือบฝังด้วยเทคนิค XRD ให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 1 ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ Degussa P-25 มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ ปรากฏพีคหลักที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.3$ องศา และ 27.4 องศา ตามลำดับ การเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกครวมในวิธีเคลือบฝังไม่ส่งผลให้เฟสหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เปลี่ยนแปลงไป ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้คำนวณจากเฟสอนาเทสซึ่งเป็นเฟสหลักแสดงดังตารางที่ 1 พบว่า การใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังต่ำ (60 วัตต์/ลิตร) และความหนาแน่นกำลังสูง (156 วัตต์/ลิตร) ร่วมในการเจือแบบเคลือบฝังส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของไททาเนียม ไดออกไซด์ Degussa P-25 เนื่องจากอะตอมของไนโตรเจน (N^{3-}) ซึ่ง



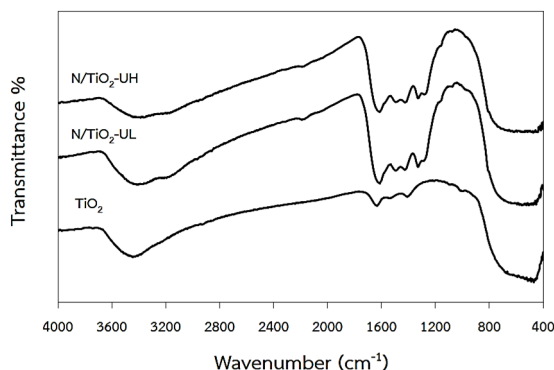
รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกและพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก* (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)
TiO_2	20.3	70.7	0.23
$\text{N/TiO}_2\text{-UL}$	22.3	41.5	0.20
$\text{N/TiO}_2\text{-UH}$	23.7	54.4	0.30

* คำนวณจากพิกัดหลักของอนุภาคโดยใช้ Scherrer's Equation

มีขนาดใหญ่กว่าเข้าแทนที่อะตอมของออกซิเจน (O^{2-}) ในระหว่างการเจือ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการวิจัยของ Barkul และคณะ [20] ซึ่งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เจือ อย่างไรก็ตาม การเจือไนโตรเจนเข้าไปในผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนว่ามีความสัมพันธ์อย่างไรกับขนาดของผลึก เนื่องจากผลงานวิจัยบางกลุ่มรายงานว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีขนาดผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เจือ [21] เมื่อพิจารณาผลของค่าความหนาแน่นกำลังของอัลตราโซนิกจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

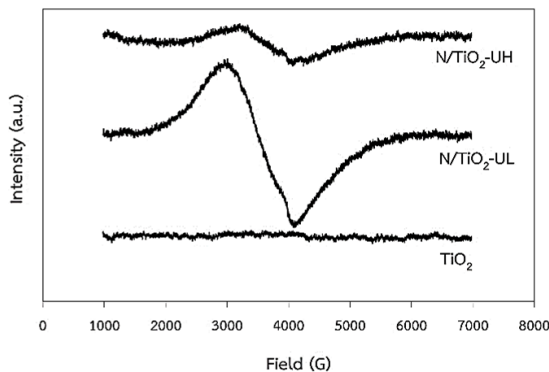


รูปที่ 2 FT-IR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

$\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงจะช่วยให้การเกาะตัวกันของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ลดลง [22] ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ จากผลวิเคราะห์ทางกายภาพพบว่า การใช้อัลตราโซนิกร่วมในการเจือส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวมากกว่าขนาดผลึกและปริมาตรรูพรุน

3.2 หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy ในช่วงเลขคลื่น 400–4000 cm^{-1} ดังรูปที่ 2 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนคือ $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ มีลักษณะของสเปกตรัมใกล้เคียงกัน ตำแหน่งพิกที่ 455 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของการเกิดพันธะ O-Ti-O ของไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส [23], [24] ที่ตำแหน่งพิกที่ 1,634 cm^{-1} และ 3,367 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของการสั่นแบบยืด (Stretching Vibrations) และแบบงอ (Bending Vibrations) ของหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ [25] กลุ่มของพิกที่ตำแหน่ง 1,160, 1,274, 1,340, 1,430 และ 1,490 cm^{-1} แสดงการแทนที่ (Substitution) อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างด้วยไนโตรเจนเกิดเป็นพันธะ N-Ti-O หรือการเกิดเป็นพันธะ Ti-O-N จากการแทรกตัวของไนโตรเจนในโครงสร้าง (Interstitial) [26], [27]



รูปที่ 3 ESR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

3.3 ปริมาณที่ว่างออกซิเจน

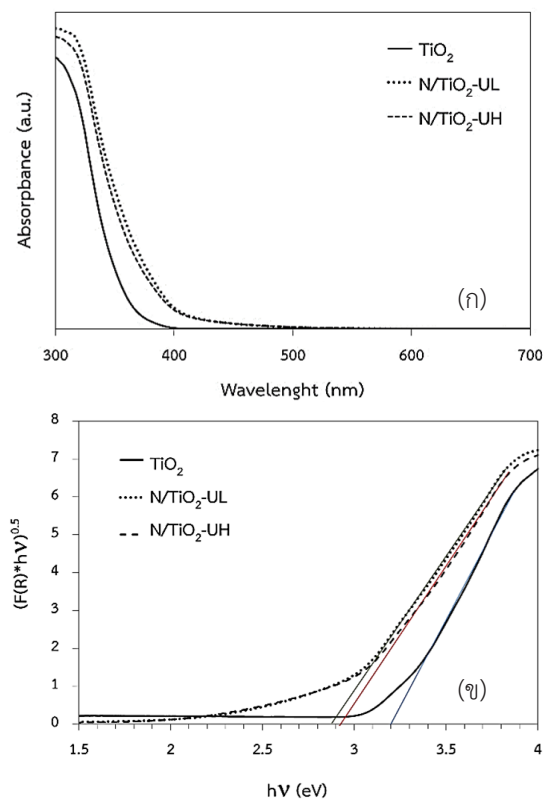
ความบกพร่องของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Electron spin Resonance Spectroscopy; ESR แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งพบสัญญาณการเกิดความบกพร่องของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์เฉพาะในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจน คือ $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ เท่านั้น โดยพบสัญญาณที่ความแรงสนามแม่เหล็กประมาณ 3,500 G ซึ่งให้ค่า g ประมาณ 2.003 ในขณะที่ตัวเร่ง TiO_2 ไม่พบสัญญาณการเกิดความบกพร่องของผลึก การใช้อัลตราโซนิกร่วมในการเจือไนโตรเจนด้วยวิธีเคลือบผงทำให้เกิดปรากฏการณ์ควิเดชั่นซึ่งปลดปล่อยพลังงานจำนวนมากออกมาจากการชนกันของอนุภาคด้วยความเร็วสูง และการเกิดคลื่นกระแทก (Shock Waves) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นที่ว่างออกซิเจน (Oxygen Vacancy) ซึ่งเป็นความบกพร่องของผลึกชนิดหนึ่ง [28] การเกิดที่ว่างออกซิเจนนั้นมีรูปแบบการเกิดได้ 2 รูปแบบ คือ การเกิดที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึก (Surface Oxygen Vacancy) และการเกิดที่ว่างออกซิเจนในผลึก (Bulk Oxygen Vacancy) Hou และคณะ [29] รายงานว่าสัญญาณพิก ESR ที่ค่า $g = 2.002$ แสดงถึงการเกิดที่ว่างออกซิเจนในผลึก สำหรับการเกิดที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึกนั้นจะวิเคราะห์จากสัญญาณการเกิด Ti^{3+} เนื่องจากการเกิดที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึกมีอิเล็กตรอนครบสองตัวในออร์บิทัล จึงไม่

ปรากฏสัญญาณ ESR แต่ Ti^{4+} ที่อยู่ในโครงสร้างผลึกสามารถจับอิเล็กตรอนของที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึกได้ และรีดิวซ์ให้เป็น Ti^{3+} ดังนั้น สัญญาณการเกิด Ti^{3+} จึงแสดงถึงการเกิดที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึกได้เช่นกัน ซึ่งสัญญาณพิก ESR ของ Ti^{3+} จะให้ค่า $g = 1.982$ ดังนั้น จากผลการวิเคราะห์ความบกพร่องของผลึกในงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ไม่พบการเกิดที่ว่างออกซิเจนที่ผิวผลึกพบแต่เพียงการเกิดที่ว่างออกซิเจนในผลึกเท่านั้น ซึ่งจากความเข้มของสัญญาณ ESR พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ มีปริมาณที่ว่างออกซิเจนสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ อย่างชัดเจน การใช้อัลตราโซนิก ความหนาแน่นกำลังสูงจะทำให้มีฟองอากาศขนาดเล็กเกิดขึ้นจำนวนมาก เมื่อฟองอากาศมีมากเกินไปจะเกิดการรวมตัวกันเป็นฟองอากาศที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ฟองอากาศขนาดใหญ่เหล่านี้ไม่สามารถดูดซับพลังงานของคลื่นแสงที่ส่งผ่านตัวกลางมาได้ จึงสะท้อนกลับไปที่แหล่งกำเนิด ทำให้ประสิทธิภาพการเกิดควิเดชั่นลดลง [30] ดังนั้น ประสิทธิภาพการเกิดควิเดชั่นในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ จึงน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และส่งผลให้ปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกไททาเนียมไดออกไซด์น้อยลงด้วย

3.4 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4 (ก) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงได้ที่มีความยาวคลื่นประมาณ 380 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงยูวี แต่เมื่อเจือด้วยไนโตรเจนจะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ สามารถดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้น และดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 410 นาโนเมตร และ 405 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิล จากข้อมูลค่าการดูดกลืนแสงสามารถนำมาประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงานได้ตามทฤษฎีของ Kubelka-Munk [31] ดังสมการที่ (2)

$$(F(R) \times hv)^{0.5} = B (hv - E_g) \quad (2)$$



รูปที่ 4 (ก) UV-Vis สเปกตรัม (ข) ค่าแถบช่องว่างพลังงานของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

เมื่อ $F(R)$ คือ Kubelka-Munk Function ซึ่งเท่ากับค่า
สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

h คือ ค่าคงที่พลังค์ (Planck Constant)

ν คือ ความถี่ของโฟตอน

B คือ ค่าคงที่

E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน

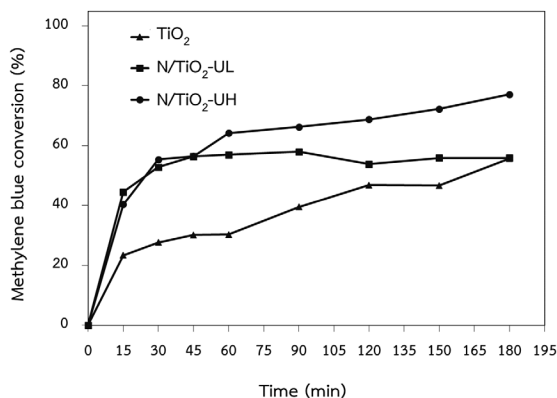
กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(F(R) \times hv)^{0.5}$ กับค่า
พลังงานโฟตอน ($h\nu$) แสดงดังรูปที่ 4 (ข) เส้นตรงที่ลากสัมผัส
กับเส้นสเปกตรัมตัดกับแกนของค่าพลังงานโฟตอน จะบอกถึง
ค่าแถบช่องว่างพลังงาน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$
และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.2, 2.87
และ 2.93 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

การลดลงของแถบช่องว่างพลังงานเป็นผลมาจากการ

เจือไนโตรเจนและการใช้อัลตราโซนิกร่วมในการเจือ การ
เจือไนโตรเจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทาง
อิเล็กทรอนิกส์ของไททาเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากเกิดการ
รวมตัวกันของออร์บิทัลในชั้นพลังงาน N 2p และ O 2p
เกิดเป็นชั้นพลังงานใหม่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ ทำให้แถบ
ช่องว่างพลังงานลดลง และสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล
ได้ [32] นอกจากนี้ Elavarasan และคณะ [33] รายงานว่า
ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้อัลตราโซนิกใน
การปรับปรุงพื้นผิว จะทำให้เกิดพื้นผิวที่ไม่เป็นระเบียบและ
เกิดที่ว่างออกซิเจนขึ้น ซึ่งส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงาน
ของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงด้วย จากผล
การทดลองจะเห็นได้ว่าการลดลงของแถบช่องว่างพลังงาน
สอดคล้องกับปริมาณการเกิดที่ว่าง ออกซิเจน การมีปริมาณ
ที่ว่างออกซิเจนมากจะให้แถบช่องว่างพลังงานลดลงมากกว่า
ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ ซึ่งมีปริมาณที่ว่าง
ออกซิเจนมากที่สุด จึงมีค่าแถบช่องว่างพลังงานต่ำที่สุด การมี
ปริมาณที่ว่าง ออกซิเจนในผลึกมากจะช่วยให้ไททาเนียม
ไดออกไซด์ดูดซับแสงที่มีความยาวคลื่นที่ยาวขึ้นได้ โดยที่ว่าง
ออกซิเจนที่เกิดขึ้นในผลึกจะฟอร์มเป็นชั้นพลังงานย่อยได้
แถบการนำของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา
สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ [34], [35] จึงอาจ
กล่าวได้ว่าการใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังต่ำร่วมใน
การเจือไนโตรเจนจะช่วยเพิ่มปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึก
ไททาเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงได้มากกว่าการใช้
อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูง

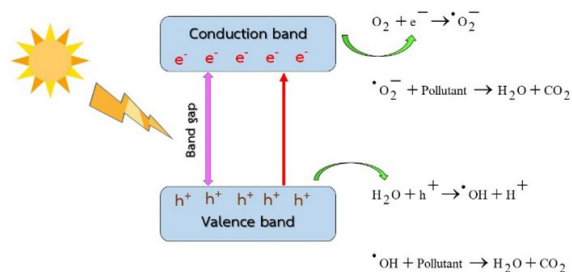
3.5 การทดสอบความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

การทดสอบความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก
เพื่อย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา
 TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ แสดงดังรูปที่ 5 พบว่า
ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ มีความว่องไว
ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 โดย
มีความสามารถในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ใกล้เคียงกัน
ในช่วง 45 นาทีแรก หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$



รูปที่ 5 ร้อยละการเปลี่ยนของเมทิลีนบลูในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิลของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 , $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$

จะแสดงความสามารถในการย่อยสลายเมทิลีนบลูสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ โดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้สูงที่สุดประมาณ 77% ภายในเวลา 180 นาที ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ จะสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้สูงที่สุดเพียง 58% เท่านั้น กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกแสดงดังรูปที่ 6 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกคลื่นแสงที่มีพลังงานมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน จะทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ให้ขึ้นไปแถบการนำ เกิดการแยกเป็นคู่อิเล็กตรอนและโฮลขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไปแถบการนำจะทำปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนเกิดเป็น Superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก ในขณะที่ประจุบวกของโฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็น Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}$) และ Hydrogen Ions (H^+) อนุมูลอิสระ Superoxide Radicals และ Hydroxyl Radicals ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาย่อยสลายสารมลพิษให้เปลี่ยนเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม [1] ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะเริ่มต้นจากการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ผิวของไททาเนียมไดออกไซด์และเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างกันเกิดเป็นเมทิลีนบลูในสถานะกระตุ้นซึ่งสามารถทำปฏิกิริยา



รูปที่ 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

กับ Superoxide Radicals และ Hydroxyl Radicals โดย Hydroxyl Radicals จะเข้าทำปฏิกิริยาเพื่อแตกพันธะที่หมู่ฟังก์ชัน $\text{C-S}=\text{C}$ ของเมทิลีนบลูให้เป็น C-S(=O)-C และทำให้โครงสร้างแบบวงแหวนของเมทิลีนบลูแตกออก ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงและย่อยสลายได้ง่ายขึ้น [36], [37]

จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจะเห็นได้ว่าการแยกเป็นคู่อิเล็กตรอนและโฮลเหนี่ยวนำให้เกิดอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวในการย่อยสลายสารมลพิษ การแยกของอิเล็กตรอนและโฮลจะเกิดได้ดีเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างออกซิเจนเกิดขึ้น ที่ว่างออกซิเจนจะทำหน้าที่ช่วยในการยึดจับอิเล็กตรอนไว้ เพื่อลดการกลับป้อนรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล และจะเกิดผลดียิ่งขึ้นถ้าเป็นตำแหน่งที่ว่างออกซิเจนที่มีผิวผลึก เนื่องจากอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับสารมลพิษที่ถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทันที [38] ในขณะที่ตำแหน่งที่ว่างออกซิเจนในผลึกจะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (Recombination Center) ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง [39] ดังนั้น แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ จะมีแถบช่องว่างพลังงานน้อยที่สุด แต่ในขณะเดียวกันก็มีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกสูงมากด้วยเช่นกัน ซึ่งการมีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกที่มากกว่านี้จะเพิ่มโอกาสการกลับป้อนรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้มากกว่า จำนวนคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่แถบการนำและแถบวาเลนซ์จึงถูกจำกัดด้วยการกลับมารวมตัวกัน ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูเริ่มคงที่ตั้งแต่เวลาที่

30 เป็นต้นไป ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และ $\text{N/TiO}_2\text{-UH}$ ซึ่งมีปริมาณที่ว่าง ออกซิเจนในผลึกน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N/TiO}_2\text{-UL}$ มาก การกลับป้อนตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลจึงเกิดขึ้นน้อยกว่า ทำให้การย่อยสลายเมทิลีนบลูมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลา

4. อภิปรายผลและสรุป

การศึกษาผลของความหนาแน่นกำลังของอัลตราโซนิกที่ใช้ในขั้นตอนการเจือโนโดรเจนโดยวิธีเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์พบว่า การใช้อัลตราโซนิกร่วมในการเจือส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียม ไดออกไซด์เกิดความบกพร่องขึ้นภายในผลึกในลักษณะของการเกิดที่ว่างออกซิเจนภายในผลึก ปริมาณที่ว่าง ออกซิเจนภายในผลึกขึ้นกับค่าความหนาแน่นกำลังของอัลตราโซนิก การใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงจะลดประสิทธิภาพการเกิดควาเวชันจึงส่งผลให้เกิดที่ว่างออกซิเจนในผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงด้วย ปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกและการเจือโนโดรเจนทำให้แถบช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกมากกว่า จะส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานลดลงมากกว่า ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือโนโดรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังต่ำ จึงมีแถบช่องว่างพลังงานแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูง นอกจากนี้ ปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกยังส่งผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงวิสิเบิลด้วย เนื่องจากการมีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกมาก จะทำให้ประสิทธิภาพในการแยกอิเล็กตรอนและโฮลลดลง โดยที่ว่างออกซิเจนในผลึกจะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางในการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลอีกครั้ง จึงส่งผลให้ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือโนโดรเจนโดยใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังต่ำซึ่งมีปริมาณที่ว่างออกซิเจนในผลึกสูง จึงมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้สูงสุดเพียง 58% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่

เตรียมจากการใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้มากถึง 77% ภายในเวลา 180 นาที

งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ใช้อัลตราโซนิกในการเจือโลหะหรือโลหะในไททาเนียมไดออกไซด์นั้น เป็นการเจือไปพร้อมๆ กับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยนี้ที่ศึกษาการใช้อัลตราโซนิกในขั้นตอนการเจือโดยวิธีเคลือบฝังเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของไททาเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า โดยมีข้อค้นพบว่าการใช้อัลตราโซนิกความหนาแน่นกำลังสูงร่วมในการเจือโนโดรเจนโดยวิธีเคลือบฝังจะช่วยลดการเกิดที่ว่างออกซิเจนในผลึก ประกอบกับการมีแถบช่องว่างพลังงานที่ลดลงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกภายใต้แสงวิสิเบิลได้ดี วิธีการนี้จึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียม ไดออกไซด์เกรดการค้าได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมีและการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] C. Byrne, G. Subramanian, and S. C. Pillai, "Recent advances in photocatalysis for environmental applications," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 3531–3555, 2018.
- [2] N. Shaham-Waldmann and Y. Paz, "Away from TiO_2 : a critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 72–80, 2016.
- [3] J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, P. S. M. Dunlop, D. D. Dionysiou, M. Pelaez, K. E. O'Shea,

- D. Synnott and S. C. Pillai, "Evaluating the mechanism of visible light activity for N, F-TiO₂ using photoelectrochemistry," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 12206–12215, 2014.
- [4] N. S. Leyland, J. Podporska-Carroll, J. Browne, S. J. Hinder, B. Quilty, and S. C. Pillai, "Highly efficient F, Cu doped TiO₂ anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections," *Scientific Reports*, vol. 6, 2016.
- [5] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, and D. D. Dionysiou, "New insights into the mechanism of visible light photocatalysis," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, pp. 2543–2554, 2014.
- [6] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, pp. 3000–3009, 2016.
- [7] M. M. Khan, S. F. Adil and A. A. Mayouf, "Metal oxides as photocatalysts," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, pp. 462–464, 2015.
- [8] Y. C. Tang, X. H. Huang, H. Q. Yu, and L. H. Tang, "Nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst prepared by mechanochemical method: Doping mechanisms and visible photoactivity of pollutant degradation," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [9] A. Pustovalova, E. Boytsova, D. Aubakirova, M. Brunsd, S. Tverdokhlebova, and V. Pichugin, "Formation and structural features of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by reactive magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 534, 2020.
- [10] A. Panepinto, D. Cossement, and R. Snyders, "Experimental and theoretical study of the synthesis of N-doped TiO₂ by N ion implantation of TiO₂ thin films," *Applied Surface Science*, vol. 541, 2021.
- [11] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes, and F. Maury, "Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1299–1303, 2009.
- [12] K. Pomoni, A. Vomvas, and C. Trapalis, "Dark conductivity and transient photoconductivity of nanocrystalline undoped and N-doped TiO₂ sol-gel thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 1271–1278, 2008.
- [13] M. H. Islam, O. S. Burheim and B. G. Pollet, "Sonochemical and sonoelectrochemical production of hydrogen," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 51, pp. 533–555, 2019.
- [14] H. Zhang, Z. Lu, M. Tang, W. Cao, K. Cai, and H. Liu, "Ultrasonic preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanocrystalline photo catalysts and evaluation of photocatalytic activity," presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Changsha, China, October 28–29, 2017.
- [15] R. Ambati and P. R. Gogate, "Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO₂ catalyst," *Ultrasonics – Sonochemistry*, vol. 40, pp. 91–100, 2018.
- [16] M. Stucchi, C. L. Bianchi, C. Argirusis, V. Pifferi, B. Neppolian, G. Cerrato, and D. C. Boffito, "Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO₂ active in visible light," *Ultrasonics*



- Sonochemistry*, vol. 40, pp. 282–288, 2018.
- [17] A. Haghighatzadeh, B. Mazinani, M. Shokouhimehr, and L. Samiee, "Preparation of mesoporous TiO_2 - SiO_2 by ultrasonic impregnation method and effect of its calcination temperature on photocatalytic activity," *Desalination and Water Treatment*, vol. 92, pp. 145–151, 2017.
- [18] S. R. Mirmasoomi, M. M. Ghazi, and M. Galedari, "Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method," *Separation and Purification Technology*, vol. 175, pp. 418–427, 2017.
- [19] B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung, and H. Choi, "Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO_2 nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 15, pp. 649–658, 2008.
- [20] R. P. Barkul, V. B. Koli, V. B. Shewale, M. K. Patil, and S. D. Delekar, "Visible active nanocrystalline N-doped anatase TiO_2 particles for photocatalytic mineralization studies," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 173, pp. 42–51, 2016.
- [21] J. Gomes, J. Lincho, E. Domingues, R. M. Quinta-Ferreira, and R. C. Martins, "N- TiO_2 photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal," *Water*, vol. 11, no. 2, pp. 373, 2019.
- [22] F. Foroughi, J. J. Lamb, O. S. Burheim, and B. G. Pollet, "Sonochemical and Sonoelectrochemical Production of Energy Materials," *Catalysts*, vol. 11, no. 2, pp. 284, 2021.
- [23] M. A. Safi, A. Ghozatloo, A. A. Hamidi, and M. Shariaty-Niassar, "Calculation of heat transfer coefficient of MWCNT- TiO_2 nanofluid in plate heat exchanger," *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 153–162, 2014.
- [24] H. Wang, X. Yang, W. Xiong, and Z. Zhang, "Photocatalytic reduction of nitroarenes to azo compounds over N-doped TiO_2 : Relationship between catalysts and chemical reactivity," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, pp. 3981–3997, 2015.
- [25] X. Chen, X. Wang, Y. Hou, J. Huang, L. Wu, and X. Fu, "The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO_2 under visible light irradiation," *Journal of Catalysis*, vol. 255, no. 1, pp. 59–67, 2008.
- [26] S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, "Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO_2 ," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19384–19387, 2004.
- [27] H. Wang, X. Gao, G. Duan, X. Yang, and X. Liu, "Facile preparation of anatase-brookite-rutile mixed-phase N-doped TiO_2 with high visible-light photocatalytic activity," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 603–608, 2015.
- [28] T. Prozorov, R. Prozorov, and K. S. Suslick, "High velocity interparticle collisions driven by ultrasound," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 13890–13891, 2004.
- [29] L. Hou, Z. Guan, M. Zhang, C. He, Q. Li and J. Yang, "Adjusting the ratio of bulk single-electron-trapped oxygen vacancies/surface oxygen vacancies in TiO_2 for efficient photocatalytic

- hydrogen evolution,” *Catalysis Science and Technology Journal*, vol. 8, pp. 2809–2817, 2018.
- [30] Z. Khani, D. Schieppati, C. L. Bianchi, and D. C. Boffito, “The sonophotocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ systems with tuned band-gaps,” *Catalysts*, vol. 9, no. 11, pp. 949, 2019.
- [31] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis Spectra,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 11, pp. 6814–6817, 2018.
- [32] A. K. Rumaiz, J. C. Woicik, E. Cockayne, H. Y. Lin, G. H. Jaffari, and S. I. Shah, “Oxygen vacancies in N doped anatase TiO_2 : Experiment and first-principles calculations,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, 2009.
- [33] M. Elavarasana, K. Umab and T. C. K. Yang, “Photocatalytic oxidation of ethanol using ultrasonic modified TiO_2 ; An insitu diffuse reflectance infrared spectroscopy study,” *Results in Physics*, vol. 13, 2019.
- [34] H. Li, F. Ren, J. Liu, Q. Wang, Q. Li, J. Yang, and Y. Wang, “Endowing single-electron-trapped oxygen vacancy self-modified titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity by grafting Fe(III) nanocluster,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 172–173, pp. 37–45, 2015.
- [35] W. Nantaouppakan and N. Comsup, “Effect of Ultrasonic Irradiation Time on Properties of N-doped TiO_2 Photocatalyst,” *Burapha Science Journal*, vol. 23, no. 2, pp. 1149–1164, 2018 (in Thai).
- [36] K. Natarajan, T. S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Photocatalytic reactor based on UV-LED/ TiO_2 coated quartz tube for degradation of dyes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 40–49, 2011.
- [37] R. Zuo, G. Du, W. Zhang, L. Liu, Y. Liu, L. Mei, and Z. Li, “Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO_2 impregnated diatomite,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, 2014.
- [38] J. A. Quirk, V. K. Lazarov, and K. P. McKenna, “First-principles modeling of oxygen-deficient anatase TiO_2 nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 23637–23647, 2020.
- [39] W. Qi, F. Zhang, X. An, H. Liu, and J. Qu, “Oxygen vacancy modulation of {010}-dominated TiO_2 for enhanced photodegradation of sulfamethoxazole,” *Catalysis Communications*, vol. 118, pp. 35–38, 2019.