RMUTT Research Journal
Science and Technology
Rajamangala University of Technology Thanyaburi

Synthesis and Photocatalytic of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Nanoparticles

การสังเคราะห์และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

วรนุศย์ ทองพูล[1*], อัคคพงศ์ พันธุ์พฤกษ์[1], ศราวุธ ใจเย็น[1] และ ฐิตยา ศรขวัญ[2]

หน่วยวิจัยฟิสิกส์วัสดุและเครื่องมือวัด สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12110

Corresponding Author E-mail : voranut_t@rmutt.ac.th

ARTICLE INFO

Article history:
Received Fabruary 2018
Accept April 2018
Online April 2018

Keywords:
TiO_2
Nanoparticles
Photocatalytic
Sol-gel

ABSTRACT

In this research, Nitrogen doped Titanium dioxide nanoparticles with (N-doped TiO_2) different amount of urea content (0.125, 0.25 and 0.5 %w/v) were synthesized via sol-gel method. The prepared samples were annealed with 500°C for 2 h to get anatase phase. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and UV-visible spectrophotometer (UV-vis) were used to characterize the prepared samples. The results showed that, the energy band gap decreased with increasing the urea content. The photocatalytic efficiency of the prepared samples was evaluated by the degradation of methylene blue (MB) under UV and visible light irradiation. The photocatalytic results showed that the N-doped TiO_2 nanoparticles exhibit an enhanced photocatalytic activity under visible light compared with that of pure TiO2 nanoparticles. The maximum degradation of 48.5% was achieved at neutral pH for 12.5 mg/l of methylene blue solution with 0.5 %w/v N-doped TiO_2 nanoparticles.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน (N-doped TiO_2) ที่ปริมาณยูเรียแตกต่างกัน (0.125 0.25 และ 0.5 %w/v) ด้วยวิธีการโซล-เจล ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เฟสอนาเทส คุณลักษณะของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD) เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-vis) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณยูเรียส่งผลทำให้ค่าพลังงานแถบช่องว่างของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกประเมินจากการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูภายใต้แสงยูวีและแสงที่ตามองเห็น ผลการเร่งปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้ดีกว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยที่อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร สามารถสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูความเข้มข้น 12.5 มิลลิกรัม/ลิตร ที่สภาวะเป็นกลาง ได้ร้อยละ 48.5

คำสำคัญ: อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์, การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, โซล-เจล

บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมากที่สุด เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี ไม่มีพิษ และราคาถูก [1] แต่เนื่องจากข้อจำกัดของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีค่าพลังงานแถบช่องว่าง 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (เฟสอนาเทส) และ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ (เฟสรูไทล์) [2] ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีภายใต้แสงยูวี หากนำมาเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงอาทิตย์ก็จะมีประสิทธิภาพในการทำงานต่ำ เนื่องจากในแสงอาทิตย์ประกอบด้วยแสงยูวีประมาณร้อยละ 3 ด้วยเหตุนี้ทำให้นักวิจัยจำนวนมากพยายามหาหนทางที่จะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถทำงานภายใต้แสงอาทิตย์ไม่ว่าจะเป็นการเจือด้วยโลหะทรานซิชัน หรือการเจือด้วยอโลหะ เช่น คาร์บอน ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน [3]

ในปี ค.ศ. 2001 Asahi และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธีการสปัตเตอริงไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน-อาร์กอน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่เตรียมได้มีขอบเขตของการดูดกลืนคลื่นแสงเลื่อนไปทางแสงสีแดง ทำให้สรุปได้ว่าไนโตรเจนมีผลต่อการลดค่าพลังงานแถบช่องว่างและสามารถนำไปสู่การเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงที่ตามองเห็น [4] จากการค้นพบนี้ทำให้นักวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจและทำการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธีการต่าง เช่น กระบวนการโซโวลเทอร์มอล [5] เฟลมสเปรย์ [6] การไฮโดรไลซิส [7] และกระบวนการโซลเจล [8] เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้วิธีโซล-เจลในสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน (N-doped TiO2) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ราคาถูก สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ และมีความบริสุทธิ์ โดยจะทำการศึกษาผลของปริมาณสารเจือที่มีผลต่อรูปร่าง โครงสร้างผลึก ค่าพลังงานแถบช่องว่าง และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ทำการสังเคราะห์ได้

วิธีดำเนินการวิจัย

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

เติมสารยูเรีย ความเข้มข้นร้อยละ 0.125 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ลงในเอทานอลปริมาตร 143.52

มิลลิลิตร แล้วทำการกวนด้วยเครื่องกวนสารแม่เหล็กตลอดเวลา ในระหว่างกวนนั้นให้ค่อยๆ เทสารไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ปริมาตร 8.9 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์จนหมด ทำการกวนเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่น ปริมาตร 1.62 มิลลิลิตร ทำการกวนต่อเป็นเวลา 45 นาที ทำการปรับพีเอชของสารละลายด้วย 1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก จนสารละลายมีพีเอช 3 ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำมาอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง นำมาบดให้เป็นผงแล้วนำมาเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำซ้ำโดยเจือสารยูเรียความเข้มข้นร้อยละ 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ตามลำดับ

การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

นำสารละลายสีย้อมเมทิลลีนบลูความเข้มข้น 12.5 มิลลิกรัม/ลิตร มาวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงด้วยเครื่อง UV-vis ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร บันทึกค่าที่ได้เป็น A0 จากนั้นเทสารละลายสีย้อม 60 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ จากนั้นเติมอนุภาคนาโนไทเทเทียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ปริมาณ 180 มิลลิกรัม และนำไปสั่นด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที ตั้งไว้ในที่มืด 30 นาที แล้วดูดสีย้อมปริมาตร 2 มิลลิลิตร นำมาแยกตะกอนด้วยเครื่องแยกตะกอน แล้วทำการวัดการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร แล้วนำมาฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเลตพร้อมเติมอากาศด้วยเครื่องปั๊มออกซิเจนตลอดเวลา เป็นเวลา 60 นาที ในระหว่างนี้จะทำการวัดการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร ทุกๆ 15 นาที จากนั้นทำซ้ำขั้นตอนเดิมแต่เปลี่ยนแหล่งกำเนิดแสงเป็นแสงที่ตามองเห็น คำนวณหาร้อยละของการสลลายสีย้อมจาก

$$\%\text{degradation} = \frac{|A_0 - A|}{A_0} \times 100 \qquad (1)$$

เมื่อ A0 คือค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร ของ

สารละลายสีย้อมที่เวลาเริ่มต้น

A คือค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร ของสารละลายสีย้อมที่เวลาใดๆ

ผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นเม็ดกลมเกาะกลุ่มกันแน่น และเมื่อเจือด้วยไนโตรเจนเพิ่มเข้าไป จะมีลักษณะการจับตัวแน่นมากขึ้นจนเห็นเป็นแผ่นหนา ทึบเป็นเกล็ด ดังรูปที่ 1

รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ จะเห็นว่า ทุกตัวอย่าง มีพีคการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.2 37.6 48.1 และ 54.3 องศา ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 076173 แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ของไทเทเนียมไดออกไซด์ การที่พบโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากการเจือไนโตรเจนในปริมาณที่น้อยมากๆ ทำให้อะตอมของไนโตรเจน ไปแทรกตัวแทนที่อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ไม่พบโครงสร้างผลึกของไนโตรเจน ค่าเฉลี่ยขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถวิเคราะห์และคำนวณได้จากสมการของ Scherer ดังสมการที่ 2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad (2)$$

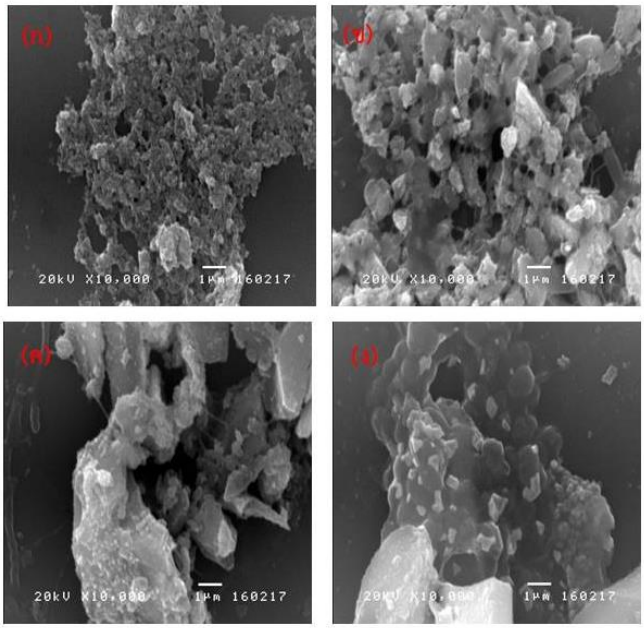
เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

k คือ ค่าคงที่ มีค่าประมาณ 0.9

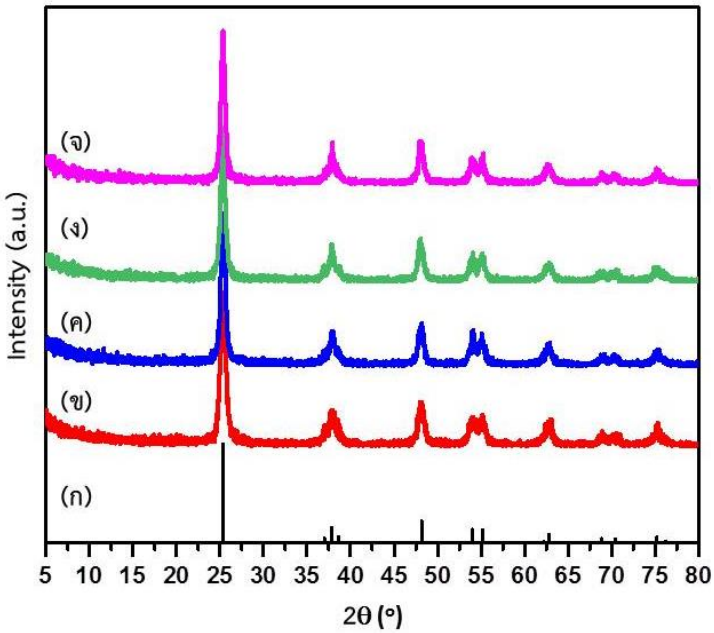
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (Cu Kα = 0.15418 นาโนเมตร)

β คือ full width at half maximum (FWHM)

θ คือ มุมเลี้ยวเบน (องศา)



รูปที่ 1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (ก) อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ อนุภาคนาโน ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ และ (ข) 0.125 (ค) 0.25 และ (ง) 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



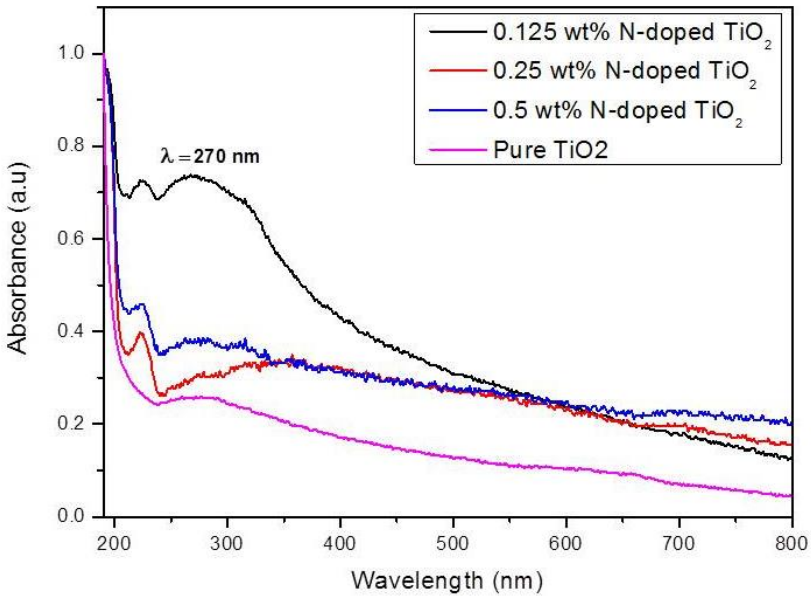
รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (ก) JCPDS หมายเลข 076173, (ข) อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ อนุภาคนาโน ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ, (ค) 0.125, (ง) 0.25 และ (จ) 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากการคำนวณพบว่าขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน มีค่าดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	10.89
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.125 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	11.84
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	12.60
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	13.06

สเปกตรัมการดูดกลืนคลื่นแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้ในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าไนโตรเจนมีส่วนช่วยให้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนคลื่นแสงได้มากขึ้น และจะสังเกตเห็นว่าตัวอย่างที่มีการเจือไนโตรเจนมีความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นมากขึ้น โดยอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.125 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร มีความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงได้สูงสุด โดยความยาวคลื่นแสงที่สามารถดูดกลืนได้สูงสุด คือ λ = 270 นาโนเมตร



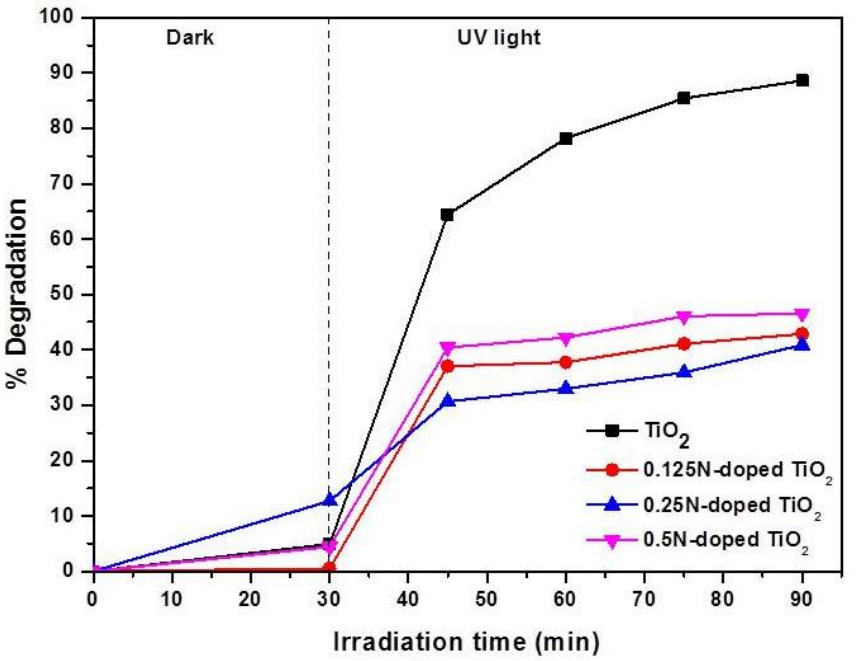
รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนคลื่นแสงของ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.125, 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนัก ต่อปริมาตร

ผลการวิเคราะห์ค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่างที่เตรียมได้ในตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่าไนโตรเจนมีผลในการลดค่าพลังงานแถบช่องว่างของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพลังงานที่ใช้ในการ

กระตุ้นอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้าจะลดลง และส่งผลทำให้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนสามารถเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้

ตารางที่ 2 ค่าพลังงานแถบช่องว่างของตัวอย่างที่เตรียมได้

ตัวอย่าง	**ค่าพลังงานแถบช่องว่าง (eV)**
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	3.44
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.125 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	3.00
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	2.85
อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร	2.78

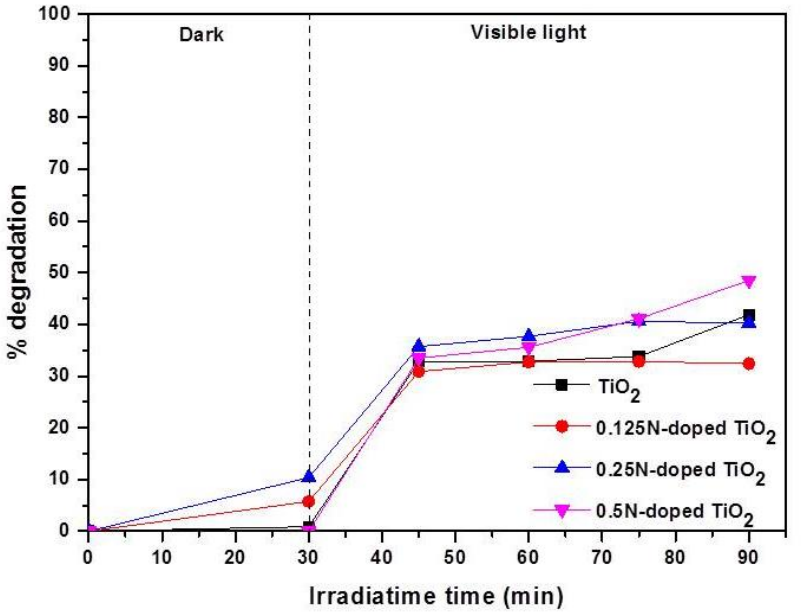


รูปที่ 4 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูภายใต้แสงยูวีของ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และอนุภาค นาโนไทเทเนียมได ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.125, 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากผลการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูในรูปที่ 4 และ รูปที่ 5 อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีได้ดีที่สุด โดยสามารถสลายสีย้อมได้ร้อยละ 88.6 ภายในเวลา 90 นาที ในขณะที่ภายใต้แสงที่ตามองเห็นอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรสามารถสลายสีย้อมได้ดีที่สุด โดยสามารถสลายสีย้อมได้ร้อยละ 48.5 ภายในเวลา 90 นาที

สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ยูเรียเป็นสารเจือที่ปริมาณต่างๆ จากผลการวิจัยพบว่าการเจือไนโตรเจนในปริมาณเล็กน้อยไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่ส่งผลในการลดค่าพลังงานแถบช่องว่างของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมภายใต้แสงที่ตามองเห็นได้สูงกว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์



รูปที่ 5 ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูภายใต้ที่ตามองเห็น ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และอนุภาคนาโน ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.125 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่สนับสนุนงบประมาณและสถานที่ในการทำงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Huang, L. et al. (2017). Facile and large-scale preparation of N doped TiO_2 photocatalyst with high visible light photocatalytic activity, Materials Letters,(209), 585-588.

[2] Wang, J., Zhao, Y.F., Wang, T., Li, H. & Li, C. (2015). Photonic, and photocatalytic behavior of TiO_2 mediated by Fe, CO, Ni, N doping and co-doping,. Physica B: Condensed Matter, (478), 6-11.

[3] Larumbe, S., Monge, M. & Gómez-Polo, C. (2015). Comparative study of (N, Fe) doped TiO_2 photocatalysts, Applied Surface Science, 327, 490-497.

[4] Cheng, X., Yu, X., Xing, Z. & Wan, J. (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO_2 Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, Energy Procedia, (16), 598-605.

[5] He, F., Ma, M., Li, T. & Li, G. (2013). Solvothermal synthesis of N-doped TiO_2 nanoparticles using different nitrogen sources, and their photocatalytic activity for degradation of benzene, Chinese Journal of Catalysis, 34(12), 2263-2270.

[6] Michalow, K. A. et al.(2009). Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO2 nanopowder,. Catalysis Today,, 144(1-2), 7-12.

[7] Michalow, K. A. et al.(2009). Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO_2 nanopowder,. Catalysis Today, 144(1-2), 7-12.

[8] YU, H. et al. (2007). Preparation of Nitrogen-doped TiO_2 Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light. Chinese Journal of Chemical Engineering, 15(6), 802-807.