

อภิธานการ

R2557C019



สำนักหอสมุด



เอกสารรายงานโครงการวิจัย

เรื่อง การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม
(รหัสโครงการ R2557C019)

ดร.อุปถัมภ์ นาครักษ์

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร

วันลงทะเบียน 17 ส.ย. 2558

เลขทะเบียน 1-6784090

เลขเรียกหนังสือ 2 TP

205

765

08390

2557

งบประมาณจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2557

1 ตุลาคม 2556 - 30 กันยายน 2557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีความต้องการในศึกษาผลกระทบจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไทเทเนียมไดออกไซด์ ต่อการเปลี่ยนเฟสจากอนาทาสเป็นรูไทล์ โดยมีจุดประสงค์ในการสังเคราะห์เฟสผสม อนาทาส-รูไทล์ ซึ่งคาดว่าจะเพิ่มประสิทธิภาพให้กับปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวอย่างตั้งต้นเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์มาใช้ในการทดลอง และทำการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600, 650, 700, 800, 850, 900, 925, 950, 975, และ 1000 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่านการเผาไปทำการศึกษาสมบัติต่างๆ อาทิเช่น การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อทำการคำนวณหาอัตราส่วนของเฟสอนาทาส-รูไทล์ การคำนวณหาพื้นที่ผิวสัมผัส การวิเคราะห์สมบัติทางแสง เพื่อทดสอบการดูดกลืนแสง และสุดท้ายทำการทดลองหาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ผลการทดลองที่ได้จากโครงการวิจัยนั้นแสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์เฟสผสมระหว่างอนาทาส-รูไทล์โดยใช้การเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่าง ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการเผากับอัตราส่วนของเฟสนั้นมีความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น ดังนั้นจากการทดลองที่ได้จึงทำให้สามารถใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่างในการทำนายอัตราส่วนของเฟสอนาทาส-รูไทล์ได้นั่นเอง นอกจากนี้ ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นด้วยว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่างนั้นปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสของไทเทเนียมลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญ ในทางตรงข้ามความสามารถในการดูดกลืนแสงของตัวอย่างเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้น ผลการทดลองทั้งสองนี้สอดคล้องกับทฤษฎีบทที่กล่าวไว้ว่า อนาทาสนั้นมีขนาดอนุภาคที่เล็กจึงทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก ส่วนรูไทล์นั้นมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า แต่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงมากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานน้อยกว่าอนาทาส

การศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซินั้นผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับสมมุติฐานของโครงการวิจัยนั้นคือตัวอย่างที่เป็นเฟสผสมนั้นจะให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยผลการทดลองบ่งชี้ว่า ที่อัตราส่วนอนาทาส-รูไทล์ เท่ากับ 90/10 นั้นให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสูงที่สุด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	ก
สารบัญ	ข
1. ลักษณะโครงการวิจัย	1
2. ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย	1
3. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
4. ทฤษฎีและกรอบแนวคิดของโครงการวิจัย	1
5. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	2
6. การดำเนินงานวิจัย	16
7. ผลการทดลองและอภิปรายผล	19
8. สรุปผลโครงการวิจัย	25
9. ข้อเสนอแนะ	26
10. เอกสารอ้างอิง	26
ภาคผนวก	
ก. รูประหว่างการทดลอง	30
ข. แบบเสนอโครงการวิจัย	34
ค. สัญญารับทุนอุดหนุนการวิจัย	38
ง. กำหนดการงานประชุมวิจัยระดับนานาชาติและ บทความที่ตีพิมพ์ใน Proceeding	45
จ. บทความที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ที่มีค่า Impact Factor	55
ฉ. ตัวชี้วัด	68

1. ลักษณะโครงการวิจัย

ประเภทการวิจัย:	ทดลองและพัฒนา
กลุ่มการวิจัย:	วิทยาศาสตร์เทคโนโลยี
สาขาวิชาการ:	วิศวกรรมศาสตร์และอุตสาหกรรมวิจัย
จริยธรรมการวิจัย:	ไม่เกี่ยวข้อง

2. ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

ในปัจจุบันไททาเนียมไดออกไซด์ (ไททาเนีย, TiO_2) นั้นเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัย เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง อาทิเช่น เซลล์แสงอาทิตย์ [1], การบำบัดน้ำเสียและอากาศ [2], วัสดุทำความสะอาดตนเอง [3] นอกจากนี้ TiO_2 ยังมีความเสถียรทางเคมีที่สูงมากอีกด้วย ในการประยุกต์การใช้งานข้างต้นนั้นสมบัติที่สำคัญของ TiO_2 ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพนั้นคือ 1) ปริมาณพื้นผิวสัมผัส (surface area) และ 2) การดูดกลืนแสง (light absorption) โดยปริมาณพื้นผิวสัมผัสนั้นจะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณพื้นผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก (photocatalytic activity) ได้ ส่วนการดูดกลืนแสงนั้นโดยทั่วไป TiO_2 จะดูดกลืนแสงได้เฉพาะในย่านยูวี (มีความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร) ทำให้ไม่สามารถดูดกลืนแสงแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ (visible light: มีความยาวคลื่นระหว่าง 400–800 นาโนเมตร) ซึ่งส่งผลให้ TiO_2 มีระดับขอบพลังงาน (Energy band gap) ที่มีค่าสูงทำให้ประสิทธิภาพของ TiO_2 นั้นมีค่าไม่มากนัก

แนวคิดในการเพิ่มประสิทธิภาพของ TiO_2 นั้นมีสองแนวทางหลักคือ 1) การเจือด้วยธาตุต่าง ๆ และ 2) การใช้สถานะแบบผสม (mixed phase) ระหว่างสองสถานะหลักของ TiO_2 ซึ่งประกอบด้วยอนาตาส (anatase) และ รูไทล์ (rutile) ซึ่งทั้งสองแนวทางนั้นมียุทธศาสตร์และข้อเสียแตกต่างกันออกไป โดยแนวทางที่เลือกใช้ในโครงการวิจัยนี้คือแนวทางการใช้สถานะแบบผสม

3. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) พัฒนาระบบเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีจุ่มเคลือบ (Dip-Coating)
- 2) เคลือบฟิล์มบางที่มีสถานะแบบผสมลงบนกระจก
- 3) ควบคุมสัดส่วนของสถานะของฟิล์มบาง
- 4) ศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง
- 5) เพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก
- 6) ผลิตภัณฑ์ที่มีความรู้ความเข้าใจในเคลือบฟิล์มบาง
- 7) ผลิตภัณฑ์ที่มีความรู้ความเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

4. ทฤษฎีและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

โดยทั่วไปนั้น TiO_2 มีการใช้งานในสองสถานะคือ อนาตาส (anatase) และ รูไทล์ (rutile) ซึ่งทั้งสองนั้นก็มีความแตกต่างกันในสมบัติหลายประการดังที่แสดงในตารางที่ 1 ส่วนที่สำคัญนั้นคือ 1) ปริมาณพื้นผิว ซึ่ง anatase นั้นให้ปริมาณพื้นผิวที่มากกว่า rutile 2) การดูดกลืนแสง ซึ่ง rutile นั้นมีระดับขอบพลังงานที่ต่ำกว่า anatase

5.3 สมบัติเฉพาะของไททาเนียมไดออกไซด์

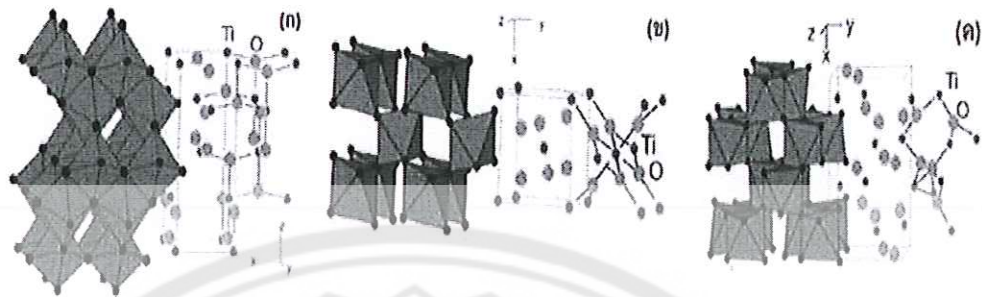
ไททาเนียม (Ti) เป็นโลหะสีเทา มีมวลอะตอมเท่ากับ 47.9 ทนต่อการกัดกร่อนของกรดและเบสสูงมาก ไม้ไวไฟ มีเลขออกซิเดชันสามค่า คือ +4 +3 +2 แต่โดยทั่วไปจะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 ไททาเนียมไดออกไซด์จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว มีมวลโมเลกุล 79.9 มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบ คือ บรูคไคท์ (Brookite) อนาธาส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) [15] โดยโครงสร้างผลึกที่นิยมนำมาใช้สำหรับกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยวิธีกระตุ้นด้วยแสงนั้นคือ โครงสร้างผลึกแบบ อนาธาส และรูไทล์ ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไททาเนียมเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และมีอะตอมของออกซิเจนเข้าไปเติมเต็มในช่องว่างซึ่งมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) โดยที่มุมระหว่างแกนของออกตะฮีดรอล ในรูไทล์มีค่าเท่ากับ 90 ดีกรี และ 81.21 ดีกรี ในขณะที่อนาธาสนั้นจะมีค่ามุมระหว่างแกนเท่ากับ 78.12 ดีกรี และ 92.43 ดีกรี [16] จากการที่ไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน ส่งผลให้โครงสร้างผลึกแต่ละโครงสร้างมีสมบัติที่แตกต่างกันด้วย เมื่อพิจารณาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์จะพบว่า มีพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs Free Energy) ของการเกิดที่ภาวะมาตรฐาน สำหรับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ที่มีค่า -889.5 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งน้อยกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนาธาสที่มีค่าเท่ากับ -884.5 กิโลจูลต่อโมล อีกทั้งค่าความหนาแน่นของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาธาสนั้น มีค่าเท่ากับ 3.894 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์นั้นมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 4.250 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากสมบัติที่แตกต่างกันดังกล่าว จึงทำให้ผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาธาสนั้นมีค่าช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่รูไทล์มีค่าช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานเพียง 3.00 อิเล็กตรอนโวลต์ [17] จึงทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาธาส มีสมบัติทางด้านความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ และบรูคไคท์ ส่วนโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ จะเกิดการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ได้ง่าย ทั้งยังมีความสามารถในการดูดซับรังสีที่ต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาธาส ในปัจจุบันจึงเป็นที่นิยมใช้โครงสร้างผลึกแบบอนาธาสมากกว่าแบบอื่น รูปผลึก ขนาดอนุภาค ผิวหน้าผลึก ปริมาณการรวมกันเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของกระบวนการผลิต จะถูกควบคุมให้เหมาะสมกับการใช้งานของไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อที่จะให้ได้ลักษณะทางเคมีที่ดี เกิดผลข้างเคียงต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมากจึงทำให้ปลอดภัยและยังใช้งานได้ง่ายอีกด้วย

5.4 สมบัติทางโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์

รูปผลึกของสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์ที่เกี่ยวข้องนั้น คือ รูไทล์ และอนาธาส ซึ่งมีความแตกต่างกัน ทางด้านการหักเหของแสง ความหนาแน่น และการทำปฏิกิริยากับแสง โดยโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์และประจุบวกของออกซิเจน จะจัดกันเป็นโครงสร้างตาข่ายซึ่งมีอยู่หลายรูปผลึกด้วยกัน ซึ่งในรูปที่ 2 (ค) ที่ไม่ได้กล่าวถึงของไททาเนียมไดออกไซด์ คือ บรูคไคท์

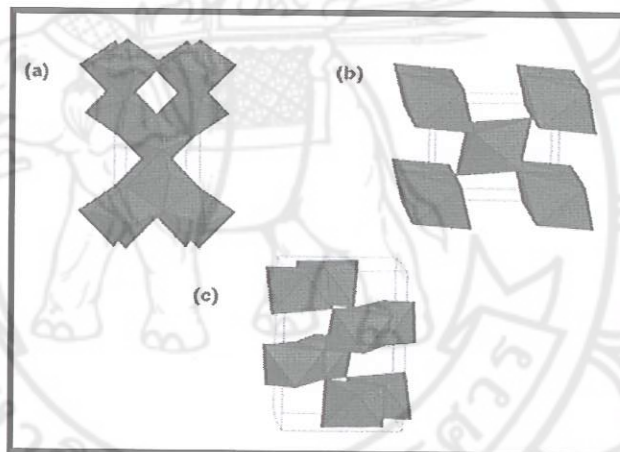
รูปที่ 2 แสดงลักษณะของรูปผลึกชนิดต่าง ๆ รูไทล์จะมีรูปแบบผลึกที่แน่นอน และมีลักษณะของสีค่อนข้างเหลือง จึงทำให้มีสามารถในการดูดกลืนรังสีเหนือม่วง (Ultraviolet) ได้น้อยกว่าอนาธาส การนำสารไททาเนียมไดออกไซด์ไปใช้กับแสงที่มีความเข้มสูงนั้นเป็นเพราะว่าในสารไททาเนียม

ไดออกไซด์มีดัชนีการหักเหแสงที่สูง และการกระจายของแสงในผลึกชนิดรูโกล์นั้นมีผลกระทบต่อตัวกลางในการดักจับสารอินทรีย์มากกว่าแบบอนาทาส ประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2 แสดงลักษณะของรูปผลึกชนิดต่าง ๆ [18]

ไททาเนียมไดออกไซด์ที่พบมีด้วยกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ บรูคไคท์ รูโกล์ และอนาทาส [19] และมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ (a) คือ อนาทาส (b) คือ รูโกล์ และ (c) คือ บรูคไคท์ [19]

ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารที่ต้องใช้แสงยูวีในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบอินทรีย์ โดยที่ผิวหน้าผลึกของรูโกล์ประมาณ 10 เท่าต่อการเกิดปฏิกิริยา และอนาทาสจะมีการลดลง 10 เปอร์เซ็นต์ ของปฏิกิริยาครึ่งชีวิตของรูโกล์ ดังนั้นสำหรับการใช้งานภายนอกต้องให้ความสำคัญต่อความบริสุทธิ์ของผลึกรูโกล์และในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ของรังสีเอ็กซ์จะไม่สามารถส่องผ่านผลึกของสารชนิดนี้ได้ นอกจากนั้นสารชนิดนี้ยังสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยปฏิกิริยาคลอไรด์ที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ

5.5 โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)

5.5.1 หลักการของโฟโตคะตะไลซิส

โฟโตเคมี (Photochemistry) [20, 21] เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสารและหากการกระตุ้นด้วยแสงอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการจะเรียกว่า โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) โดยโฟโตคะตะไลซิสนี้จะเกิดขึ้นได้จำเป็นต้องมีองค์ประกอบ 4 อย่างคือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นต้น
- 2) พลังงาน ซึ่งได้มาจากแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงอัลตราไวโอเล็ต
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจนหรือตัวออกซิแดนซ์อื่น ๆ

นอกจากนี้โฟโตคะตะไลซิสจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อได้รับแสง หรือพลังงานโฟตอน (Photon energy) ที่มากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเกิดขึ้นได้ โดยจะเรียกพลังงานตัวนี้ว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) [22] สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

เมื่อ	E	คือ	พลังงานของโฟตอน (Photon energy) (จูล)
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} จูล-วินาที
	v	คือ	ความถี่ (เฮิร์ตซ์ หรือวินาที ⁻¹)
	c	คือ	ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 (เมตร/วินาที)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

5.5.2 ชนิดของโฟโตคะตะไลซิส

เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถประเภทของปฏิกิริยาได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

- 1) โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะเดียวหรือแบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่น การย่อยสลาย 2,4-Dinitrofluorene โดยใช้ UV/H₂O₂
- 2) โฟโตคะตะไลซิสแบบสถานะต่างหรือแบบเนื้อผสม (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะที่ต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น ย่อยสลาย 2-Chlorophenol โดยใช้ UV/TiO₂

5.5.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สารที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมีอยู่ด้วยกัน 2 ชนิด ได้แก่

- 1) โลหะทรานซิชัน (Transition Metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น

- 2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

สำหรับโลหะทรานซิชันนั้นเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานโฟตอนทำให้อิเล็กตรอนขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) อิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) ได้ง่ายและรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารกึ่งตัวนำ เพราะในโลหะทรานซิชันนั้นจะไม่มีแถบพลังงานระหว่างแถบคอนดักชัน (Conduction band) และแถบวาเลนซ์ (Valance band) ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลนั้นมีค่าสูง จึงทำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะทรานซิชันนั้นไม่เป็นที่นิยมในการนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารกึ่งตัวนำได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย ซึ่งก็มีสารกึ่งตัวนำหลายชนิดมากที่มีการนำมาใช้หนึ่งในนั้นคือ ไททาเนียมไดออกไซด์ [23]

นอกจากนั้นได้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในสภาพที่ต่างสถานะกัน ซึ่งสามารถพิจารณาได้ 2 สถานะดังนี้

- 1) สถานะสารแขวนลอย (Slurry) เป็นการนำสารกึ่งตัวนำมาผสมกับสารละลายอินทรีย์ โดยใช้สารกึ่งตัวนำในสถานะที่เป็นสารแขวนลอย [24] ในการใช้สารกึ่งตัวนำในสภาพนี้จะพบปัญหาว่ามีการแยกตัวระหว่างสารกึ่งตัวนำกับน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้ว
- 2) สถานะสารเคลือบผิว (Immobilize) เป็นการนำสารกึ่งตัวนำไปเคลือบบนตัวกลางหรือบนผิวของถังปฏิกิริยา โดยการใช้สารกึ่งตัวนำในสถานะนี้จะทำได้สะดวกกว่าในสถานะสารแขวนลอยเพราะว่าไม่มีการแยกกันของสารกึ่งตัวนำกับน้ำที่ผ่านการบำบัดแล้ว แต่จากการศึกษาที่ผ่านมาแล้วนั้นจะพบว่า การใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ชนิดอนาตาสในสถานะสารเคลือบผิวนั้นจะให้ประสิทธิภาพต่ำกว่าที่ใช้ในสถานะสารแขวนลอย เพราะไททาเนียมไดออกไซด์ในสถานะสารแขวนลอยนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็ว แต่เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ซึ่งมีค่ามากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ ทำให้ต้องใช้พลังงานแสงในช่วงของแสงยูวี (ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร) ในแสงอาทิตย์ที่ส่องมาถึงพื้นโลกมีแสงยูวีน้อยกว่า 1% ทำให้ไม่สามารถใช้แสงธรรมชาติได้ จึงจำเป็นต้องใช้แสงจากหลอดรังสียูวีเป็นแหล่งกำเนิดแสง (พลังงาน)

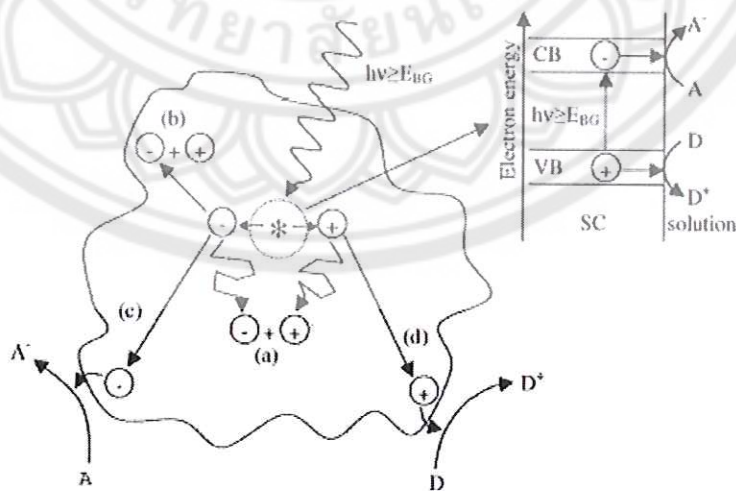
การเติมโลหะ 3 ชนิด เช่น แพลทินัม (Pt) แพทลาเดียม (Pd) ทอง (Au) และเงิน (Ag) ลงไปจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยได้ ซึ่งอธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมแพทลาเดียมนั้นจะขัดขวางการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและยังส่งผลต่อการรีดิวซ์ออกซิเจนให้เกิดดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการผสมแพทลาเดียม

5.5.4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนั้นจะมีองค์ประกอบของโลหะทรานซิชันและสารกึ่งตัวนำ โดยจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ และแถบคอนดักชัน ซึ่งในโลหะทรานซิชันนั้นจะมีแถบวาเลนซ์และ

แถบคอนดักชันที่ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำนั้นแถบวาเลนส์และแถบคอนดักชันจะไม่ติดกันโดยจะถูกคั่นด้วยระดับชั้นพลังงาน เมื่ออิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่อยู่ในแถบวาเลนส์เมื่อได้รับพลังงานโดยการฉายแสงด้วยพลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าแถบพลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำซึ่งจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันจึงทำให้เกิดโฮล (Hole, h^+) [23] ในบริเวณแถบวาเลนส์ โดยที่โฮลซึ่งมีประจุเป็นประจุบวกจะสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในแถบวาเลนส์ ส่วนแถบคอนดักชันอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนส์ก็จะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทั่วแถบคอนดักชันเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนกับโฮล (Electron-hole, e^-/h^+ pairs) ซึ่งการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบคือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบคอนดักชันไปยังตัวรับอิเล็กตรอนในสารละลาย เกิดเป็นปฏิกิริยารีดักชัน [25] และอีกวิธีหนึ่งคือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากตัวให้อิเล็กตรอนในสารละลายไปยังแถบวาเลนส์เกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในกระบวนการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนั้นจะเน้นความสำคัญไปยังการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในแถบวาเลนส์มากกว่าปฏิกิริยาที่เกิดให้แถบคอนดักชัน โดยการกลับมารวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลจะสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายและรวดเร็วจนทำให้กลายเป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนั้นต่ำลง ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันนั้นการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลจะสามารถเกิดได้ง่ายและรวดเร็วเพราะว่าไม่มีแถบพลังงานและไม่มีช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานคั่นเหมือนกับสารกึ่งตัวนำส่งผลให้คู่อิเล็กตรอนกับโฮลแยกจากกันได้ไม่นาน ข้อแตกต่างของพลังงานช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนแยกได้ยากโดยจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายปัจจัย ได้แก่ ระดับพลังงาน ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงาน ระดับพลังงานในแถบคอนดักชัน และระดับพลังงานในแถบวาเลนส์

เมื่อเกิดคู่อิเล็กตรอนกับโฮลขึ้น โดยโฮลจะเคลื่อนที่ไปอยู่บริเวณผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 4 และจะกลายเป็นตัวออกซิเดนต์ที่รุนแรงซึ่งสามารถทำการออกซิเดนต์สารอินทรีย์ได้โดยตรงหรือทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออนจนเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical, OH^\cdot) โดยไฮดรอกซิลเรดิคัลที่ได้นี้จะไปทำการออกซิเดชันกับสารอินทรีย์อีกครั้งซึ่งถือเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญ



รูปที่ 4 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสบนสารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ [26]

นอกจากนี้โฮลของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสยังสามารถใช้ในการบำบัดสารอินทรีย์ [27, 28] ซึ่งแสดงไว้ดังสมการที่ (2) และสมการที่ (3) โดยจะมีกลไกดังนี้ ในบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลที่แถบวาเลนซ์ (h^+) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและเรดิคัลตัวอื่น ๆ ดังแสดงในสมการที่ (5) และสมการที่ (6) ส่วนในบริเวณที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวของสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radical, $O_2^{\cdot -}$) ดังกล่าวจะแสดงในสมการที่ (7) และสมการที่ (8) และการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) แสดงในสมการที่ (9) และสมการที่ (10) ในขณะที่สภาวะในการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำจะเข้ามามีบทบาทในการรับอิเล็กตรอนแทนแล้วเกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical, H^\cdot) ตามสมการที่ (11) ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลที่เกิดขึ้นจะไปทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยไฮดรอกซิลเรดิคัลจะเป็นสารออกซิเดชันหลักในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองมาจาก F^- แต่จะสูงกว่า Cl^- และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่าง ๆ แสดงไว้ดังต่อไปนี้

- การบำบัดสารอินทรีย์



- การกระตุ้น



- การเกิดเรดิคัลจาก e^-/h^+



- การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron - Hole recombination)



เมื่อ h^+ คือ โฮลที่แถบวาเลนซ์ (Valence band hole)

- e^- คือ อิเล็กตรอน (Electron)
- OH^\bullet คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical)
- $O_2^{\bullet -}$ คือ ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (Superoxide ion radical)
- OH_2^\bullet คือ เพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl radical)
- H^\bullet คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและโซลที่แถบวาเลนส์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของโซลกับไฮดรอกไซด์ไอออนจะทำให้ได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และขณะเดียวกันโซลที่แถบวาเลนส์จะเกิดการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจึงสามารถเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทางคือ

- 1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโซลที่แถบวาเลนส์กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำจะได้ออกมาเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัลเพอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัลหรือเรียกอีกอย่างว่า ไฮโดรเจนเรดิคัล
- 2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวเร่งปฏิกิริยากับโซลที่แถบวาเลนส์ซึ่งความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนไททาเนียมไดออกไซด์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น

Kwaguchi และ Matthews ได้สรุปเอาไว้ว่า [29, 30] การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์นั้นตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิดคือ ไฮดรอกซิลเรดิคัลกับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโซลที่แถบวาเลนส์กับสารอินทรีย์โดยตรงเป็นปฏิกิริยารองซึ่งจะเกิดได้น้อยกว่า ดังนั้นในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจะมีการเกิดปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัลและสารอินทรีย์ได้ในตำแหน่งต่าง ๆ 4 ประเภทดังต่อไปนี้

- 1) ไฮดรอกซิลเรดิคัลอยู่ที่ผิวและสารอินทรีย์อยู่ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ไฮดรอกซิลเรดิคัลไม่อยู่ที่ผิวแต่สารอินทรีย์อยู่ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) ไฮดรอกซิลเรดิคัลอยู่ที่ผิวแต่สารอินทรีย์ไม่อยู่ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4) ไฮดรอกซิลเรดิคัลไม่อยู่ที่ผิวและสารอินทรีย์ไม่อยู่ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

5.6 ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

5.6.1 ชนิดของมลพิษ

มลพิษแต่ละชนิดจะอิทธิพลต่อการสลายตัวที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงมีการศึกษากระบวนการออกซิเดชันโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์นั้นถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายมลพิษต่าง ๆ ในน้ำ [27] โดยการย่อยสลายของมลพิษที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ 3 ชนิด คือ ฟีนอล คลอโรฟีนอล และไตรคลอโรฟีนอล พบว่าสารประกอบอินทรีย์จะถูกกำจัดโดยกระบวนการนี้ได้ง่ายที่สุด สามารถเรียงลำดับความยากง่ายให้การสลายสารอินทรีย์ได้

ดังนี้ ไทคอลลอโรฟีนอล (97 เปอร์เซ็นต์) คลอโรฟีนอล (74 เปอร์เซ็นต์) และ ฟีนอล (68 เปอร์เซ็นต์) ต่อมาได้มีการทำการทดลองการกำจัดโลหะหนัก 6 ชนิด ได้แก่ เงิน แคดเมียม ทองแดง พรอท นิกเกิล และ แพลตินัม [28] ได้ผลว่ากระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดปรอทและเงินได้ แต่การกำจัดทองแดง นิกเกิล และ แคดเมียมนั้นจะต้องใช้กระบวนการที่ยุ่งยากมากขึ้น นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการกำจัดสารประกอบอะโรมาติกโดยใช้แสงในการกระตุ้น ซึ่งจะมีผลผลิตเกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาโดยจะสามารถดูดซับบนพื้นของไททานเนียมไดออกไซด์ได้ จึงเป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นเกิดการเสื่อมสภาพ

5.6.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

หน้าที่ของไททานเนียมไดออกไซด์นั้นนอกจากจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังเป็นตัวดูดซับที่บริเวณผิว ซึ่งจะมีอัตราการดูดซับตามขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสนั้นส่วนมากจะเกิดที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [31] ซึ่งปริมาณในการเติมตัวเร่งนั้นจะต้องคำนึงถึงคุณสมบัติที่เป็นโลหะทรานซิชันหรือสารกึ่งตัวนำที่สามารถตอบสนองต่อแหล่งกำเนิดของแสง เพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษชนิดนั้น ๆ ได้ โดยจะต้องมีพื้นที่มากเพียงพอ เนื่องจากต้องทำหน้าที่เป็นสารดูดติดมลพิษไว้บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นหนึ่งในขั้นตอนสำคัญก่อนการเกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษในขั้นตอนต่อไปดังนั้นในการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

5.6.2 ความเข้มของแสง

ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยานั้นจำเป็นจะต้องมีพลังงานโฟตอนที่มากเพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาระบุไว้ว่าการเพิ่มความเข้มของแสงนั้นจะส่งผลให้ปริมาณของจำนวนโฟตอนเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสูงขึ้นตามไปด้วย [32]

5.6.3 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย

หากมีค่าเริ่มต้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสลดลง เนื่องจากในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจะก่อให้เกิดสารที่ได้จากปฏิกิริยาแรกเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะไปขัดขวางปฏิกิริยาการย่อยสลายสารพิษ ทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง [33] นอกจากนี้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดติดสารได้ก็เป็นข้อจำกัดที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ที่ก่อให้เกิดการย่อยสลายได้น้อยลงด้วย [34]

5.6.4 ถึงปฏิกรณ์

เป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญอย่างมากในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสซึ่งการเลือกใช้ชนิดของวัสดุที่เหมาะสม จำเป็นต้องควรคำนึงถึงความสามารถในส่งผ่านแสงยูวี และปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นกับ

แสงยูวี เพื่อป้องกันการเกิดสารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาซึ่งวัสดุที่แนะนำให้นำมาใช้สร้างถังปฏิกรณ์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสได้แก่ แก้ว ควอตซ์ อะคลิลิก เป็นต้น [35]

5.6.5 อุณหภูมิ

เนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงก่อให้เกิดความร้อนภายในระบบเพิ่มมากขึ้นมาก ซึ่งจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในการบำบัดมลพิษได้น้อย เนื่องจากโดยทั่วไปในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสไม่ต้องการให้เดินระบบที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำจนเกินไป ซึ่งค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมโดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง 20–80 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มอุณหภูมินั้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น เพราะเกิดอิเล็กตรอนและโฮล มากกว่าเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมินั้นยังทำให้เกิดการชนกันของโมเลกุลบ่อยครั้งขึ้นและยังช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

5.6.6 ปริมาณออกซิเจนที่ละลายในน้ำ

ออกซิเจนที่ละลายในน้ำจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งมีหน้าที่จับตัวกับอิเล็กตรอนเพื่อป้องกันการเกิดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนกับโฮล หรือปฏิกิริยารีดักชันให้เป็นไปได้ยากขึ้น โดยจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพิ่มขึ้นเพราะโมเลกุลออกซิเจนจะรวมตัวอิเล็กตรอนจนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล [27] และสามารถที่จะทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนรุนแรงอีกตัวหนึ่ง โดยจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพื่อการย่อยสลายมลพิษได้มากขึ้นด้วย [36]

5.7 จลศาสตร์ของโฟโตคะตะไลซิส

ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแบบต่างสถานะจะสามารถเกิดกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 กระบวนการ คือ กระบวนการดูดติดหรือดูดซับ (Adsorption) และกระบวนการสลายตัว (Degradation) โดยจะเริ่มจากโมเลกุลของสารอินทรีย์ถูกดูดติดบนบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกึ่งตัวนำจนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกซิลเรดิคัลกับสารอินทรีย์ ดังนั้นทั้งสองกระบวนการนี้จะมีบทบาทสำคัญในการพิจารณาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

5.7.1 กระบวนการดูดติดหรือดูดซับ

อัตราการดูดติดโมเลกุลของสารอินทรีย์บนอนุภาคของสารกึ่งตัวนำนี้สามารถอธิบายได้โดย Langmuir Isotherm ดังสมการ

$$\theta = \frac{K[C]}{1 + K[C]} \quad (13)$$

เมื่อ θ	คือ	อัตราส่วนของปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดติดต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (mg/mg)
K	คือ	ค่าคงที่ของการดูดติด (l/mg)
$[C]$	คือ	ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่จุดสมดุลของการดูดติด (mg/l)

5.7.2 กระบวนการสลายตัวโฟโตคะตะไลซิส

หลังจากการดูดติดของสารอินทรีย์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จะเกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ขึ้นเมื่อมีการฉายแสงยูวี ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ [25, 37] ซึ่งเป็นไปตามปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (First Order Reaction) มีรูปแบบเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{1st}C \quad (14)$$

เมื่อ r คือ อัตราการย่อยสลายโฟโตคะตะไลซิส (mg/l-min)
 k_{1st} คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (min^{-1})
 C คือ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่ลำดับที่เวลาใด ๆ (mg/l)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสำหรับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ต่าง ๆ หาได้จากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายไปต่อเวลา ดังสมการที่ (14) และสามารถจัดรูปใหม่ได้เป็นดังสมการที่ (16) โดยที่เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln(C_0/C)$ กับเวลา ค่า k_{1st} ซึ่งสามารถหาได้จากความชันของกราฟ

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{1st}t \quad (15)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ (mg/l)
 C_t คือ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่เวลาใด ๆ (mg/l)
 t คือ เวลา (min)
 k_{1st} คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (min^{-1})

เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสารอินทรีย์ที่ถูกดูดติดอยู่บนสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นไปตามแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการดังนี้

$$i = \theta k = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (16)$$

เมื่อ i คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/l-min)
 k คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/l-min)
 θ คือ อัตราส่วนของปริมาณสารอินทรีย์ที่ถูกดูดติดต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (mg/mg)
 K คือ ค่าคงที่ของการดูดติด (l/mg)
 C คือ ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ (mg/l)

จัดรูปสมการใหม่จะได้เป็นดังสมการที่ (17) และเมื่อทำการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/r$ และ $1/C$ จะได้กราฟเส้นตรงโดยที่จุดตัดแกน y คือ $1/k$ และความชันของเส้นกราฟคือ $1/kK$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC} \quad (17)$$

จากสมการ 2.17 สามารถจัดรูปได้หลายแบบขึ้นอยู่กับค่า k , K และ C โดยเมื่อความเข้มข้นของสารอินทรีย์ต่ำ ๆ จนทำให้ KC มีค่าห่างจาก 1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเข้าใกล้รูปแบบปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (First order reaction) คือ

$$r = kKC = k'C \quad (18)$$

ในทำนองเดียวกันเมื่อมีความเข้มข้นของสารอินทรีย์มาก ๆ จนทำให้ KC มีค่าเข้าใกล้ 1 จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเข้าใกล้รูปแบบของปฏิกิริยาลำดับที่ศูนย์ (Zero-Order Reaction) คือ

$$r = k \quad (19)$$

ในการศึกษากระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยอาศัยแสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานแสงนั้น สามารถหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาได้แสงอาทิตย์ดังสมการ

$$Kk = k_0 \alpha \left[\frac{I}{I_0} \right] \quad (20)$$

เมื่อ I	คือ	ปริมาณรังสีแสงอาทิตย์รวมที่ตกกระทบพื้นที่ในแนวระดับในแต่ละชั่วโมง (J/m^2-hr)
I_0	คือ	ปริมาณรังสีแสงอาทิตย์เฉลี่ยใน 1 วัน (J/m^2)
k_0	คือ	ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง ณ ความเข้มแสง I_0
K	คือ	ค่าคงที่ของการดูดซับ (l/mg)
k	คือ	ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (mg/min)

5.8 ประโยชน์ของไททานเนียมไดออกไซด์อนูภาคนาโน

5.8.1 ความสามารถในการต้านแบคทีเรีย

ไททานเนียมไดออกไซด์ไม่เพียงแต่ฆ่าแบคทีเรียได้เท่านั้น แต่ยังช่วยในการย่อยสลายซากของมันด้วย ไททานเนียมไดออกไซด์ที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น มีประสิทธิภาพสูงกว่าสารต้านแบคทีเรียชนิดอื่น ๆ เนื่องจากปฏิกิริยาจะทำงานเมื่อมีเซลล์แบคทีเรียสัมผัสกับพื้นผิว หรือเมื่อแบคทีเรียแพร่กระจายไปบนพื้นผิว นอกจากนี้สารพิษที่เกิดจากการตายของเซลล์ก็จะถูกทำลายจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ของไททานเนียมไดออกไซด์ด้วย และที่สำคัญไททานเนียมไดออกไซด์จะไม่เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพหลังจากที่ทำลายเชื้อแบคทีเรีย ทำให้มีประสิทธิภาพการใช้งานที่ยาวนาน

โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึงประสิทธิภาพด้านยับยั้งหรือต่อต้านการติดเชื้อ โททาเนียมไดออกไซด์จะมีความสามารถมากกว่าคลอรีน (Cl) 3 เท่า และมากกว่าโอโซน (O₃) 1.5 เท่า

5.8.2 ความสามารถด้านการกำจัดกลิ่น

ด้านการกำจัดกลิ่น อนุภาคไฮดรอกซีที่เกิดจากโททาเนียมไดออกไซด์สามารถกำจัดโมเลกุลของ สารอินทรีย์ ที่ระเหยอยู่ในอากาศ (Volatile organic compounds หรือ VOCs) อันเป็นสาเหตุของกลิ่นไม่พึงประสงค์ได้ โดยการทำลายพันธะระหว่างโมเลกุลของสารเหล่านั้น ด้วยวิธีการนี้จะทำให้สารอินทรีย์ที่ระเหยอยู่ในอากาศแตกออกเป็นโมเลกุลเดี่ยวจึงไม่สามารถทำอันตราย หรือส่งผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์ได้ นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพในการฟอกอากาศให้สะอาด โดยการกำจัดโมเลกุลของสารที่ทำให้เกิดกลิ่นไม่พึงประสงค์ตัวอย่างเช่น กลิ่นบูทรี กลิ่นยาสูบ สารประเภทฟอร์มอดีไฮด์ (CH₂O) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ยูรีน (NH₂CONH₂) กลิ่นอูจจาระ น้ำมันเชื้อเพลิง และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอีกหลายชนิดในอากาศ โททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำให้อากาศสะอาดจาก คิวบีน เกสรดอกไม้ แบคทีเรีย และไวรัส รวมถึงก๊าซอันตราย ด้วยคุณสมบัติของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

5.8.3 ความสามารถในการฟอกอากาศ

โททาเนียมไดออกไซด์ ที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสามารถกำจัดสารที่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศได้ เช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ คิวบีนบูทรี รวมถึงสารระเหยต่าง ๆ ที่ออกมาจากอาคาร รวมทั้งโครงสร้างของตึกได้ นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันเขม่า และคราบดำต่าง ๆ ที่เกาะผนังบ้าน รวมถึงช่วยกำจัดสารประเภทที่ทำลายชั้นบรรยากาศ เช่น ก๊าซคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFC) และก๊าซเรือนกระจกประเภทอื่น รวมถึงก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ทั้งทางตรง และทางอ้อมเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสง ในบริเวณที่มีมลภาวะสูง โททาเนียมไดออกไซด์จะช่วยลดสารก่อมลภาวะเหล่านี้ได้

5.8.4 สามารถป้องกันการเกิดหยดน้ำและคราบต่าง ๆ

รวมทั้งทำให้เกิดสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง ผนังด้านนอกของอาคารที่ถูกปกคลุมด้วยคราบเขม่าจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ที่มีส่วนประกอบเป็นน้ำมัน เมื่อผนังตึกถูกทาด้วยโททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จะทำให้ผนังมีคุณสมบัติในการทำความสะอาดตัวเอง โดยเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง โททาเนียมไดออกไซด์จะทำลายสารประกอบไฮโดรคาร์บอน รวมทั้งฝุ่นผงต่าง ๆ ที่เกาะติดอยู่กับผนัง และจะถูกชะล้างออกจากผนังอย่างง่ายได้เมื่อฝนตกลงมา ทำให้ผนังตึกดูสะอาดและใหม่อยู่เสมอ

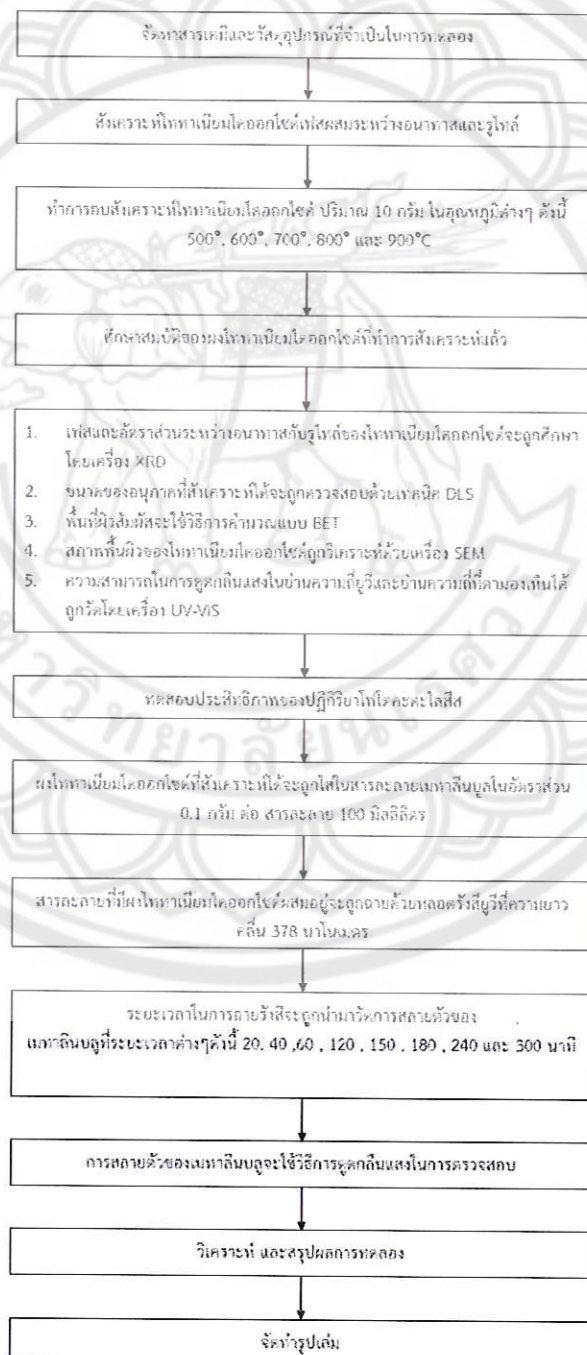
5.8.5 ความสามารถในการทำน้ำสะอาด

โททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับ รังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet radiation) สามารถกำจัดสารอินทรีย์ที่ก่อมลภาวะให้กลายเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายได้ เช่น ทำให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ (H₂O) รวมถึงมีคุณสมบัติในการต้านแบคทีเรีย เทคโนโลยีนี้มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดสารอินทรีย์อันตราย และช่วยฆ่าแบคทีเรียหลายชนิดรวมถึงไวรัสในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ดังนั้นแสดงให้เห็นว่า กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นมีประสิทธิภาพ

สูงในการฆ่าแบคทีเรียเอสเชอริเชีย โคลิ (Escherichia Coli) หรือเรียกโดยย่อว่า อี. โคลิ (E. Coli) ซึ่งเป็นแบคทีเรียในอุจจาระที่ปนเปื้อนในน้ำ ได้เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถนำไปใช้ได้เป็นอย่างดีในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย [38]

6. การดำเนินงานวิจัย

สำหรับขั้นตอนการดำเนินโครงการวิจัยครั้งนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการสังเคราะห์ไททานเนียมไดออกไซด์ การศึกษาสมบัติพื้นฐานของไททานเนียมไดออกไซด์ และขั้นตอนในการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ในผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาเป็นรูทูล์ ดังแสดงไว้ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

6.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงาน

6.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน

- ถ้วยกระเบื้องสำหรับเผาที่อุณหภูมิสูง (Crucible) 4 ใบ
- เตาเผาความร้อนสูงชนิดกล่อง
- หลอดรังสียูวีที่มีความยาวคลื่น 370 นาโนเมตร 2 หลอด
- ชุดทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส 1 ชุด

6.1.2 สารเคมี

- ไททานเนียมไดออกไซด์ (อนาตาส) ชนิดผง 1 กิโลกรัม
- สารละลายเมทานอลมีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์

6.1.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)
- เครื่องวิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัส (BET)
- เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Dynamic light scattering, DLS)
- เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางแสง UV-VIS Spectrophotometer
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

6.2 ขั้นตอนการทำงานทดลอง

6.2.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไททานเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาตาสและรูไทล์

- นำไททานเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 10 กรัม ใส่ลงในถ้วยกระเบื้องสำหรับเผา
- นำถ้วยกระเบื้องเข้าเผาในเตาเผาชนิดกล่อง
- ทำการเผาไททานเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส
- จะได้ตัวอย่างที่ผ่านการเผาทั้งหมด 5 ตัวอย่าง

6.2.2 ขั้นตอนการศึกษาสมบัติพื้นฐานของไททานเนียมไดออกไซด์

- เฟสของไททานเนียมไดออกไซด์จะถูกศึกษาโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และอัตราส่วนของเฟสระหว่างอนาตาสกับรูไทล์จะถูกคำนวณจากความเข้มของพีคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในสมการที่ 3.1

$$\frac{I_a}{I_r} = \frac{e^{-\mu_a P_a}}{e^{-\mu_r P_r}} \quad (3.1)$$

เมื่อ	I_a	คือ	ความเข้มของฟลักซ์ของอนุภาส
	I_r	คือ	ความเข้มของฟลักซ์ของรูโกล์
	μ_r	คือ	ประสิทธิภาพการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของรูโกล์
	ρ_a	คือ	ความหนาแน่นของอนุภาส
	ρ_r	คือ	ความหนาแน่นของรูโกล์

- ขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบโดยเทคนิค Dynamic Light Scattering (DLS)
- พื้นที่ผิวสัมผัสจะใช้วิธีการคำนวณแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- สภาพพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ถูกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- ความสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านความถี่ยูวีและย่านความถี่ที่ตามองเห็นได้ (300-800 นาโนเมตร) ถูกวัดโดยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

6.2.3 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

วิธีการทดสอบการสลายตัวของเมทาลีนบลู (Methyleneblue) โดยสารละลายเมทาลีนบลูมีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์

- อนุภาคไททาเนียมที่สังเคราะห์ได้จะถูกใส่ในสารละลายเมทาลีนบลูในอัตราส่วน 0.1 กรัม ต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร
- สารละลายที่มีอนุภาคไททาเนียมผสมอยู่จะถูกฉายด้วยหลอดรังสียูวีที่มีความยาวคลื่น 378 นาโนเมตร
- ระยะเวลาที่ใช้ในการฉายรังสีจะถูกนำมาวัดการสลายตัวของเมทาลีนบลูที่ระยะเวลาต่างๆ ดังนี้ 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240 และ 300 นาที
- การสลายตัวของเมทาลีนบลูจะใช้วิธีการดูดกลืนแสงในการตรวจสอบ
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกคำนวณโดยสมการที่ 3.2

$$\ln \left(\frac{C_p}{C_t} \right) = kt \quad (3.2)$$

เมื่อ	C_p	คือ	ความเข้มของสารละลายที่เวลาเริ่มต้น
	C_t	คือ	ความเข้มของสารละลายที่เวลา = t
	k	คือ	อัตราการเกิดปฏิกิริยา

7. ผลการทดลองและอภิปรายผล

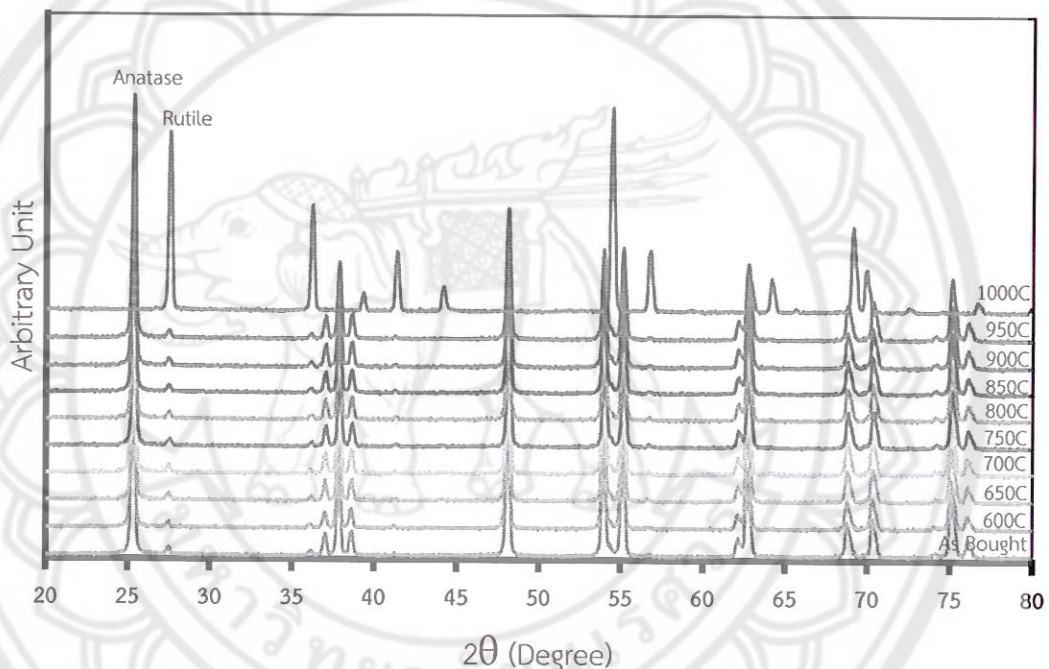
7.1 ผลการทดลอง

7.1.1 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาทาสและรูไทล์

จากการทำการเผาตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณ 10 กรัม เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 600, 650, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส ได้ตัวอย่างออกมาทั้งหมด 7 ตัวอย่าง แล้วนำจึงไปศึกษาสถานะเฟสของอนาทาสและรูไทล์

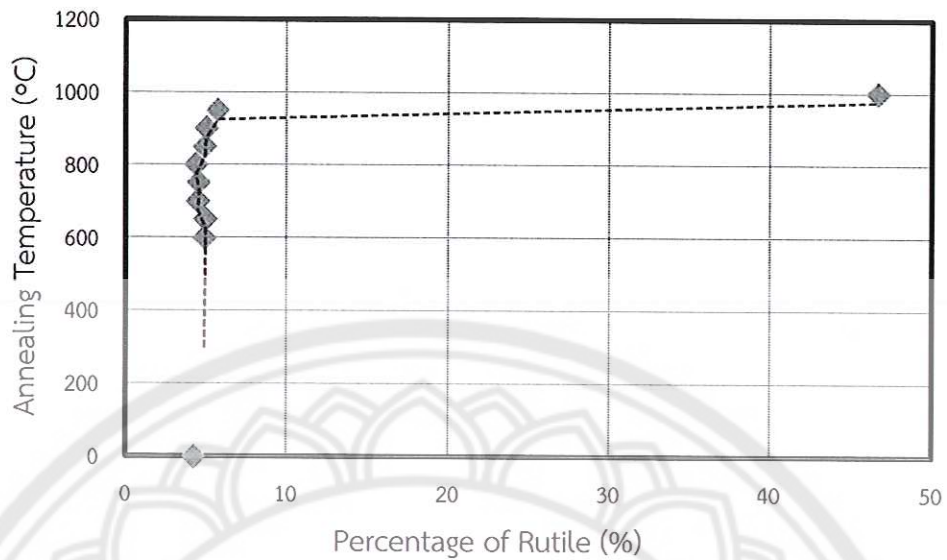
7.1.2 ผลจากการศึกษาสมบัติพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์

ลักษณะของเฟสไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์แล้วซึ่งถูกศึกษาโดยใช้วิธีวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ได้ผลการทดลองที่เป็นไปตามรูปที่ 6



รูปที่ 6 แสดงกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดลองในรูปที่ 6 แสดงให้เห็นได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากอนาทาสไปเป็นรูไทล์แต่อย่างใด ถึงแม้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่างจะมากถึง 900 องศาเซลเซียสแล้วก็ตาม เพราะตามทฤษฎีนั้น อนาทาสจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยกราฟที่ได้นั้นบ่งชี้ว่าตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองมีสถานะเป็นอนาทาส โดยมีอัตราส่วนประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์ และประกอบด้วยรูไทล์ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยประมาณ อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้นจนถึง 1000 องศาเซลเซียส ตัวอย่างได้เปลี่ยนเฟสจากอนาทาสไปเป็นรูไทล์ 50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งในรูปที่ 7 นั้นจะแสดงให้เห็นถึงอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงสถานะจากอนาทาสกลายเป็นรูไทล์ โดยจะพบว่าในการเผาที่ใช้อุณหภูมิสูงถึง 1000 องศาเซลเซียสนั้นจะปรากฏสถานะที่เป็นรูไทล์ในปริมาณที่สามารถคิดเป็นร้อยละได้เท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยประมาณ



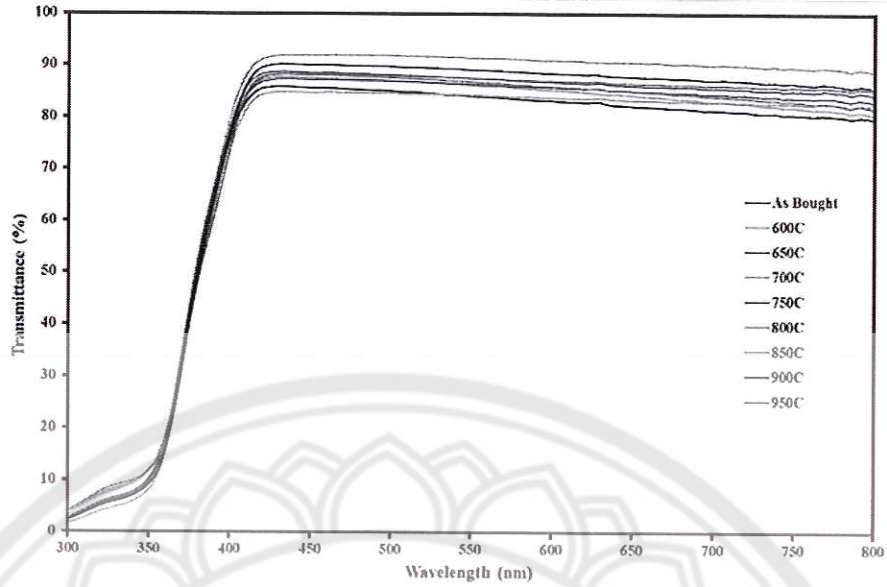
รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของสถานะรูไทล์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

พื้นที่ผิวสัมผัสที่ใช้วิธีการคำนวณแบบ Brunauer–Emmett–Teller (BET) ผลการใช้ Brunauer–Emmett–Teller คำนวณขนาดพื้นที่ผิวสัมผัสแสดงไว้ในตารางที่ 3 ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่าปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัส นั้นมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณของรูไทล์ที่มากขึ้นและทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีดังกล่าวไว้ในบทที่สอง ที่ว่า อนาทาส นั้นมีขนาดเล็กกว่ารูไทล์ ดังนั้นเมื่อตัวอย่างมีอัตราส่วนของรูไทล์เพิ่มมากขึ้นจึงทำให้ปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวอย่างลดลง

ตารางที่ 3 แสดงค่าปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาณของรูไทล์ในตัวอย่าง

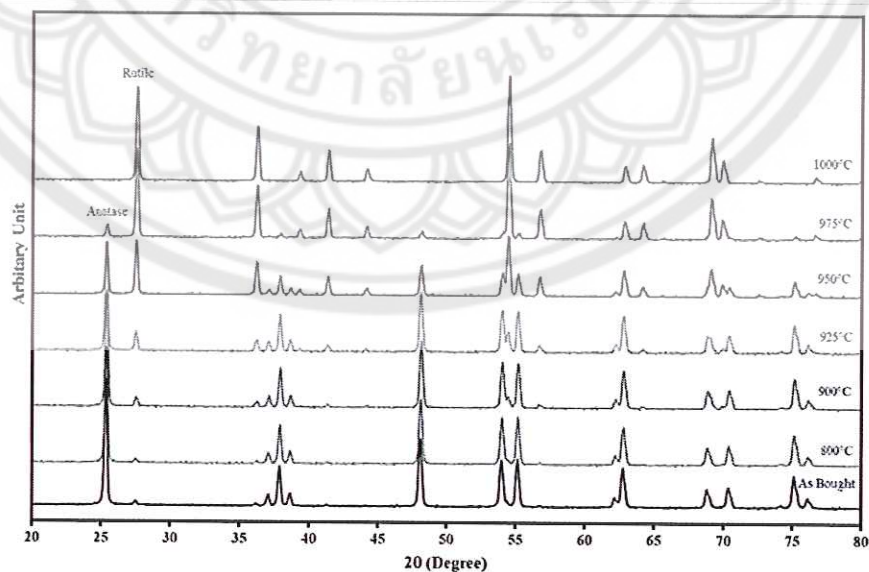
ปริมาณของรูไทล์ (เปอร์เซ็นต์)	พื้นที่ผิวสัมผัส (m ² /g)
4.3	9.52
4.5	9.22
46.7	2.44

ผลการดูดกลืนแสงในย่านความถี่ยูวีและย่านความถี่ที่ตามองเห็นได้ (300-800 นาโนเมตร) วัดโดยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ผลจากการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงแสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงแต่อย่างใด ซึ่งจะเห็นไปจากรูปที่ 8 โดยผลการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงนี้สอดคล้องกับผลของสถานะไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ ถูกศึกษาโดยใช้วิธีวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างไม่มีการเปลี่ยนสถานะจากอนาทาสเป็นรูไทล์



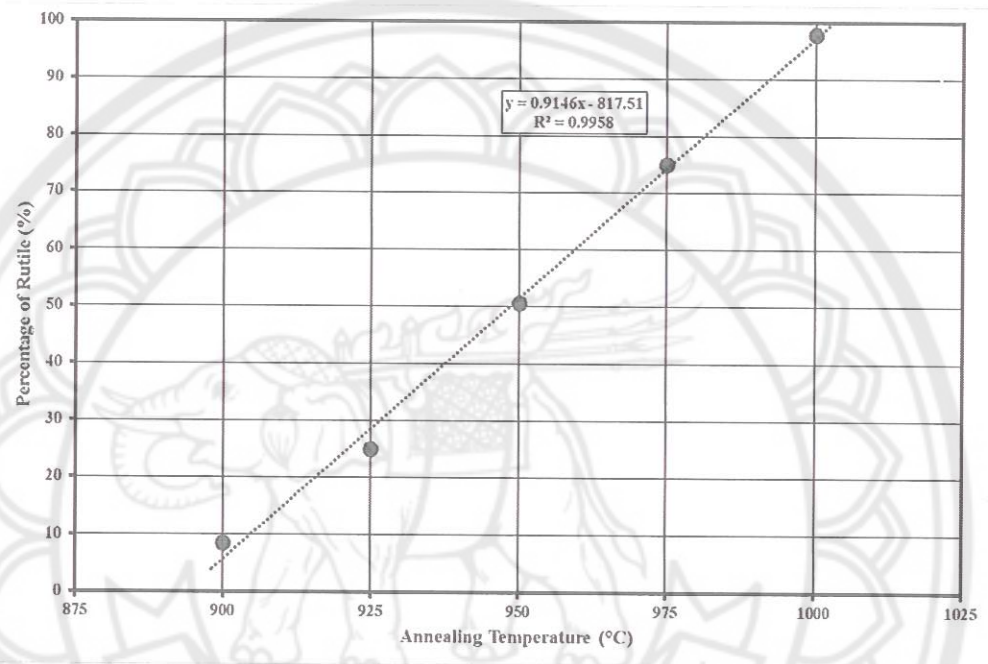
รูปที่ 8 แสดงกราฟการสะท้อนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดลองข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขในการทดลองที่ได้ตั้งไว้ในตอนแรกว่าอานาทาสจะมีการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส นั้นมีความผิดพลาด จึงต้องทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการทดลองโดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้น และเพิ่มระยะเวลาในการเผา ซึ่งเงื่อนไขในการเผาได้เปลี่ยนเป็นทำการเผาที่อุณหภูมิ 800, 900, 925, 950, 975 และ 1000 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอานาทาสไปเป็นรูไทล์ ผลการทดลองที่ได้ภายใต้เงื่อนไขใหม่ ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนสถานะของตัวอย่างแสดงให้เห็นในรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากอนาทาสไปเป็นรูไทล์ โดยจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้น สัดส่วนของรูไทล์ก็เพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะมีการเปลี่ยนสถานะเป็นอนาทาสเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์ และเป็นรูไทล์ 50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเมื่อนำกราฟ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์มาทำการคำนวณหาอัตราส่วนของสถานะระหว่างอนาทาสกับรูไทล์จะได้ความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของสถานะรูไทล์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

พื้นที่ผิวสัมผัสจะใช้วิธีการคำนวณแบบ Brunauer–Emmett–Teller (BET)

ผลในการคำนวณหาปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขใหม่จะถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4 ซึ่งค่าที่ได้นั้นจะแสดงให้เห็นว่าค่าของพื้นที่ผิวสัมผัสจะมีค่าลดลง เมื่อมีปริมาณของสถานะที่เป็นรูไทล์เพิ่มมากขึ้นและมีการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

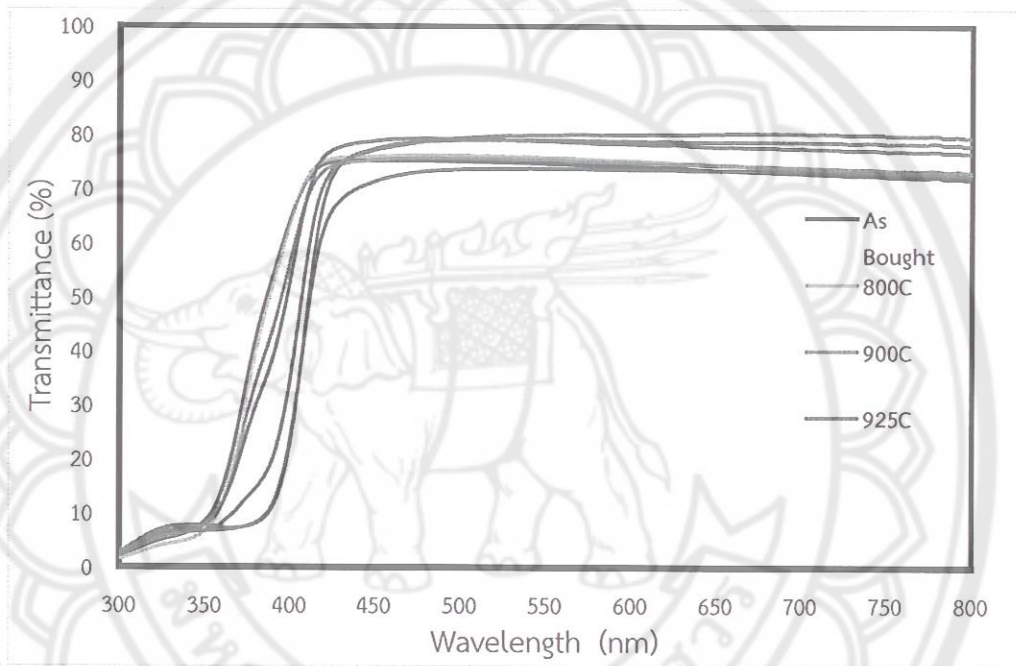
ตารางที่ 4 แสดงค่าปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสต่อปริมาณของรูไทล์ในตัวอย่าง

ปริมาณของรูไทล์ (เปอร์เซ็นต์)	พื้นที่ผิวสัมผัส (m ² /g)
4	9.73
50	3.93
100	2.95

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ปริมาณของพื้นที่ผิวสัมผัสนั้นลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญเมื่อปริมาณของสถานะที่เป็นรูไทล์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองนั้นสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่

บ่งชี้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสถานะเป็นรูโพลีนั้นจะมีปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสถานะเป็นแบบอนาทาส

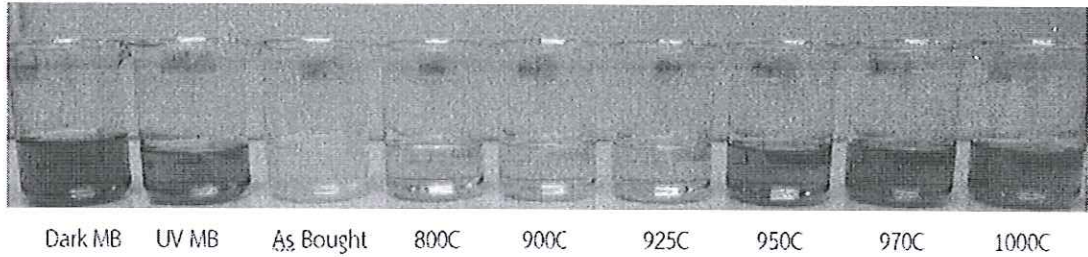
ความสามารถในดูดกลืนแสงในย่านความถี่ยูวีและย่านความถี่ที่ตามองเห็นได้ (300-800 นาโนเมตร) ถูกวัดโดยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ผลจากการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงแสดงให้เห็นตามรูปที่ 11 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวอย่างนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงแต่อย่างใด ถึงแม้ว่าผลของการศึกษาสถานะไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้วิธีวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นจะมีการเปลี่ยนสถานะจากอนาทาสเป็นรูโพลีให้เห็นอย่างชัดเจนก็ตาม



รูปที่ 11 แสดงกราฟการสะท้อนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

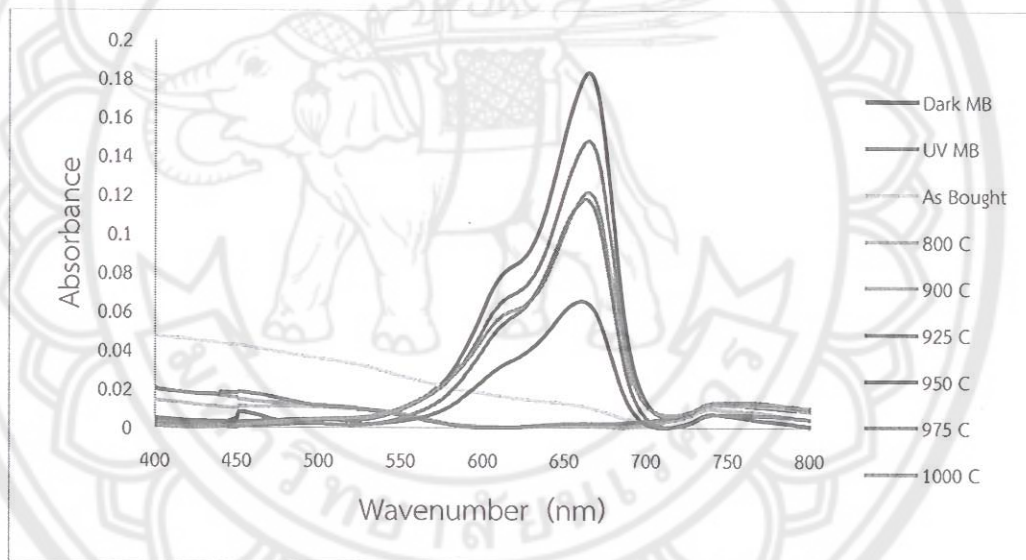
7.1.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

จากการทดสอบการสลายตัวของเมทิลีนบลู (Methyleneblue) โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ซึ่งจะใช้สารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ และนำอนุภาคของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ภายใต้เงื่อนไขใหม่ใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูในอัตราส่วน 0.1 กรัม ต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปฉายด้วยรังสียูวีที่มีความยาวคลื่นอยู่ที่ 378 นาโนเมตรเป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสีของน้ำสารละลายที่ได้นั้นมีสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยจะสังเกตเห็นว่าสีของน้ำสารละลายเมทิลีนบลูที่ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 925 องศาเซลเซียสนี้จะมีสีที่ใสกว่าน้ำสารละลายเมทิลีนบลูที่ใส่ไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยจะแสดงให้เห็นในรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงให้เห็นสีของสารละลายที่ผ่านการกรองหลัง 4 ชั่วโมง

เมื่อนำสารละลายเมทาสินบูลที่ผ่านการฉายด้วยรังสียูวีเป็นเวลา 4 ชั่วโมงแล้วไปตรวจสอบการสลายตัวของเมทาสินบูลด้วยวิธีการดูดกลืนแสงจะได้ผลการทดสอบดังนี้ ถ้าพิจารณาที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอุณหภูมิ 900 และ 925 องศาเซลเซียสมีค่าการดูดกลืนที่ต่ำมากๆ (อาจจะต่ำกว่าศูนย์) ซึ่งจะกล่าวว่าเป็นค่าการดูดกลืนที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับค่าการดูดกลืนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 13

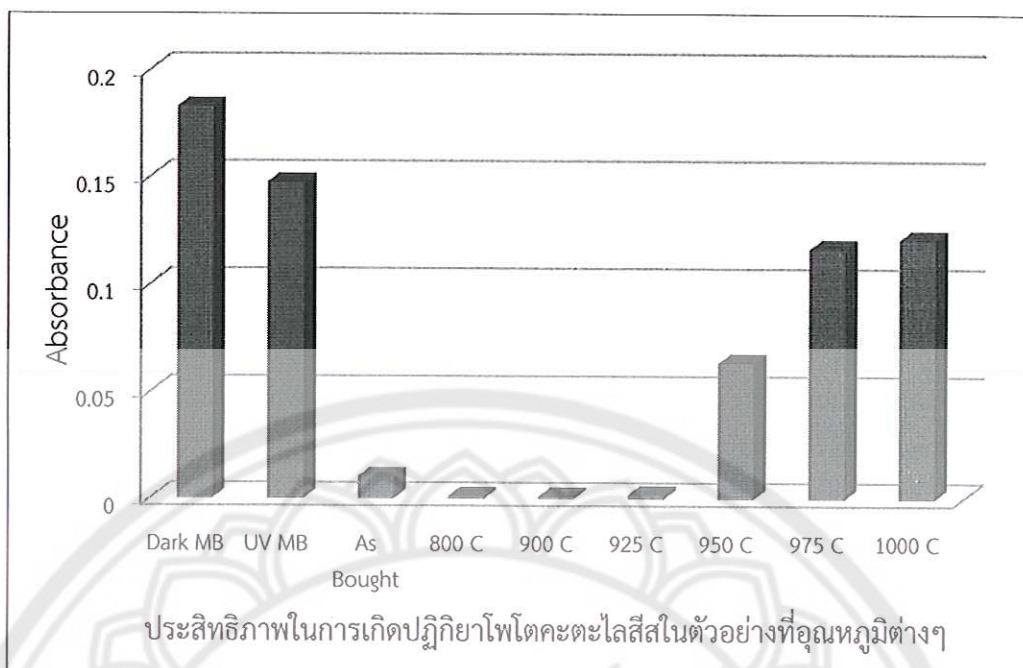


รูปที่ 13 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ผ่านการฉายรังสียูวีนาน 2 ชั่วโมง

จากการทดสอบการดูดกลืนแสงจะพบว่าสารละลายที่ผสมอนุภาคของไทเทเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 925 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพให้การดูดกลืนแสงได้ดี ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถในการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารละลายจึงได้ผลตามที่แสดงในรูปที่ 14



จ. ๗๗
๒๕๕
๗๙๕
๐๙๓๑๐
๒๕๕๗



รูปที่ 14 กราฟแสดงประสิทธิภาพในการสลายเมทาลิบูลด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

8. สรุปผลโครงการวิจัย

8.1 ผลการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสผสมระหว่างอนาทาสและรูไทล์

จากการทำการเผาตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณ 10 กรัม เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังนี้ 600, 650, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส ทั้ง 7 ตัวอย่างนั้นเมื่อนำไปทำการวัด XRD ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติแต่อย่างใด จึงต้องทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการทดลองโดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้น และเพิ่มระยะเวลาในการเผา ซึ่งเงื่อนไขในการเผาได้เปลี่ยนเป็นทำการเผาที่อุณหภูมิ 900, 925, 950, 975 และ 1000 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

8.2 ผลจากการศึกษาสมบัติพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์

เฟสของไทเทเนียมออกไซด์ได้ถูกศึกษาโดยใช้วิธีวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 925 องศาเซลเซียส เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากอนาทาสไปเป็นรูไทล์ ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างอนาทาสกับรูไทล์มีสัดส่วนของทั้งสองเฟสค่อนข้างเท่ากัน ที่อุณหภูมิ 975 องศาเซลเซียส เฟสอนาทาสเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นรูไทล์เกือบทั้งหมด และที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เกิดเฟสรูไทล์ 100%

จากการใช้วิธีการคำนวณแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET) คำนวณหาขนาดพื้นที่ผิวสัมผัส จากผลการศึกษาจะเห็นได้ว่า ค่าปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัส นั้นมีค่าลดลงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ปริมาณของพื้นที่ผิวสัมผัสนั้นลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญเมื่อเปอร์เซ็นต์ของรูไทล์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองนั้นสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่บ่งชี้ว่ารูไทล์นั้นมีปริมาณพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าอนาทาส

ความสามารถในการดูดกลืนแสงในย่านความถี่วิและย่านความถี่ที่ตามองเห็นได้ (300-800 นาโนเมตร) ถูกวัดโดยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าผลจากการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงแสดงให้เห็นตามรูปที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตัวอย่างนั้นไม่มีการ

เปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงแต่อย่างไร ถึงแม้ว่าผลของการศึกษาสถานะไทเทเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้วิธีวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นจะมีการเปลี่ยนสถานะจากอนาทาสเป็นรูไทล์ให้เห็นอย่างชัดเจนก็ตาม

8.1.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

จากการทดสอบการสลายตัวของเมทาลีนบูล (Methyleneblue) โดยใช้สารละลายเมทาลีนบูล มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ กับอนุภาคของไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายเมทาลีนบูล ในอัตราส่วน 0.1 กรัม ต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร แล้วนำไปฉายด้วยรังสียูวีที่มีความยาวคลื่นอยู่ที่ 378 นาโนเมตรเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสีของน้ำสารละลายเมทาลีนบูลที่ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 950 องศาเซลเซียสนั้นจะมีสีที่ใสกว่าน้ำสารละลายเมทาลีนบูลที่ใส่ไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งทั้งสามอุณหภูมินี้มีประสิทธิภาพให้การดูดกลืนแสงได้ดี เป็นผลจากการความสามารถในการทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารละลาย

9. ข้อเสนอแนะ

1. การเลือกใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ในการสังเคราะห์ มีผลต่อการทดลอง เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละเกรดมีคุณภาพที่ต่างกัน ผลที่ออกมาจึงต่างกัน
2. การเผาสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการใช้เตาเผาแบบกล่อง อุณหภูมิที่เราต้องการ กับอุณหภูมิกายในเตาอาจจะไม่เท่ากัน
3. ควรพัฒนาต่อยอดงานวิจัยเพื่อนำไปประยุกต์ใช้จริง

10. เอกสารอ้างอิง

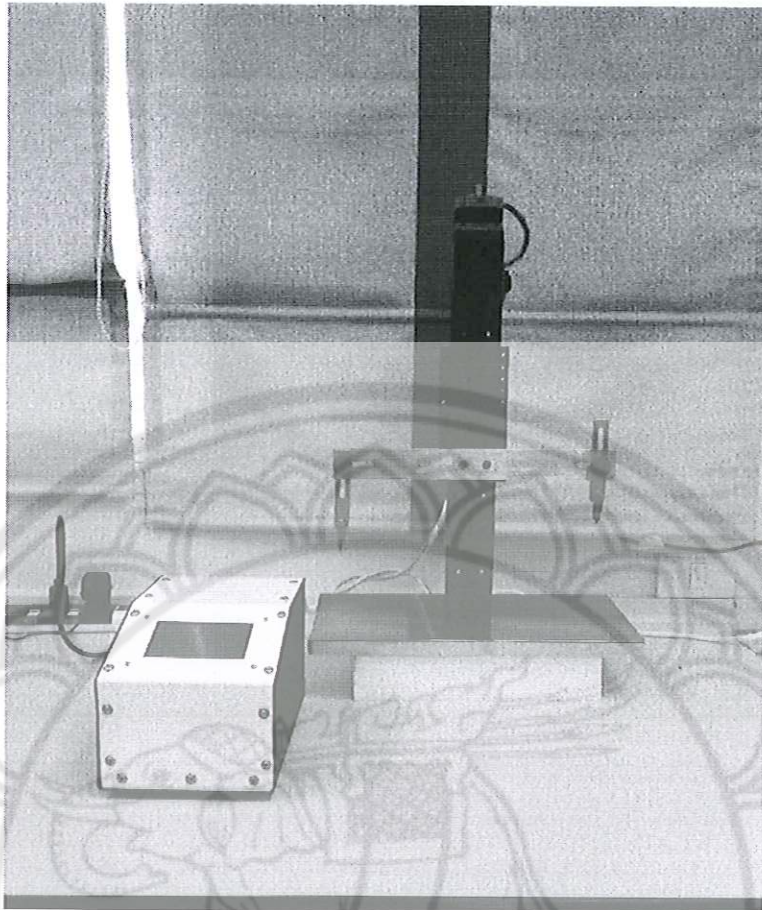
- [1] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 338-344.
- [2] K. Lv, K., Hu, J., Li, X., and Li, M. (2012). Cysteine modified anatase TiO₂ hollow microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A*. 356(1), 78-84.
- [3] Parkin, I.P., and Palgrave, R.G. (2005). Self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*. 15(17), 1689-1695.
- [4] Dholam, R., Patel, N., Adami, M., and Miotello, A. (2009). Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(13), 5337-5346.
- [5] Nakaruk, A., Ragazzon, D., and Sorrell, C.C. (2010). Anatase-rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 518(14), 3735-3742.
- [6] Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, 855-874.
- [7] Devi, L.G., Kottam, N., Kumar, S.G., and Raju, K.S.A. (2009). Mechanism of charge transfer in the transition metal ion doped TiO₂ with bicrystalline framework of

- anatase and rutile: photocatalytic and photoelectrocatalytic activity. **Catalysis Letters**. 131(3-4), 612-617.
- [8] Wang X. and Caruso, R.A. (2011). Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**. 21(1), 20-28.
- [9] Lee, C. S., Kim, J., Son, J. Y., Choi, W. and Kim, H. (2009). Photocatalytic functional coatings of TiO₂ thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied Catalysis B: Environment**, 91(3-4), 628-633.
- [10] Mane, R. S., Joo, O. S., Min, S. K., Lokhande, C. D. and Han, S.H. (2006). A simple and low temperature process for super-hydrophilic rutile TiO₂ thin films growth. **Applied Surface Science**, 253(2), 581-585.
- [11] Liu, H., Gong, S. P., Hu, Y. X., Liu, J. Q. and Zhou, D. X. (2009). Properties and mechanism study of SnO₂ nanocrystals for H₂S thick-film sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 140(1), 109-115.
- [12] Lin, S. S., Chen, S. C. and Hung, Y. H. (2009). TiO₂ nanoceramic films prepared ion beam assisted evaporation for optical application. **Ceramics International**, 35(4), 1581-1586.
- [13] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H. and Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, 125(1), 331-349.
- [14] Chaisan, W. (2006). Preparation and characterization of ceramics of nanocomposites in the PZT-BT and TiO₂-SiO₂ systems. Doctor of Philosophy thesis, Ph.D. (Materials Science), Chiang Mai University, Chiang Mai.
- [15] รูปของผงไทเทเนียมไดออกไซด์. ไม่ปรากฏปีที่พิมพ์. สืบค้นเมื่อ 16 มิถุนายน 2556, จาก <http://www.b2bthai.com>.
- [16] โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งตามรูปผลึก. ไม่ปรากฏปีที่พิมพ์. สืบค้นเมื่อ 16 มิถุนายน 2556, จาก <http://www.vcharkarn.com>.
- [17] Bessekhoud, Y., Robert, D. and Weber, J. V. (2003). Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: Optimization of the preparation conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 157(1), 47-53.
- [18] Li, Y., White, T. and Lim, S. H. (2003). Structure control and its influence on photoactivity and phase transformation of TiO₂ nano-particles. **Reviews on advanced materials science**, 5(3), 211-215.
- [19] Ruzycski, N., Herman, G. S., Boatner, L. A. and Diebold, U. (2003). Scanning tunneling microscopy study of the anatase (1 1 0) surface. **Surface Science**, 529(1-2), L239-L244.

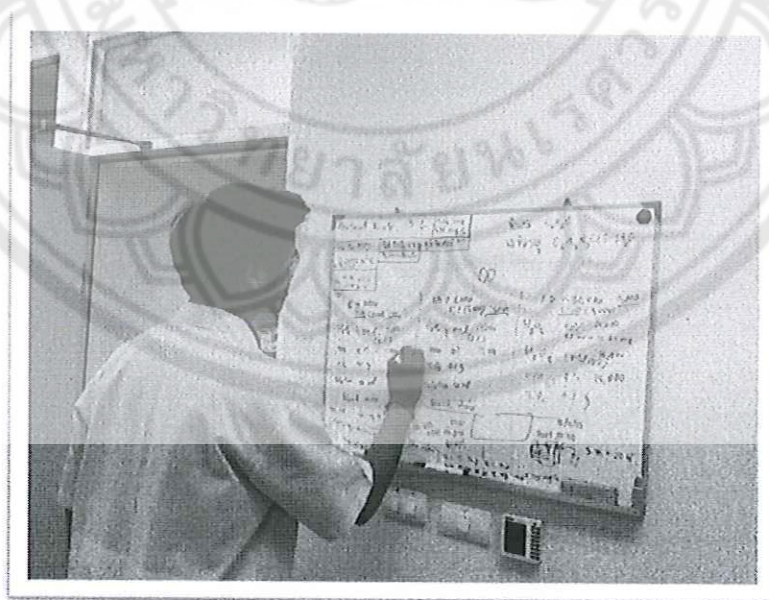
- [20] สิริชัย ภิบาลจอมมี. (2543). การจำกัดสีของน้ำเสียสีย้อมด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมออกไซด์. วิทยานิพนธ์ วศ.ม. (สิ่งแวดล้อม), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่.
- [21] Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress Solid State Chemistry*, 32(1), 42-90.
- [22] Sahijpal, S., Goswami, J. N. and Davis, A. M. (2000). K, Mg, Ti and Ca isotopic compositions and refractory trace element abundances in hibonites from CM and CV meteorites: Implications for early solar system processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(11), 1989-2005.
- [23] Herrmann, U., Schwille, P. O., Schmiedl, A., Fan, J. and Manoharan, M. (1999). Acute effects of calcium sodium citrate supplementation of a test meal on mineral homeostasis, oxalate, and calcium oxalate crystallization in the urine of healthy humans – Preliminary results in patients with idiopathic calcium urolithiasis. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 53(5-6), 264-273.
- [24] Yean, L. P. and Ahmad, Z. A. (2012). Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 642-651.
- [25] Galvez, J. B., Rodriguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S. and Leal, T. (2001). *Eliminacion de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogenea*. Buenos Aires: CYTED.
- [26] Han, H. N., Lee, J. K., Kim, H. J. and Jin, Y. S. (2002). A model for deformation temperature and phase transformation behavior of steels on run-out table in hot strip mill. *Journal of Materials Processing Technology*, 128(1), 216-225.
- [27] Chatterjee, D., Patnam, V. R., Sikdar, A., Joshi, P., Misra, R. and Rao, N. N. (2008). Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO₂ semiconductor photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 435-441.
- [28] Parent, Y., Blake, D., Magrini-Bair, K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E. and Prairie, M. (1996). Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, 56(5), 429-437.
- [29] Kwaguchi, H. (1994). Dependence of photocatalytic reaction rate on titanium dioxide concentration in aqueous suspensions. *Environmental Technology*, 15(2), 183-186.
- [30] Matthews, W. (1990). Purification of water with near-UV illumination suspension of titanium dioxide. *Water Research*, 24(5), 183-186.
- [31] Gupta, A. K. and Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995-4021.

- [32] Zhao, J. and Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. **Building and Environment**, 38(5), 645-654.
- [33] Guettai, N. A. and Amar, H. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension, Part-I: Parametric study. **Desalination**, 185(1), 427-437.
- [34] Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K. (2000). Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. **Electrochemistry Communications**, 2(3), 207-210.
- [35] Thomas, B. A. (2003). Corneille Radouco-Thomas, MD, 1916–2003. **Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry**, 27(7), 1065-1066.
- [36] Chen, X. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. **Chinese Journal of Catalysis**, 30(8), 839-851.
- [37] Ejlertsson, J., Karlsson, A., Lagerkvist, A., Hjertberg, T. and Svensson, B. H. (2003). Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste – A landfill simulation reactor study. **Advances in Environmental Research**, 7(4), 949-960.
- [38] ประโยชน์ของไททาเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโน. ไม่ปรากฏปีที่พิมพ์. สืบค้นเมื่อ 22 มิถุนายน 2556, จาก <http://www.air.in.th/TiO2.htm>.





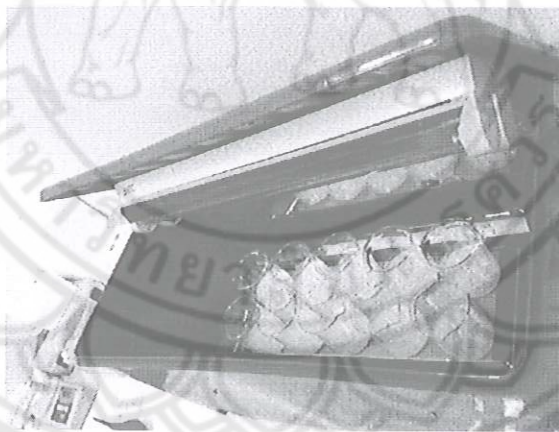
รูปที่ ก1 ชุดอุปกรณ์เคลือบฟิล์มบางแบบจุ่มเคลือบ (Dip Coating)



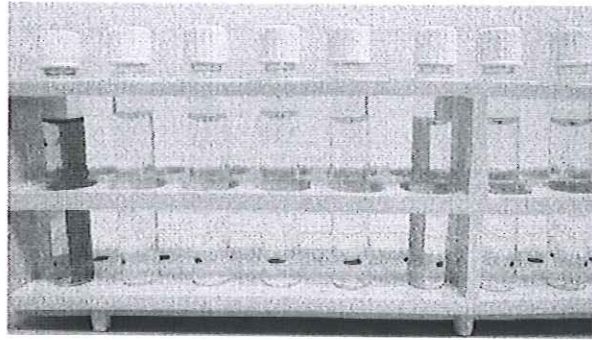
รูปที่ ก2 นิสิตผู้ช่วยวิจัยทำการคำนวณอัตราส่วนสารเคมีก่อนทำการทดลอง



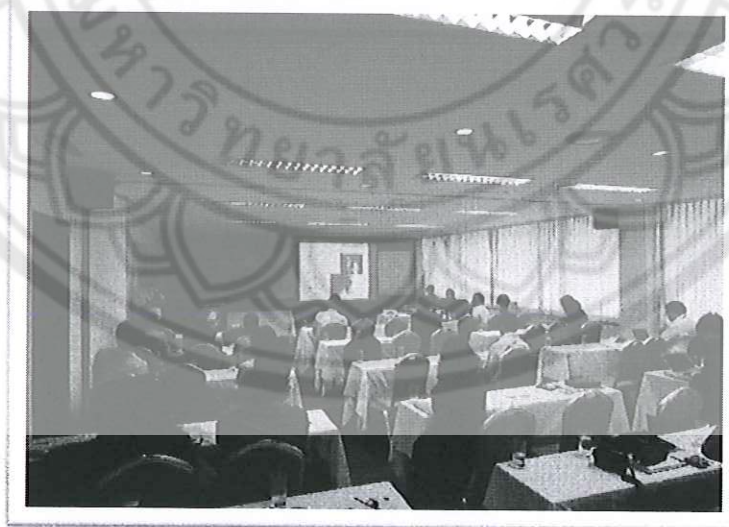
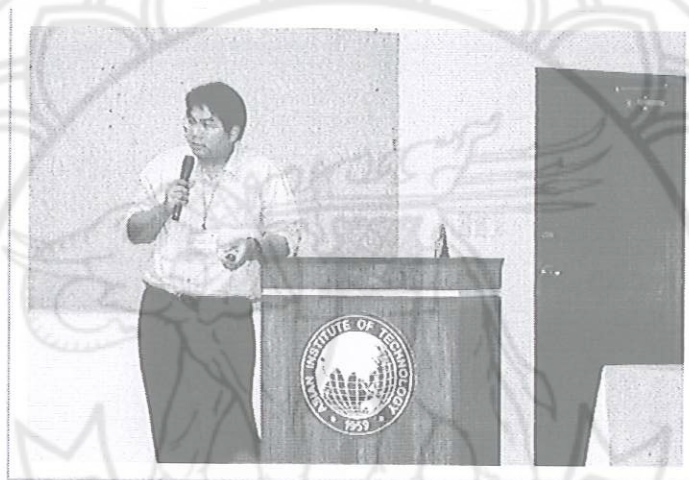
รูปที่ ก3 นิสิตผู้ช่วยวิจัยทำการวัดค่า COD ในน้ำ



รูปที่ ก4 ชุดทดลองปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแบบง่าย



รูปที่ ก5 ตัวอย่างน้ำสีหลังทำปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส



รูปที่ ก6-7 งานประชุมวิชาการ International Young Researchers' Workshop: River Basin Environment and Management
ที่ Asian Institute of Technology ระหว่าง 8-9 กุมภาพันธ์ 2557





งบประมาณรายได้มหาวิทยาลัย
แบบเสนอโครงการวิจัย ประกอบการเสนอขอรับทุนอุดหนุนการวิจัย
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม
 (ภาษาอังกฤษ) Development of mixed phase titanium dioxide thin film

ผู้รับผิดชอบ และคณะผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	ดร. อุปลักษณ์ นาครักษ์	สัดส่วนการทำวิจัย (%)	100
หน่วยงาน	ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยนเรศวร		
	โทรศัพท์ -	โทรสาร -	
	โทรศัพท์เคลื่อนที่ 087-362-0558	E-Mail : nakaruk@gmail.com	
บทบาทในโครงการ	หัวหน้าโครงการและผู้วิจัย		

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันไททาเนียมไดออกไซด์ (ไททาเนีย, TiO_2) นั้นเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างมากจากนักวิจัย เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง อาทิเช่น เซลล์แสงอาทิตย์ [1], การบำบัดน้ำเสียและอากาศ [2], วัสดุทำความสะอาดตนเอง [3] นอกจากนี้ TiO_2 ยังมีความเสถียรทางเคมีที่สูงมากอีกด้วย ในการประยุกต์การใช้งานข้างต้นนั้นสมบัติที่สำคัญของ TiO_2 ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพนั้นคือ 1) ปริมาณพื้นผิวสัมผัส (surface area) และ 2) การดูดกลืนแสง (light absorption) โดยปริมาณพื้นผิวสัมผัสนั้นจะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณพื้นผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก (photocatalytic activity) ได้ ส่วนการดูดกลืนแสงนั้นโดยทั่วไป TiO_2 จะดูดกลืนแสงได้เฉพาะในย่านยูวี (มีความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร) ทำให้ไม่สามารถดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ (visible light: มีความยาวคลื่นระหว่าง 400–800 นาโนเมตร) ซึ่งส่งผลให้ TiO_2 มีระดับขอบพลังงาน (Energy band gap) ที่มีค่าสูงทำให้ประสิทธิภาพของ TiO_2 นั้นมีค่าไม่มากนัก

แนวคิดในการเพิ่มประสิทธิภาพของ TiO_2 นั้นมีสองแนวทางหลักคือ 1) การเจือด้วยธาตุต่างๆ และ 2) การใช้สถานะแบบผสม (mixed phase) ระหว่างสองสถานะหลักของ TiO_2 ซึ่งประกอบด้วย อนาธาต (anatase) และ รูไทล์ (rutile) ซึ่งทั้งสองแนวทางนั้นมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันออกไป โดยแนวทางที่เลือกใช้ในโครงการวิจัยนี้คือแนวทางการใช้สถานะแบบผสม

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) พัฒนาระบบเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีจุ่มเคลือบ (Dip-Coating)
- 2) เคลือบฟิล์มบางที่มีสถานะแบบผสมลงบนกระจก
- 3) ควบคุมสัดส่วนของสถานะของฟิล์มบาง
- 4) ศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง

- 5) เพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก
- 6) ผลิตบันทึกที่มีความรู้ความเข้าใจในเคลือบฟิล์มบาง
- 7) ผลิตบันทึกที่มีความรู้ความเข้าใจสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

การดำเนินการวิจัยจะแบ่งออกเป็นสามส่วนด้วยกัน ประกอบด้วย 1) การสังเคราะห์ฟิล์มบาง, 2) การศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง และ 3) การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก

1) การสังเคราะห์ฟิล์มบาง TiO_2

- 1.1 สารละลายไททาเนียมจะถูกเตรียมจากไททาเนียมออกไซด์ในตัวทำละลายแอลกอฮอล์
- 1.2 ฟิล์มบางจะถูกเคลือบลงบนกระจกควอทซ์โดยวิธีการจุ่มเคลือบ (dip coating) หรือ การปั่นเคลือบ (spin coating)
- 1.3 ฟิล์มบางที่ผ่านการเคลือบแล้วจะผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้สัดส่วนของ anatase-rutile ที่แตกต่างกัน

แตกต่างกัน

2) การศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง

- 2.1 สัดส่วนระหว่าง anatase-rutile จะถูกวัดด้วย X-ray diffraction หรือ Raman microspectroscopy
- 2.2 ความหนาของฟิล์มบางจะถูกวัดด้วย focussed ion beam milling (FIB)
- 2.3 ปริมาณพื้นผิวของฟิล์มบางจะถูกวัดด้วย atomic force microscopy (AFM)
- 2.4 สมบัติทางแสงของฟิล์มบางจะถูกศึกษาด้วย UV-VIS spectrophotometry (UV-VIS)

3) การทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติก

- 3.1 เทคนิคการสลายตัวของเมททาลินบลู (methylene blue) ภายใต้แสงยูวี

ระยะเวลาทำการวิจัย และแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

กิจกรรม	เดือนที่												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	←→												
2. จัดซื้อและติดตั้งระบบเคลือบฟิล์มบาง		←→											
3. เคลือบฟิล์มบาง			←→										
4. ศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง				←→									
5. ทบทวนผลงาน และนำเสนอผลงาน								←→					
6. จัดทำรายงานสรุปโครงการ										←→			

งบประมาณของโครงการวิจัย

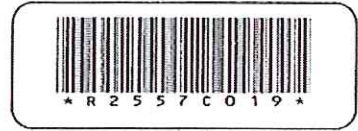
รายละเอียดค่าใช้จ่าย	งบประมาณ (บาท)
1. หมวดค่าตอบแทน	
1.1 ค่าตอบแทนผู้ช่วยวิจัย	18,000
2. หมวดค่าใช้สอย	
2.1 ค่าใช้บริการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางสถานะ	25,000
2.2 ค่าใช้บริการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ	25,000
2.3 ค่าใช้บริการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางแสง	5,000
2.4 ค่าใช้บริการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางเคมี	25,000
3. หมวดค่าวัสดุ	
3.1 หลอดไฟหลอดรั่วไอโอเลต	1,500
3.2 ชุดควบคุมหลอดไฟหลอดรั่วไอโอเลต	1,000
3.3 กล้องทีบแสง	500
3.4 อุปกรณ์เครื่องแก้ว	5,000
3.5 ไททาเนียมไอโซโทพอกไซด์	12,000
3.6 เมทานอล	5,000
3.7 เมทาลีนบูล	2,000
3.8 แผ่นกระจกควอทซ์	26,000
3.9 แผ่นกระจกซิลไฟล์	26,000
3.10 แผ่นกระจกสไลด์	1,000
3.11 ค่าวัสดุอื่นๆ	2,000
รวม	180,000

หมายเหตุ ทุกรายการสามารถกู้ยืมได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ (ระบุ ผู้ใช้ประโยชน์ หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์)

1. ได้ชุดเคลือบฟิล์มบางซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับฟิล์มบางชนิดอื่นๆ และให้นักศึกษาได้ศึกษากระบวนการเคลือบฟิล์มบาง
2. ฟิล์มบาง TiO_2 สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างหลากหลาย ทั้งเซลล์แสงอาทิตย์, กระจกทำความสะอาดตัวเอง และด้านสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น การบำบัดน้ำเสีย





สัญญารับทุนอุดหนุนการวิจัย
จากงบประมาณรายได้ มหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

โครงการ : การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม

สัญญานี้ทำขึ้น ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร ตั้งอยู่ที่ 99 หมู่ 9 ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก เมื่อวันที่ 1 ตุลาคม 2556 ระหว่างมหาวิทยาลัยนเรศวร โดย นายภูพงษ์ พงษ์เจริญ ผู้มีอำนาจลงนามผูกพันในนามมหาวิทยาลัย ตามคำสั่ง มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ 37/2555 เรื่อง มอบอำนาจให้รองอธิการบดีปฏิบัติราชการแทนอธิการบดี ลงวันที่ 20 มกราคม 2556 ซึ่งต่อไปในสัญญานี้เรียกว่า "ผู้ให้ทุน" ฝ่ายหนึ่ง กับ นายอุปลักษณ์ นาครักษ์ ซึ่งต่อไปในสัญญานี้เรียกว่า "ผู้รับทุน" อีกฝ่ายหนึ่ง ทั้งสองฝ่ายตกลงกันมีข้อความดังต่อไปนี้

การให้และรับทุน

ข้อ 1 ผู้ให้ทุนตกลงให้ทุนอุดหนุนวิจัยแก่ผู้รับทุนเพื่อการวิจัย เรื่อง การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม ซึ่งต่อไป ในสัญญานี้จะเรียกว่า "โครงการวิจัย" หรือ "โครงการ" ตามเอกสารแนบหมายเลข 3 ในวงเงิน 180,000.00 บาท (หนึ่งแสนแปดหมื่นบาทถ้วน) โดยมีระยะเวลาดำเนินการของโครงการวิจัย ไม่เกิน 12 เดือน นับตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2556 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2557

ข้อ 2 ผู้ให้ทุนจะจ่ายเงินตามสัญญา ให้กับผู้รับทุนเป็นงวดๆ ตามกำหนดเวลา และเงื่อนไขตามเอกสารแนบหมายเลข 1 และตามระเบียบต่างๆ ของผู้ให้ทุน

ผู้รับทุนจะต้องใช้เงินทุนที่ได้รับตามสัญญา เพื่อดำเนินการให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของโครงการตามสัญญานี้ เท่านั้น และจะต้องใช้อย่างประหยัด และเหมาะสม ตามระเบียบการเงินฯ ของผู้ให้ทุน ตลอดจนจัดเตรียมหลักฐานการรับเงิน และการจ่ายเงินให้ถูกต้องครบถ้วน เพื่อให้ผู้ให้ทุนตรวจสอบได้ และในกรณีที่เกิดปัญหาซึ่งต้องพิจารณาว่าการใช้เงินเพื่อดำเนินการของผู้รับทุนเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของโครงการหรือไม่ ทั้งสองฝ่ายตกลงให้ผู้ให้ทุนเป็นผู้วินิจฉัยชี้ขาด

ผู้ให้ทุนจะไม่หักเงินทุนอุดหนุนโครงการนี้ เป็นค่าใช้จ่ายทางอ้อมใดๆ (Indirect or overhead cost) ทั้งสิ้น หากมีรายได้ หรือผลประโยชน์ใดๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินการวิจัย ผู้รับทุนจะต้องรายงานให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นหนังสือโดยเร็ว ตลอดจนบันทึกรายรับดังกล่าวในรายงานการเงินที่เสนอต่อผู้ให้ทุน

หากมีเงินเหลือเมื่อสิ้นสุดโครงการแล้ว ผู้รับทุนจะต้องคืนเงินที่เหลือพร้อมดอกเบี้ยที่เกิดขึ้นให้แก่ผู้ให้ทุน ภายใน 60 (หกสิบ) วัน นอกจากจะมีหลักฐานเป็นหนังสือว่าได้มีการตกลงกันเป็นอย่างอื่น

ข้อ 3 การเบิกจ่ายเงินของผู้รับทุน

3.1 งวดแรก จำนวนร้อยละ 40 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมสัญญาซึ่งผ่านความเห็นชอบจากคณะกรรมการวิจัยคณะ ไปยังกองบริหารการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง

3.2 งวดที่สอง จำนวนร้อยละ 40 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมกับส่งรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1 และรายงานค่าใช้จ่ายเงินในงวดแรก ซึ่งผ่านความเห็นชอบจากคณะกรรมการวิจัยคณะ ไปยังกองบริหารการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง

3.3 งวดที่สาม จำนวนร้อยละ 20 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมกับส่งรายงานผลการดำเนินงานฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ที่ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการที่มีมาตรฐานตามเกณฑ์ สมศ. หรือ สกว. หรือการประชุมทางวิชาการที่มีการประเมินบทความวิจัยโดยผู้ทรงคุณวุฒิ เพื่อตีพิมพ์ใน Proceedings หรือรายงานการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในรูปแบบอื่นๆ ที่เหมาะสม และรายงานค่าใช้จ่ายเงินทั้งหมดของโครงการไปยังกองบริหารการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

โครงการที่ไม่สามารถนำส่งรายงานผลการดำเนินงานฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ที่ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ ในวารสารวิชาการที่มีมาตรฐานตามเกณฑ์ สมศ. หรือ สกว. หรือการประชุมทางวิชาการที่มีการประเมินบทความวิจัยโดยผู้ทรงคุณวุฒิ เพื่อตีพิมพ์ใน Proceedings หรือรายงานการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในรูปแบบอื่นๆ ที่เหมาะสมได้ จะไม่รับการพิจารณาการเบิกจ่ายเงินในงวดที่ 3 จนกว่าสามารถดำเนินการในส่วนดังกล่าวให้แล้วเสร็จ หลังจากจากสิ้นสุดระยะเวลาดำเนินโครงการ

เอกสารหรือหลักฐานแนวทางการเงินต่างๆ ให้ผู้รับทุนเป็นผู้รับผิดชอบในการเก็บหลักฐานดังกล่าว และพร้อมสำหรับการเรียกตรวจสอบหากมีการร้องขอ

การดำเนินงาน

ข้อ 4 ผู้รับทุนจะต้องทำงานวิจัยตามโครงการนี้ด้วยความวิริยะอุตสาหะ และรับรองว่าจะไม่นำงานตามโครงการวิจัยบางส่วน หรือทั้งหมดไปให้ผู้อื่นรับช่วง เว้นแต่จะได้รับความยินยอมจากผู้ให้ทุนเป็นลายลักษณ์อักษรก่อน

ข้อ 5 ผู้รับทุนต้องดำเนินงานตามโครงการในทันที นับแต่วันลงนามในสัญญา ถ้าหากผู้รับทุนมิได้เริ่มดำเนินการภายใน 30 (สามสิบ) วัน นับจากวันดังกล่าว ผู้ให้ทุนมีสิทธิบอกเลิกสัญญา

ผู้รับทุนต้องดำเนินงานตามวิธีการที่เสนอไว้ตามเอกสารหมายเลข 2 และเอกสารหมายเลข 3 ให้ครบถ้วนสมบูรณ์ หากเกิดอุปสรรคไม่สามารถดำเนินการวิจัยได้ หรือมีความจำเป็นจะต้องแก้ไขเปลี่ยนแปลงแผนงานหรือวิธีการใดๆ ผู้รับทุนจะต้องแจ้งให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นหนังสือภายในกำหนด 30 (สามสิบ) วัน ทั้งนี้ผู้ให้ทุนมีสิทธิที่จะยุติการสนับสนุนทุนวิจัย หรือให้ความเห็นชอบกับการแก้ไขเปลี่ยนแปลงโครงการได้ตามความเหมาะสม

กรณีไม่สามารถทำการวิจัยตามโครงการให้แล้วเสร็จได้ภายในกำหนดเวลาตามข้อ 1 ผู้รับทุนต้องแจ้งเหตุผลให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นลายลักษณ์อักษร และขออนุมัติขยายเวลาก่อนวันสิ้นสุดสัญญาไม่น้อยกว่า 15 (สิบห้า) วัน ทั้งนี้ ผู้ให้ทุนทรงไว้ซึ่งสิทธิที่จะพิจารณาอนุมัติให้ขยายเวลาหรือไม่ก็ได้ โครงการที่ได้รับอนุมัติให้ขยายเวลาได้จะถือเอาวันสุดท้ายของการขยายเวลาเป็นวันกำหนดส่งผลงาน หากพ้นกำหนดวันส่งผลงานนั้นให้ถือว่าผู้รับทุนส่งผลงานล่าช้า

ข้อ 6 ผู้รับทุนต้องรับผิดชอบการดำเนินการวิจัย โดยคำนึงถึงความปลอดภัยของผู้เกี่ยวข้อง ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง และสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ให้เป็นไปตามจริยธรรมการวิจัย

ข้อ 7 ผู้รับทุนต้องอำนวยความสะดวกให้ผู้ให้ทุน หรือผู้ที่ได้รับมอบหมายเข้าไปในสถานที่ทำการของผู้รับทุน หรือสถานที่ที่ทำการวิจัย เพื่อประโยชน์ในการติดตาม และประเมินผลการวิจัยตามโครงการได้

ผลงาน

ข้อ 8 ผู้ให้ทุน ผู้รับทุน ตกกลงร่วมกันที่จะให้มีการประเมินคุณภาพผลงานวิจัยตาม วิธีการที่ผู้ให้ทุนกำหนดทั้งระหว่างดำเนินงานตามโครงการ และ/หรือ เมื่องานวิจัยเสร็จสิ้น และผู้รับทุนต้องปรับปรุงแก้ไขผลงานวิจัยตามผู้ให้ทุนร้องขอ

ในการประเมินผลงานเพื่อการอนุมัติค่าใช้จ่ายในงวดที่ 3 ผู้วิจัยยินดีให้ผู้ให้ทุนประเมินผลงานตามที่ระบุไว้ในรายงานสรุปการเงิน

ข้อ 9 ผู้รับทุนต้องนำส่งผลงาน ซึ่งมีรูปแบบและเนื้อหาตามที่ผู้ให้ทุนกำหนดโดยนำเสนอผู้ให้ทุนหรือผู้ให้ทุนมอบหมายภายใน 60 วัน นับตั้งแต่วันสิ้นสุดโครงการ

กรณีที่ผู้รับทุนไม่สามารถนำส่งรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์/เผยแพร่ หรือรายงานการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่างๆ ที่เหมาะสมภายใน 180 วัน ภายหลังจากสิ้นสุดระยะเวลาดำเนินโครงการ ผู้รับทุนยินยอมให้ผู้ให้ทุนระงับค่าใช้จ่ายในงวดที่ 3 ที่ยังคงค้างอยู่ตามที่ระบุไว้ในสัญญา และมีสิทธิบอกยกเลิกสัญญาได้

สิทธิและการยกเลิกสัญญา

ข้อ 10 สิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาใดๆ ที่เกิดขึ้นจากโครงการวิจัยตามสัญญานี้เป็นสิทธิของผู้ให้ทุน โดยให้ผู้ให้ทุนเป็นผู้ทำนิติกรรมใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับผลประโยชน์ในผลงานวิจัยแต่ผู้เดียว

หากผู้รับทุนต้องการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ใดๆ จะต้องทำความเข้าใจเป็นลายลักษณ์อักษรกับผู้ให้ทุนก่อน

ข้อ 11 ผู้รับทุน จะต้องรับผิดชอบ และชดใช้ค่าเสียหายใดๆ อันเกิดขึ้นจากการละเมิดบทบัญญัติแห่งกฎหมาย หรือละเมิดสิทธิใดๆ ในสิทธิบัตร หรือลิขสิทธิ์ของบุคคลที่สาม ซึ่งผู้รับทุน และผู้ที่รับมอบหมายนำมาใช้ในการปฏิบัติงานตามสัญญานี้

ข้อ 12 อุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ใดๆ ที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อโดยเงินทุนตามสัญญานี้ ให้ตกเป็นของผู้ให้ทุน

การใช้อุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อดังกล่าว ผู้รับทุนจะต้องใช้ และบำรุงรักษาอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยดังกล่าวให้อยู่ในสภาพที่ใช้การได้ดีเสมอ และผู้รับทุนยินยอมให้ผู้ให้ทุน หรือผู้ที่ได้รับมอบหมายเข้าตรวจอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ได้ตลอดเวลา ผู้รับทุนจะต้องจัดทำบัญชีแสดงรายการอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยมอบให้ผู้ให้ทุน พร้อมกับรายงานการวิจัยที่เสร็จสมบูรณ์แล้ว หรือเมื่อสัญญาสิ้นสุดลง

กรณีอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยเสียหาย โดยเหตุที่ผู้รับทุนต้องรับผิดชอบ ผู้รับทุนต้องจัดการซ่อมแซมให้อยู่ในสภาพใช้งานได้ดีดังเดิมด้วยค่าใช้จ่ายของตนเอง แต่หากเพิกเฉยไม่จัดการซ่อมแซมอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ดังกล่าว ผู้ให้ทุนมีสิทธิซ่อมแซมเอง และเรียกให้ผู้รับทุนชดใช้ค่าใช้จ่ายตามจำนวนที่ผู้ให้ทุนออกค่าใช้จ่ายไป

เมื่อเสร็จสิ้นการวิจัยตามสัญญานี้แล้ว ผู้รับทุนจะต้องส่งอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ที่เหลือจากการวิจัยให้แก่ผู้ให้ทุน เจ้าของอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ทันที

ข้อ 13 กรณีผู้รับทุนมีได้รายงานความก้าวหน้า ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ และรายงานฉบับสมบูรณ์ ตามเงื่อนไขของมหาวิทยาลัยให้ถือว่าผู้รับทุนผิดเงื่อนไข ผู้รับทุนยินยอมให้หักเงินเดือนที่ผู้รับทุนจะได้รับ และยินยอมให้ผู้ให้ทุนดำเนินการทางวินัยตามสมควรแก่กรณี

ข้อ 14 การระงับงานชั่วคราวและการบอกเลิกสัญญา

14.1 ผู้ให้ทุนมีสิทธิระงับงานทั้งหมด หรือบางส่วน หรือบอกเลิกสัญญานี้ได้ ถ้าผู้ให้ทุนเห็นว่าผู้รับทุนมิได้ปฏิบัติงานด้วยความชำนาญ หรือด้วยความเอาใจใส่ในวิชาชีพเท่าที่พึงคาดหวังได้จากบุคคลในระดับเดียวกัน หรือมิได้ปฏิบัติตามหนังสือสัญญาข้อใดข้อหนึ่ง หรือเมื่อ ผู้ให้ทุนเห็นว่าควรยุติโครงการวิจัยตามสัญญา ในกรณีเช่นนี้ ผู้ให้ทุนต้องมีลายลักษณ์อักษรแจ้งให้ผู้รับทุนทราบล่วงหน้าอย่างน้อย 60 (หกสิบ) วัน

14.2 กรณีที่ผู้รับทุนเห็นว่าผู้ให้ทุนมิได้ปฏิบัติตามสัญญานี้ ในกรณีเช่นนี้ผู้รับทุนจะต้องมีลายลักษณ์อักษรถึงผู้ให้ทุน ระบุรายละเอียดถึงสาเหตุ และเหตุผล ถ้าผู้ให้ทุนมิได้ดำเนินการแก้ไขให้ถูกต้องตามสัญญาภายในระยะเวลา 30 (สามสิบ) วัน นับแต่วันที่ได้รับหนังสือบอกกล่าวนั้น ผู้รับทุนมีสิทธิบอกเลิกสัญญาได้

14.3 เมื่อมีการบอกเลิกสัญญาตามข้อ 14.1 หรือ 14.2 ผู้ให้ทุนจะจ่ายเงินให้แก่ผู้รับทุน ตามสัดส่วนที่เป็นธรรม และเหมาะสมเฉพาะตามที่กำหนด และผู้รับทุนจะต้องคืนเงินที่เหลือ ณ วันสัญญาสิ้นสุดลง พร้อมทั้งส่งมอบเครื่องมือเครื่องใช้ และวัสดุอุปกรณ์ที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อด้วยทุนทรัพย์ของผู้ให้ทุนให้แก่ผู้ให้ทุนทั้งหมดภายใน 30 (สามสิบ) วัน หลังจากวันบอกเลิกสัญญา

14.4 ในกรณีที่มิเหตุสุดวิสัยหรือเหตุใดๆ อันเนื่องมาจากความผิด หรือความบกพร่องของผู้ให้ทุน หรือพฤติกรรมอันหนึ่งอันใดที่คู่สัญญาไม่ต้องรับผิดชอบตามกฎหมาย ทำให้ผู้รับทุนไม่สามารถทำการวิจัยให้แล้วเสร็จภายในกำหนดเวลาแห่งสัญญานี้ ผู้ให้ทุนมีสิทธิระงับงานตามโครงการชั่วคราว และผู้รับทุนมีสิทธิได้รับการขยายเวลาตามสัญญาข้อ 5 วรรคสาม โดยให้อยู่ในดุลพินิจของผู้ให้ทุนที่จะพิจารณาตามที่เห็นสมควร

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

ข้อ 15 ผู้รับทุนรับรองว่าไม่เคยรับทุนอุดหนุนการวิจัยเรื่องเดียวกันนี้จากแหล่งอื่นอยู่ก่อน และรับรองว่าจะไม่นำโครงการวิจัยที่ได้รับทุนนี้ไปขอทุนจากแหล่งอื่นๆ เพิ่มเติม โดยไม่ได้รับความเห็นชอบจากผู้ให้ทุน

ข้อ 16 เอกสารแนบท้ายสัญญาให้ถือเป็นส่วนหนึ่งของสัญญานี้ ในกรณีที่ข้อความในเอกสารแนบท้ายสัญญาขัดแย้งกับข้อความในสัญญานี้ ให้ถือตามข้อความในสัญญา และในกรณีที่เอกสารแนบท้ายสัญญานี้ขัดหรือแย้งกันเอง หรือมีได้กล่าวไว้ ให้ถือปฏิบัติตามคำวินิจฉัยของผู้ให้ทุน

ข้อ 17 หากมีคำภาชีอากร ค่าใช้จ่ายอื่นที่เกิดขึ้นจากการได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยตามโครงการแห่งสัญญานี้ ให้เป็นความรับผิดชอบของผู้รับทุนเอง และไม่ถือว่าเป็นค่าใช้จ่ายที่อยู่ในข่ายได้รับการสนับสนุนเงินอุดหนุนภายใต้สัญญานี้

ข้อ 18 ระยะเวลาดำเนินโครงการวิจัย นับตามปีงบประมาณแผ่นดิน ระยะเวลาตั้งแต่ 1 ตุลาคมของปีหนึ่ง ถึงวันที่ 30 กันยายนของปีถัดไป กรณีมีการจัดสรรทุนวิจัยเป็นไตรมาส วันที่เริ่มต้นทำสัญญานับตั้งแต่วันที่ได้รับการอนุมัติทุนวิจัย พร้อมทำแผนแจกแจงรายละเอียดการเบิกจ่ายเงินงวดโดยระบุว่าปีงบประมาณนี้เบิกงวดใดบ้าง และงวดที่เหลือผูกผูกพันไปตั้งใหม่ในปีงบประมาณถัดไป กรณีโครงการวิจัยไม่แล้วเสร็จภายในระยะเวลาที่กำหนด ผู้ให้ทุนอาจพิจารณาให้เบิกจ่ายข้ามปีงบประมาณได้ โดยผู้รับทุนต้องแสดงเหตุผลประกอบการพิจารณา

ข้อ 19 มาตรการควบคุมการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยที่ไม่แล้วเสร็จภายในระยะเวลาที่กำหนดไม่เกิน 2 ปี ตามสัญญาฉบับนี้

มาตรการที่ 1 ให้คนบดสอบสวนหาข้อเท็จจริงเพื่อพิจารณาเห็นควรอนุมัติปิดโครงการได้

มาตรการที่ 2 หากเหตุผลตามมาตรการที่ 1 ไม่เพียงพอให้ตั้งคณะกรรมการสอบสวนตามวินัย พร้อมกำหนดบทลงโทษตามที่ระบุไว้ในสัญญา

มาตรการที่ 3 ให้กองบริหารการวิจัย จัดทำบัญชีรายชื่อนักวิจัย (Blacklist) ที่ดำเนินโครงการวิจัยไม่แล้วเสร็จสืบเนื่องจากมาตรการที่ 2 โดยไม่สามารถขอรับทุนอุดหนุนการวิจัยของมหาวิทยาลัยได้อีกภายในระยะเวลา 2 ปี นับตั้งแต่ปีที่ผลสอบสวนสิ้นสุด (กรณีนักวิจัย ที่ถูกขึ้นบัญชีรายชื่อ (Blacklist) มีความประสงค์จะขอรับทุนอุดหนุนการวิจัยทั้งงบประมาณรายได้ และงบประมาณแผ่นดิน จะถูกจัดลำดับความสำคัญไว้ท้ายสุด)

สัญญานี้ทำขึ้น 3 ฉบับ มีข้อความถูกต้องตรงกัน คู่สัญญาทุกฝ่ายได้อ่านและเข้าใจข้อความโดยตลอดแล้ว จึงได้ลงลายมือชื่อไว้เป็นสำคัญต่อหน้าพยาน และต่างเก็บไว้ฝ่ายละฉบับ

ลงชื่อ ผู้ให้ทุน
(นายภูพงษ์ พงษ์เจริญ)
รองอธิการบดีฝ่ายวิจัย

ลงชื่อ ผู้รับทุน
(นายอุปถัมภ์ นาครักษ์)
หัวหน้าโครงการวิจัย

ลงชื่อ พยานที่ 1
(นางสรินทรทิพย์ แทนธานี)
คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

ลงชื่อ พยานที่ 2
(นางสาวสิริกิต्त ชูแก้ว)
ผู้อำนวยการกองบริหารการวิจัย

ลงชื่อ พยานที่ 3
(นางสาวลัดดาวัลย์ ชูสาย)
ผู้อำนวยการกองกฎหมาย

สัญญาเลขที่ R2557C019

โครงการ การพัฒนาฟิล์มบางโททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม
ตัวชี้วัดเพื่อการประเมินผลสำเร็จของโครงการ

ประเภท	ประเภทของผลงาน	จำนวน
การตีพิมพ์ และเผยแพร่	1. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor	1 เรื่อง
	2. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor)	0 เรื่อง
	3. ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ	0 เรื่อง
	4. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ที่มีการตีพิมพ์บน Proceedings	1 เรื่อง
	5. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ ที่มีการตีพิมพ์บน Proceedings	0 เรื่อง
	6. บทความวิชาการ ตำรา หนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ	0 เรื่อง
การใช้ประโยชน์	7. ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมายและได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	0 ฉบับ
	8. ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือนำไปใช้เชิงพาณิชย์และได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	1 ฉบับ
การจดทะเบียน ทรัพย์สินทางปัญญา	9. สิทธิบัตร	0 ผลงาน
	10. อนุสิทธิบัตร	0 ผลงาน

ข้าพเจ้ายินดีให้ผู้ให้ทุนประเมินผลการดำเนินโครงการตามตัวชี้วัดที่กำหนดไว้ข้างต้นนี้

ลงนาม

(นายอุปถัมภ์ นาครักษ์)
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน





	highlands of Viet Nam	Nam National University, Ho Chi Minh City
11:00-11:20	P4: Research on water regime space division of the main rivers in Ho Chi Minh area by mathematical model	Tran Thi Kim, Institute of Meteorology Hydrology Oceanography and Environment, Viet Nam
11:20-11:40	P5: Resource and Environmental Carrying Capacity Assessment of Inner Mongolia	Tian Yanan; Beijing Normal University, China
11:40-12:00	P6: Assessment of Water Footprint of Major Biofuel Crops in Thailand	Russel Mohammad Fazlul Haque, Asian Institute of Technology, Thailand
Lunch Break (12:00-13:00)		

TECHNICAL SESSION: Hydrological Modeling and Applications

Chairs: Dr. Hiroshi Ishidaira and Dr. Jun Magome (University of Yamanashi)

13:00-13:25	Plenary speaker	Dr. Anthony Kiem, University of New Castle, Australia
13:25-13:45	P1: Evaluating measures of catchment similarity index for use in the physical similarity-based regionalization approach	Sokchhay Heng; University of Yamanashi, Japan
13:45-14:05	P2: Estimation of Discharge of Langtang River Basin, Rasuwa District, Central Nepal Positive Degree Day Model	Ahuti Shrestha; Kathmandu University, Nepal
14:05-14:25	P3: Application of Sacramento Rainfall Runoff Model for Gin-River Basin, Sri Lanka	Dinusha Prabhath Ransara; University of Ruhuna, Sri Lanka
14:25-14:45	P4: Rainfall-runoff model of Yesilirmak catchment, Turkey using ARCSWAT	Ayisy Cindy Harifa; University of Brawijaya, Indonesia
14:45-15:05	P5: Estimation of Peak Discharge and Selection of Manning's coefficient for Sangda River and Langtang River of Nepal	Bikas Chandra Bhattarai; Kathmandu University, Nepal
15:05-15:25	P6: Comparison of Uncertainty Analysis Techniques for a SWAT application in Bagmati River Basin Nepal	Vaskar Dahal, Tribhuwan University, Nepal

CLOSING OF 1ST DAY



15:25-15:30	Closing remarks	
17:30-18:30	Dinner Party	

2nd Day: 9 February 2014

8:00	Arrival
8:00-8:30	Registration

OPENING SESSION

8:30-8:35	Welcome note
-----------	--------------

TECHNICAL SESSION: Water Contaminant, Treatment and Public Health

Chairs: Prof. Futaba Kazama (University of Yamanashi) and Dr. Willan Khantichaidecha (Naresuan University, Thailand)

8:35-9:00	Plenary speaker	Dr. Kei Nishida, University of Yamanashi, Japan
9:00-9:20	P1: Assessing heavy metal contamination in porewater upon simulated onland disposal of industrial waste	Tran Thi Thu Dung; Viet Nam National University, Ho Chi Minh City
9:20-9:40	P2: Analyses and assessment sources, exchange and transport of heavy metals and nutrients in water and sediment environments in downstream of Cau River basin: a case study in Hai Duong province	Le Si Hung; Hanoi University of Science, Viet Nam
Tea/coffee Break (9:40-10:00)		
10:00-10:20	P3: Risk of diarrhea from shallow groundwater contaminated with enteropathogens in the Kathmandu Valley, Nepal	Dr. Sadhana Shrestha, university of Yamanashi, Japan
10:20-10:40	P4: Simultaneous removal of ammonia and nitrate conducted by combination of ANAMMOX and hydrogenotrophic denitrification	Tatsuru Kamei; University of Yamanashi, Japan
10:40-11:00	P5: An intermittent aerated reactor for ammonium-rich wastewater under various aeration rates	M. Nojit; Naresuan University, Thailand



11:00-11:20	P6: Photocatalytic Reactor for Organic Compound Removal in Wastewater	S. Phassakun; Naresuan University, Thailand
-------------	---	---

TECHNICAL SESSION: Water induced disasters

11:20-11:50	Prediction and simulation of floods and inundation and their management	Dr. Dian Sisingih (University of Barwijaya, Indonesia)
Lunch Break (11:50-13:15)		

OPEN DISCUSSION

13:15-14:30	1) Group discussion by young researchers about overall problems and issues of river basin environment and management in their countries 2) Presentation of list of typical issues and problems identified by the presenters of 3 technical session [1presentation (of 5min) from each of the technical session]
14:30-15:50	3) Discuss about future networking and collaboration development among young researchers and research institutes professionals

CLOSING OF 2ND DAY

15:50-16:00	Closing remarks by the organizers
-------------	-----------------------------------

Note: This program schedule is subject to minor changes/modification to adjust with the technical problems and or unavoidable circumstances.

Photocatalytic Reactor for Organic Compound Removal in Wastewater

V. Manadee¹, S. Phassakun¹, T. Kianhintang¹, H. Krapankeaw¹,
M. Lohitnavy², W. Khanitchaidecha^{1,3} A. Nakaruk^{4,*}

¹Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering

²Center of Excellent for Environmental Health and Toxicology

³Centre of Excellent for Innovation and Water Treatment Technology

⁴Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering

Naresuan University, Phitsanulok 65000 Thailand

*Address correspondence to

Tel.: (66)-55-964-224

E-mail: auppathamn@nu.ac.th

Abstract

A photocatalytic reactor consisting of 13 L of rectangular soda-lime glass reactor, 5 UV lamps (378 nm, 36 W), stirring and pumping systems was set-up to remove the organic compound in wastewater. The wastewater was fed to the reactor with a flow rate of 0.87 L/hour (HRT 5 hours) and the 13 g of TiO₂ was added weekly in the reactor. In the study, the performance of photocatalytic reactor was studied in a long-term. The results show that the photocatalytic reactor can treat the wastewater effectively; the effluent was clear and colorless. However, the reactor performance was slightly decreased with a longer operating period, this is due to some TiO₂ was washed out and coated on the reactor wall. The sharp decrease in DO and pH profiles when adding the TiO₂ refers the occurrence of effective photocatalysis process.

Introduction

At the present time, there are a number of technologies that available in the market for wastewater treatment such as biological process (Liu et al., 2012), filtration (Busch et al., 2007), adsorption (Liu et al., 2011), and advanced oxidation processes (AOPs) (Oller et al., 2011). The latter is very efficient methods for degradation of organic toxics. Photocatalysis process is one of advanced oxidation processes that is widely used especially for degradation of organic contaminant. Titanium dioxide (TiO₂) is common used in photocatalysis process due to its several advantages such as high chemical stability, non-soluble, and high photocatalytic

performance

In the present work, the photocatalytic column reactor, which consisted of UV-lamp with 378 nm of wavelength as a light source and TiO₂ powder (anatase phase) as a catalyst, was established in the laboratory. The methylene blue solution was used as a colour indicator for degradation of organic compound. The efficiency of reactor was evaluated in long term up to 45 days.

Methodology

Synthetic wastewater preparation

A standard 1×10^{-5} M of methylene blue solution was prepared by dissolving 0.056 g of methylene blue was dissolved in 20 L of deionizing water (Ogino et al., 2008). The synthetic wastewater had a dark blue colour with greatest absorbed peak at 664 nm. The performance of photocatalytic reactor was determined by a decrease in absorbance value at 664 nm.

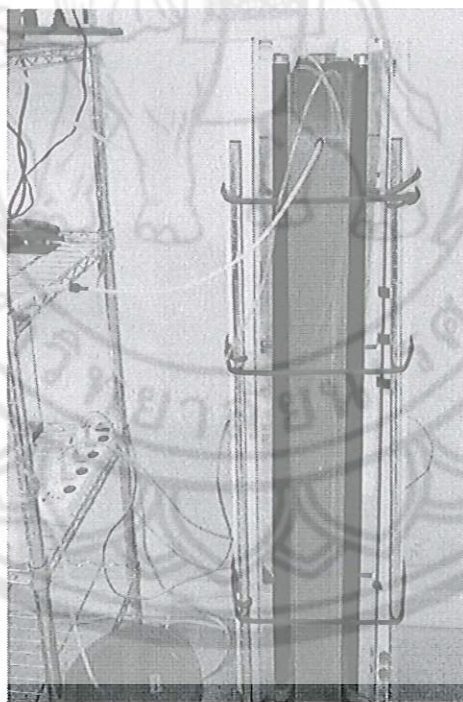


Fig. 1 Photocatalytic reactor.

Reactor set-up and operation

The photocatalytic reactor is shown in Fig. 1. The volume was 13 L of rectangular soda-lime glass reactor with $6 \times 15 \times 150$ cm. The reactor system consisted of 5 UV lamps (378 nm, 36 W), magnetic stirring system and pumping system. The 13 g of TiO₂ was added and the wastewater

was supplied at the bottom of reactor with a flow rate of 0.87 L/hour. The treated water was continuously flown out at the top with retention time of 5 hours. During a long-term operation, the 13 g of TiO_2 was added weekly to the reactor, excepting last two weeks (day 35-45).

Water and materials analysis

The methane blue spectrum at 664 nm of wastewater (influent) and treated water (effluent) were measured using dual beam spectrophotometer (Mapada *UV-6100PC*). The pH and DO were determined using Multimeter (Eutech *PC700*). The phase of titanium oxide X-ray powder diffraction (Panalytical *Expert*).

Results and discussion

During the experiment, the samples of influent and effluent were taken and analysed the absorbance using spectrophotometer from 400-800 nm, and the results are shown in Fig. 2. The influent obtained the greatest absorbed peak of 0.52 abs at the wavelength of 664 nm. After the treatment process, the absorbed peak at 664 nm decreased sharply to 0.0008 abs, which equalled to 99.8% of removal efficiency. The reactor achieved the excellent efficiency of 99% and colourless effluent in sequencing days (day 2-6). However, the effluent became light blue with a slight decrease in efficiency of 96.8% at day 7. Regarding to the DO and pH profiles, the DO was dropped immediately from 6.5 (influent) to 4.0 (in situ) and the pH was also decreased from 8.0 (influent) to 5.5 (in situ), when the reactor was started operating. These reflect the occurrence of photocatalysis process in the reactor. The continuous increasing DO and pH during day 1-7 suggested that the photocatalysis process was dropped by time. This is due to lower TiO_2 in the reactor from TiO_2 washed out and TiO_2 coated on the wall.

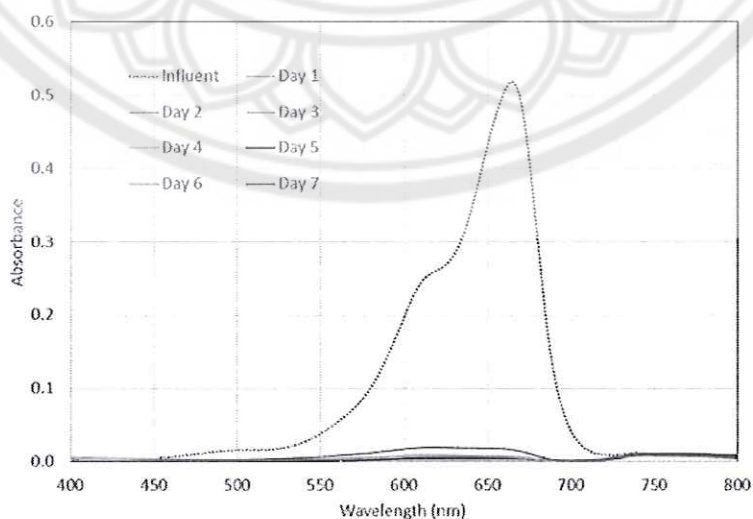


Fig. 2 Absorbance of influent and effluent during day 1-7.

From Fig. 3, the removal efficiency was recovered to 99-100% after TiO₂ addition (at days 8, 15, 22 and 29). The sufficient TiO₂ in the reactor enhanced the performance of photocatalysis process. It can be seen that the lowest efficiency (at days 7, 14, 21 and 28) was decreasing continuously. This is because the high coated TiO₂ on the wall reduced the light transparency from the UV lamps, which is a significant factor for achieving the process, resulted in the decrease in removal efficiency and reactor performance. No TiO₂ was added to the reactor in days 35-45, the efficiency was decreased gradually and reached to the lowest of 26%. At this point, the effluent was dark blue which same colour as the influent. Based on this reactor design, the frequently TiO₂ addition and cleaning are necessary to maintain the good performance of photocatalytic reactor.

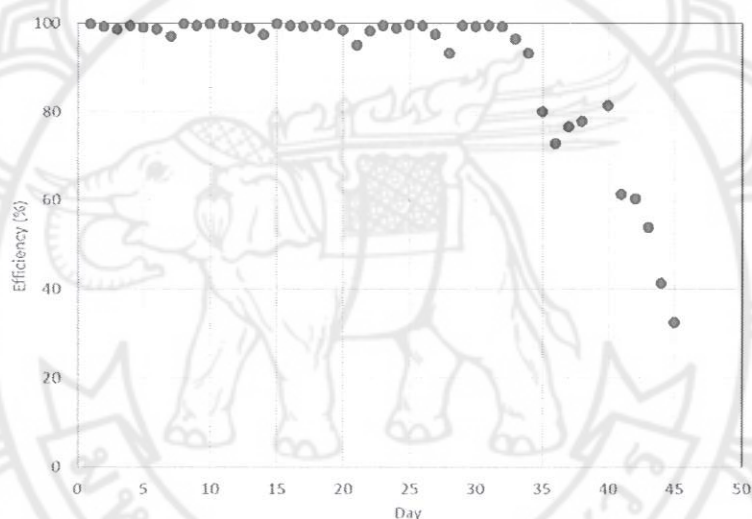


Fig. 3 Efficiency of the photocatalytic reactor in long-term.

Conclusion

In this study, the photocatalytic reactor was developed for removing organic compound in synthetic wastewater. The reactor achieved the excellent removal efficiency of 99%. However, the reactor performance was dropped in a long-term operation, because TiO₂ washed out and TiO₂ coated on the reactor. To obtain the high reactor performance, the TiO₂ should be added frequently and the coated TiO₂ on the reactor wall should be removed by cleaning.

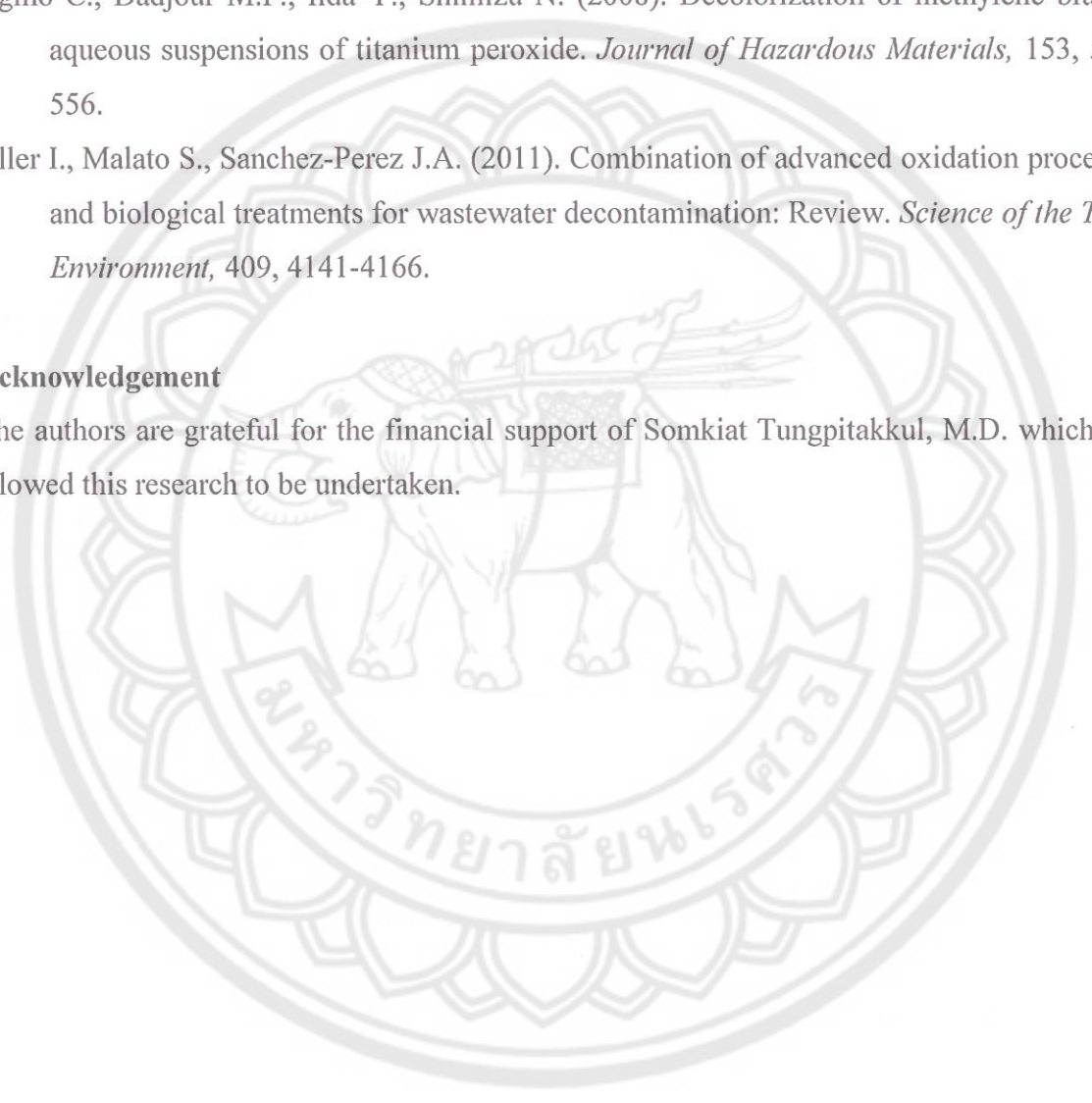
References

Busch J., Cruse A., Marquardt W. (2007). Modeling submerged hollow-fiber membrane filtration for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 288, 94-111.

- Liu H., Zhao F., Mao B., Wen X. (2012). Enhanced nitrogen removal in a wastewater treatment process characterized by carbon source manipulation with biological adsorption and sludge hydrolysis. *Bioresource Technology*, 114, 62-68.
- Liu J.J., Wang X.C., Fan B. (2011). Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102, 5305-5311.
- Ogino C., Dadjour M.F., Iida Y., Shimizu N. (2008). Decolorization of methylene blue in aqueous suspensions of titanium peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 551-556.
- Oller I., Malato S., Sanchez-Perez J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: Review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.

Acknowledgement

The authors are grateful for the financial support of Somkiat Tungpitakkul, M.D. which has allowed this research to be undertaken.

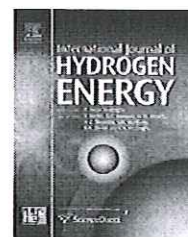




ภาคผนวก จ
บทความที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ที่มีค่า Impact Factor

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films

M.Z. Lin^a, H. Chen^a, W.F. Chen^a, A. Nakaruk^b, P. Koshy^a, C.C. Sorrell^{a,*}^aSchool of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia^bDepartment of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 November 2013

Received in revised form

13 January 2014

Accepted 3 February 2014

Available online xxx

Keywords:

Titanium dioxide

Mn-doping

Fe-doping

Codoping

Photocatalysis

ABSTRACT

TiO₂ thin films with varying Mn and Fe dopant levels (0.01–5.00 mol% metal basis; single cation doping and codoping) were deposited on soda-lime-silica glass substrates by spin coating, followed by annealing in air at 450 °C for 2 h. The mineralogical, morphological, optical, and photocatalytic properties of the thin films were determined. The fabricated films were ~250 nm thick and they were comprised of grains of ~20–30 nm size. Anatase (or amorphous titania) was the only phase in essentially all the films, with the dopants' being soluble in anatase. All of the films were transparent (~80%) in the visible region and the optical indirect band gaps were ~3.4 eV. Photocatalytic testing (≤24 h) showed that the extent of photodegradation decreased with increasing dopant levels. The 0.01 mol% Fe-doped sample showed the best photoactivity since, at this doping level, the negative effects of electron/hole recombination and lattice distortion probably were minimal.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

During the past decade, titanium dioxide (TiO₂, titania) has been investigated extensively, particularly for its photocatalytic properties since TiO₂ has wide-ranging applications, including self-cleaning and self-sanitizing materials, water purification systems, and photovoltaic cells [1,2]. Notably, the potential use of TiO₂ in solar–electricity conversion can reduce both the reliance on fossil fuels and the associated environmental issues due to CO₂ gas emissions.

Generally, TiO₂ can exist as three crystalline polymorphs, namely anatase, rutile, and brookite. However, these polymorphs show differing photocatalytic behaviors owing to variations in their physical and crystallographic properties.

However, anatase is the most photoactive phase of TiO₂ [3] due to its unique crystallographic structure, which increases electron–hole recombination times. Thus, there is a strong interest in understanding the photocatalytic properties of anatase. In addition, anatase can be used in the form of thin films and these provide additional advantages, such as processing flexibility and lower costs compared to bulk forms.

Several techniques have been used to coat TiO₂ (anatase) thin films on glass substrates and these include sputtering [4], laser ablation [5], sol–gel [6], screen printing [7], dip coating [8], spray pyrolysis [9], and spin coating [10]. The latter is used widely in the fabrication of TiO₂ thin films because it has several advantages, including rapid growth rates, capacity for handling large sample sizes, mass production capability, and high yield rates [11]. On the other hand, anatase is known

* Corresponding author. Tel.: +61 2 9385 4421; fax: +61 2 9385 5956.

E-mail address: C.Sorrell@unsw.edu.au (C.C. Sorrell).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>

Please cite this article in press as: Lin MZ, et al., Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>

to be a wide band gap (optical indirect band gap ~ 3.2 eV) semiconductor, which means that only a small fraction of solar light, less than 5%, is absorbed [12,13]. Therefore, it is important to reduce the band gap in order to enhance the absorption in the visible-light region (400–800 nm) and hence the photocatalytic performance.

Previous research has shown that metal-ion implantation and doping with metals and nonmetals [14] can enhance the photocatalytic performance of TiO_2 thin films. The metal dopants investigated include Mn [13], Fe [10,15], V [16], Mo [17], and Co [10,13]. Doping with Fe has been shown to increase the electron–hole recombination times, thereby increasing the photocatalytic efficiency [15]. On the other hand, doping with Mn has been shown to cause a remarkable red shift in the absorption edge, leading to the formation of a narrow band gap [13]. Codoping has been gaining interest as a method to improve synergistically the photocatalytic efficiency of TiO_2 , and the majority of combinations used has involved a metal ion and a nonmetal ion [18,19]. A very limited number of studies has considered the combined effect of using two transition metals as codopants [20–23].

The present work aims to fabricate TiO_2 thin films with varying amounts of dopants (Mn and/or Fe) on glass substrates using spin coating and to investigate the effects of both single-cation doping and codoping on the mineralogical, morphological, topographical, optical, and photocatalytic properties of spin coated thin films.

Experimental procedure

Thin film fabrication

The sample fabrication method for TiO_2 thin films using spin coating has been applied successfully in previous works [11,24]. The precursors for the coating were prepared using titanium tetra-isopropoxide (TTIP, Reagent Grade, 97 wt%, Sigma–Aldrich) dissolved in isopropanol (Reagent Plus, ≥ 99 wt%, Sigma–Aldrich) at 0.1 M titanium concentration (2.84 g of TTIP was diluted to 100 mL volume with isopropanol). The Mn or Fe dopant concentration was varied from 0.01 mol% to 5.00 mol%, as shown in Table 1, by adding $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or FeCl_3 , respectively (both Reagent Plus, ≥ 99 wt%, Sigma–Aldrich), to the solution. The solutions were mixed by stirring manually in a beaker for 1 min without heating. Spin coating (Laurell WS-65052) was done by rapidly

depositing ~ 0.2 mL (ten drops from a syringe) of solution onto a glass substrate (Shanghai Machinery Import and Export Company, China) spun at 2000 rpm in air. The film was dried by spinning for an additional 15 s and the overall process was repeated six more times (viz., ~ 1.4 mL; seventy drops). Subsequent annealing was carried out in a muffle furnace at 450°C for 2 h; the heating rates were $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 200°C and $1^\circ\text{C}/\text{min}$ from 200°C to 450°C ; the cooling was done naturally.

Characterisation

The mineralogies of the films were examined using glancing-angle X-ray diffraction (GAXRD, 45 kV, 40 mA, PAN-analytical X'pert Materials Research Diffractometer) and laser Raman microspectroscopy (He–Cd UV laser, excitation source of wavelength 442 nm, Renishaw inVia). The surface compositions of the films were assessed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, 15.2 kV, 10.8 mA, Thermo Scientific ESCA-LAB250Xi). Atomic force microscopy (AFM, tapping mode, Bruker Dimension Icon SPM) was employed to examine the grain and film surface characteristics of the films. High-resolution images of the films were obtained by field emission gun transmission electron microscopy (FEGTEM, 200 kV accelerating voltage, Philips CM200). Optical transmission spectra of the material in the visible region were obtained using UV–VIS spectrophotometry (PerkinElmer Lambda 35).

Photocatalytic performance

The photocatalytic performance was assessed by photo-bleaching of methylene blue (MB) solution with TiO_2 thin films exposed to UV radiation for up to 24 h. The MB solutions were prepared using methylene blue (M9140, dye content ≥ 82 wt%, Sigma–Aldrich) dissolved in deionized water at 10^{-5} M concentration (0.0032 g of MB were diluted to 1 L volume with deionized water) [25]. The MB solutions then were stirred manually in Pyrex beakers for ~ 5 min without heating. Subsequently, the test specimens were placed in solutions and exposed to 365 nm UV radiation from a UV lamp (8 W, 3UV-38, UVP) for different exposure times. The gap between the UV lamp and the MB solution container was 10 cm. Lastly, the tested solutions were analysed by UV–VIS spectrophotometry to determine the extent of degradation.

Results and discussion

Mineralogical characteristics

The laser Raman microspectra for TiO_2 thin films with varying Mn or Fe single-cation dopant concentrations are shown in Fig. 1(a) and (b), respectively. All of the fabricated films were comprised of anatase (peaks at ~ 144 , 197, 399, 519, and 639 cm^{-1}); peaks for neither rutile nor any phases containing Mn, Fe, or other phases were observed. However, the Raman peak for anatase at $\sim 144\text{ cm}^{-1}$ for Mn- or Fe-doped samples was observed to have shifted to higher wavenumbers compared to that of the undoped sample.

Laser Raman microspectra of the codoped samples (Fig. 1(c)) showed that all of the samples had the anatase

Table 1 – Concentrations of Mn and Fe used as single-cation dopants and codopants.

Fe (mol% metal basis)	Mn (mol% metal basis)						
	0	0.01	0.05	0.30	0.60	1.00	5.00
0	•	•	•	•	•	•	•
0.01	•	•					
0.05	•		•				
0.30	•			•			
0.60	•				•		
1.00	•					•	
5.00							•

structure except the 5.00% Mn/5.00% Fe codoped TiO₂ thin film, which was amorphous. The anatase peak at 144 cm⁻¹ also shifted to higher wavenumbers in these samples. Since the laser Raman microspectra signal depends on vibrational modes, alteration of the lattice through solid solution formation and associated peak shift are as expected.

Fig. 2(a) and (b) shows GAXRD patterns of the Mn- and Fe-doped TiO₂ thin films with varying single-cation dopant levels. These patterns confirm that all of the films consisted only of anatase and that secondary phases resulting from the doping of Mn or Fe were not present or below the level of detection of the instrument. No significant changes were observed in the positions or intensities of the (101) peak with increasing Mn or Fe dopant concentration, indicating that there is little or no effect on the degree of crystallinity in the case of single-cation dopant additions. On the other hand, the GAXRD patterns of codoped TiO₂ thin films show that the degree of crystallinity decreased with increasing dopant level (Fig. 2(c)). That is, the intensity of the anatase peaks slightly decreased with increasing codopant concentrations. At the highest codoping concentration (5.00% Mn/5.00% Fe), the thin film was amorphous, which suggests that high dopant contents tend to hinder anatase recrystallisation.

The absence of phases, such as rutile, Mn, Fe, or other phases, suggests that Mn and Fe ions were incorporated in the TiO₂ lattice and/or their respective oxides were present at levels below the detection limit of the GAXRD unit [16]. Although the detection level of GAXRD generally is ~1 wt% (1 mol% Mn or Fe corresponds to 1.17 wt% or 1.15 wt%, respectively), laser Raman microspectroscopy is more

sensitive in the detection of very low levels of secondary phases. Therefore, since only anatase was detected using the latter technique, it is probable that the dopants formed a solid solution in the anatase lattice, regardless of the visible effect on the structure at codoping levels of 5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe.

The incorporation of the cations could have occurred by substitutional and/or interstitial means. Moreover, since the dopant cations have different valences compared to Ti⁴⁺, the resultant oxygen levels of what effectively is TiO_{2-x} would be altered through the formation of oxygen vacancies [26]. The crystal radii of Ti⁴⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ in sixfold coordination are 0.0745 nm, 0.0785 nm, 0.0670 nm, 0.0780 nm, and 0.0785 nm, respectively [27]. These data show that the differences in crystal radii between Ti⁴⁺ and Mn³⁺, Fe²⁺, and Fe³⁺ is only ~5% and this would be expected to cause finite expansion of the lattice (Mn⁴⁺ is expected to cause finite contraction of the lattice). However, since GAXRD peak shifts were not detected in the single cation doped samples, these effects cannot be ascertained.

In contrast, data for the codoped TiO₂ films show decreasing peak intensities (and therefore decreasing crystallinity) with increasing codopant levels and this was noticeable even at total dopant levels ≤1.00 mol%. Therefore, codoping and doping at the same overall levels showed different outcomes, which suggests that codoping may have caused clustering of the dopants, thereby amplifying their capacity to distort the lattice [28,29]. Another possibility is that intervalence charge transfer [30] has occurred, which would require close physical association of the dopants and

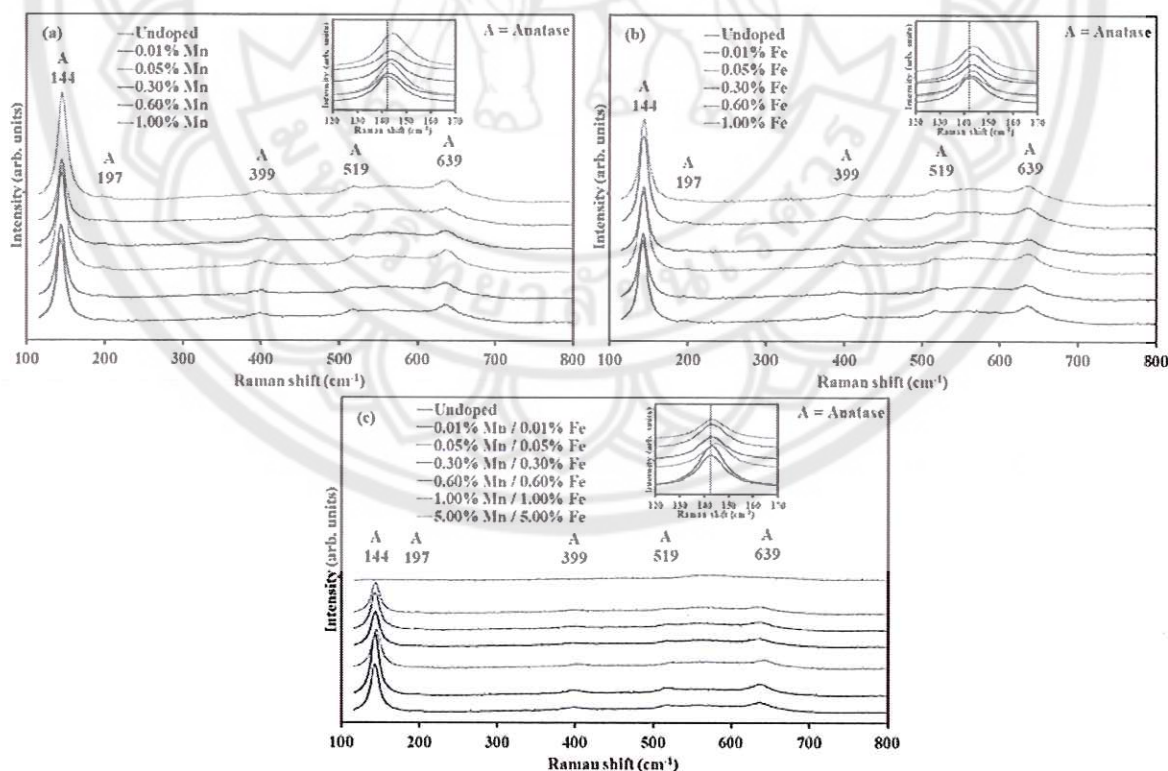


Fig. 1 – Laser Raman microspectra of TiO₂ thin films annealed at 450 °C for 2 h at dopant levels of: (a) 0–1.00 mol% Mn, (b) 0–1.00 mol% Fe, and (c) 0/0–5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe codoped.

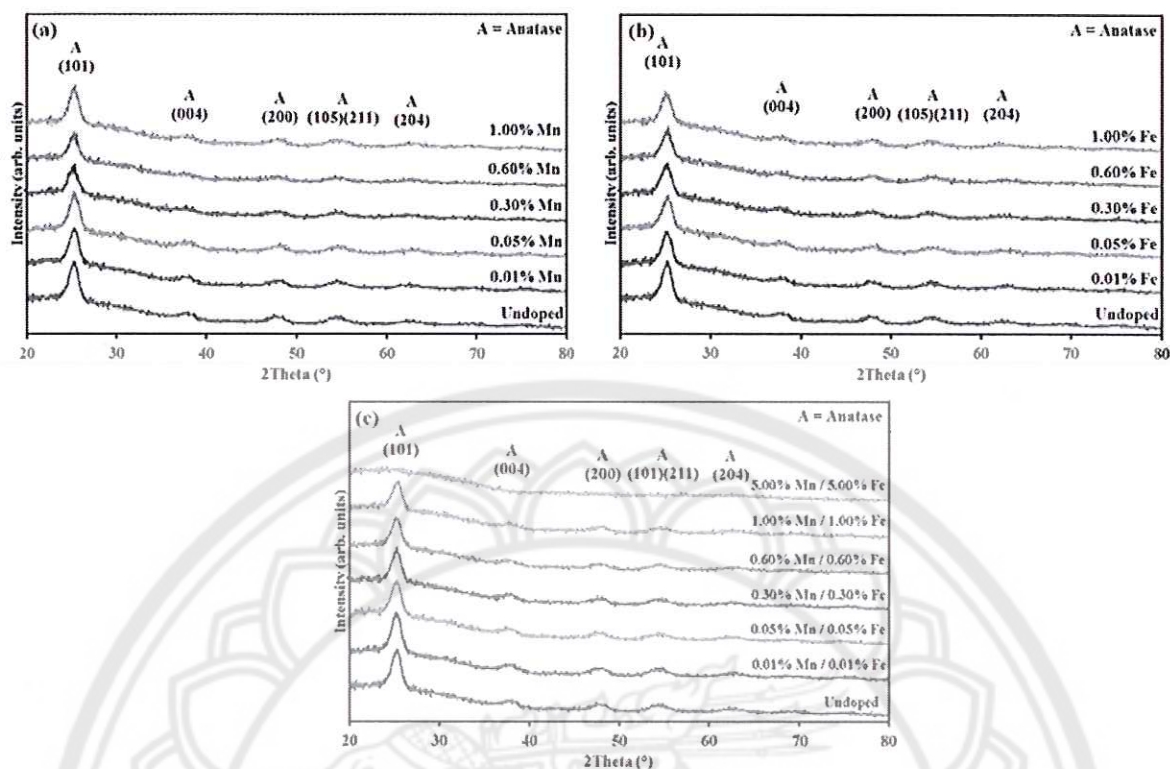


Fig. 2 – GAXRD patterns of TiO_2 thin films annealed at 450°C for 2 h at dopant levels of: (a) 0–1.00 mol% Mn, (b) 0–1.00 mol% Fe, and (c) 0/0–5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe codoped.

exchange of electrons to alter the valence states, as shown in Equation (1):



This phenomenon also is expected to cause significant alteration in the oxygen vacancy concentration.

Chemical characteristics

The data for the dopant concentrations and contamination levels from the XPS analysis are shown in Table 2. Owing to the low doping concentrations, the signals of Mn and Fe could be distinguished only at doping levels ≥ 0.30 mol%. In addition, the XPS data suggest that the major contaminant in the films was Si; the concentration of Si did not change significantly with increases in the dopant concentration.

Fig. 3 shows the XPS spectra of the undoped and codoped thin films, focussing on the Mn 2p, Fe 2p, and Ti 2p peak-containing regions of the spectra. From the XPS spectra of the 0.30 mol% Mn/0.30 mol% Fe codoped sample and 1.00 mol% Mn/1.00 mol% Fe codoped sample, the Mn $2p_{3/2}$ peaks were located at 640.37 and 640.99 eV, respectively. The XPS spectra of these two samples showed that the Fe $2p_{3/2}$ peaks were located at 708.79 and 710.74 eV, respectively. The Ti 2p levels of the films showed two symmetrical doublet peaks for Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ located at 458.36 and 464.68 eV, respectively. It is observed that, although the peaks for Fe 2p are weak, a shift

occurred in the energy level of Fe $2p_{3/2}$ peak with increasing dopant concentration and this may be indicative of a change in the valence of the cation, further suggesting that intervalence charge transfer may have occurred at these concentrations [28].

Even though the presence of Mn and/or Fe ions in the samples was confirmed, the actual valences could not be determined owing to their low concentrations. Thermodynamic stability diagrams, as shown in Fig. 4 – calculated using FACTSage 6.0 (GTT Technologies, Germany) – for Mn–O and Fe–O [24], indicate that Mn^{3+} and Fe^{3+} and possibly Mn^{4+} (due to the proximity of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ phase boundary) are likely to be present in the films after annealing at 450°C in air, although Fe^{2+} could be formed by intervalence charge transfer, as indicated in Equation 1. The observed peaks representing the Ti^{4+} oxidation state are consistent with the thermodynamic stability diagram for Ti–O [12].

Table 2 – Data for dopant and contamination levels from XPS analysis of single-cation doped and codoped TiO_2 thin films on soda-lime-silica glass substrates.

Dopant/contaminant levels	Mn	Fe	Na	Ca	Si
Undoped	0.00	0.00	0.00	0.00	4.75
0.05 mol% Mn/0.05 mol% Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	5.21
0.30 mol% Mn/0.30 mol% Fe	0.27	0.12	0.00	0.00	4.23
0.60 mol% Mn/0.60 mol% Fe	0.40	0.40	0.00	0.00	6.06
1.00 mol% Mn/1.00 mol% Fe	0.62	0.85	0.00	0.00	5.61

Microstructural characteristics

The morphological features of the TiO₂ thin film surfaces are shown in Fig. 5(a)–(e). The undoped and single-cation doped films (Fig. 5(a)–(c)) consisted of fairly uniformly sized grains with sizes in the range of ~20–30 nm. The addition of dopants appears to have caused agglomeration and consistent topographical alteration, although it can be seen that the measured roughness, shown by the scale bars, actually decreased with doping. This effect is confirmed by calculation of the RMS roughness, which is smaller than the scale of the particle size, as shown in Table 3. The RMS roughness data show that doping decreases the grain size in all cases of doping.

From Fig. 5(d), it can be seen that codoping causes more significant agglomeration in the 1.00 mol% Mn/1.00 mol% Fe codoped sample, with the grains within the agglomerates being <20 nm in size. For the 5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe codoped sample, isolated and apparently closed pores can be seen to have formed and these were rounded and bordered by relatively large grains. The grains of this sample also were <20 nm in size but these samples were amorphous, as shown in Figs. 1 and 2.

Moreover, the extent of agglomeration in the codoped samples is greater than that seen in the single-cation doped samples, where the grains comprising the former are smaller than those of the latter. This is associated with greater

structural distortion resulting from codoping, which would play a role in suppressing the nucleation of titania, thereby hindering grain growth during recrystallisation. The observation of reducing crystallinity with increasing codopant concentrations supports the conclusion that high levels (>1.00 mol % each) of codopants can hinder the recrystallisation of anatase.

At the highest codoping level of 5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe, there is a significant impact on the microstructure such that large apparently closed pores were observed on the film surface, which probably resulted from isolated pockets of liquid formation (based on the round appearance of the pores). The formation of liquid at these temperatures could result from the presence of high localised concentrations of the metallic species (codopants) at these regions. Since the scale of the microstructural features are ~50 nm, energy dispersive spectroscopy (EDS) cannot be used to analyse the composition as the beam has diameter of ~1000 nm.

Fig. 6 shows FEGTEM images of undoped, single-cation doped, and codoped TiO₂ thin films. The images suggest that the thickness of the films was relatively consistent at ~250 nm, irrespective of the presence or absence of dopants, the dopant type, and the dopant concentration. Further, the interface between the glass substrate and thin film showed a thin diffusion layer in the TiO₂, which is assumed to be Si contamination from the substrate, as detected by the XPS analysis and given in Table 2. All of the films indicated a general topological roughness on a coarse scale, as suggested by the AFM images of the doped samples. The absence of any variation in the thickness, despite slight variations in the grain size, is due to the fact that agglomerates tend to shrink into themselves without affecting the surrounding matrix [31]. Thus, the decrease in grain size is not significant enough to affect the film thickness.

Optical characteristics

The transmission spectra of the films are shown in Fig. 7. The results show that all of the films were highly transparent (~80%) and the only anomaly was the curve for the sample with high codopant concentrations (5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe). The transmission spectra showed interference fringes, which prove that the thin films are smooth and microstructurally homogenous [32]. The high transmittance of the thin films is related to the photon mean free path of light in the thin films. Light scattering from interactions with lattice defects, grain boundaries, and surfaces can affect the transmission, but, if the wavelength (400–800 nm) is greater than the grain size (<30 nm) and film thickness (~250 nm), then light scattering is limited to the generally less significant effects of lattice defects, which thus results in a relatively high and constant transmission [33].

Tables 4 and 5 show the optical indirect band gaps (E_g) of single-cation doped and codoped thin films, respectively, and these were calculated using the Tauc equation [34]. The results show that the optical indirect band gaps of the films were quite similar to that of the undoped sample and no significant changes were observed with the addition of Mn and/or Fe as dopants. These results indicate that there is an insignificant effect of the addition of dopant on the E_g . A possible interpretation of this is that the effects of doping; the formation of

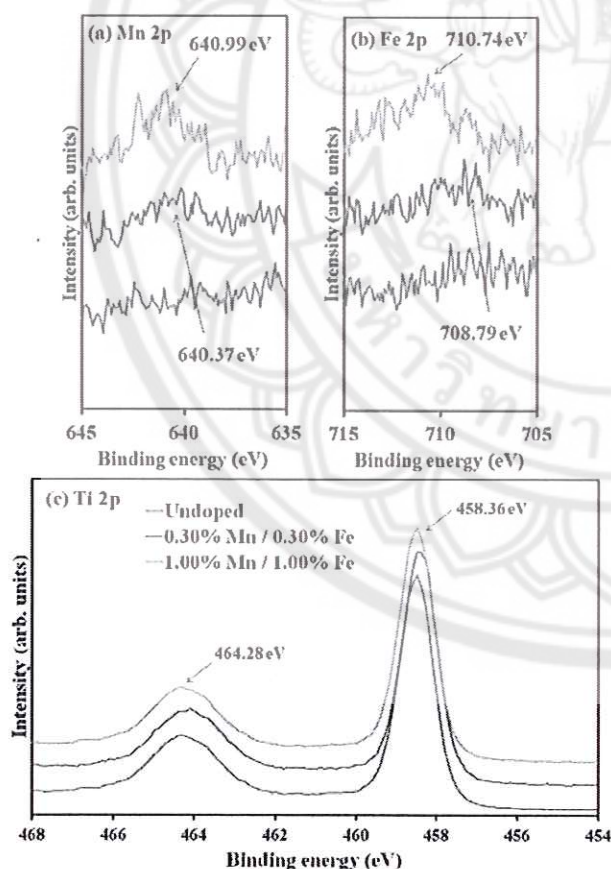


Fig. 3 – XPS peaks in undoped and codoped TiO₂ thin films representing: (a) Mn 2p, (b) Fe 2p, and (c) Ti 2p energy regions.

oxygen vacancies, which may introduce mid-gap bands to reduce the E_g oxygen vacancies [35]; lattice distortion; and other factors could negate each other [36].

Photocatalytic performance

The photocatalytic performance of the films was evaluated by the photo-bleaching of MB, as shown in Fig. 8. In comparison with the undoped TiO_2 thin film, the extent of MB solution degradation by the Mn-doped samples generally declined with increasing doping concentration; a similar trend was seen for Fe-doped samples, except in the case of 0.01 mol% Fe-doped TiO_2 thin films, which exhibited a slightly superior extent of MB solution photodegradation at the longest time point. At Fe doping levels >0.01 mol%, the photocatalytic performance of the films generally declined with increasing doping concentration. In the case of the codoped samples, it is evident that the undoped TiO_2 thin film had the best photocatalytic performance and the extent of MB solution photodegradation gradually decreased with increasing codoping levels.

Overall impact of single-cation doping and codoping on TiO_2 thin film properties and performance

There are three possibilities for the physical disposition of the dopant ions:

- (1) In the interstices
- (2) On the lattice sites
- (3) On the grain boundaries

The mineralogical analysis data indicate that the dopants enter the lattice (solid solution) rather than being located at the grain boundaries in the form of precipitates. This is because, if the dopant ions were located on the grain boundaries, they would be physically attached to the grains and no measurable impact of the vibration of molecular bonds in the TiO_2 lattice would be expected to be observed [37], i.e., no peak shift would occur. The three-dimensional representation of the TiO_6 octahedra arrangement in anatase shows that there are four edges of octahedra (with Ti^{4+}) sharing connectivity in anatase, forming one interstitial octahedron (without Ti^{4+}) [3,38]. Since the arrangement of the interstices is identical to the TiO_6 octahedra, this suggests that there would be little difference in the impact of the dopant incorporation (substitutional or interstitial) on the lattice distortion. However, the latter would require more energy owing to the more significant change in charge upon insertion of a cation. According to Hume-Rothery's rules for solid solubility in metals [39], a radius size difference of $<15\%$ allows for partial substitutional solubility, typically up to ~ 1 mol%. Based on the thermodynamic stability diagrams, it is assumed that Mn^{3+} , Mn^{4+} , and/or Fe^{3+} ions are present in the system (although Fe^{2+} is also possible due to intervalence charge transfer). Comparison of

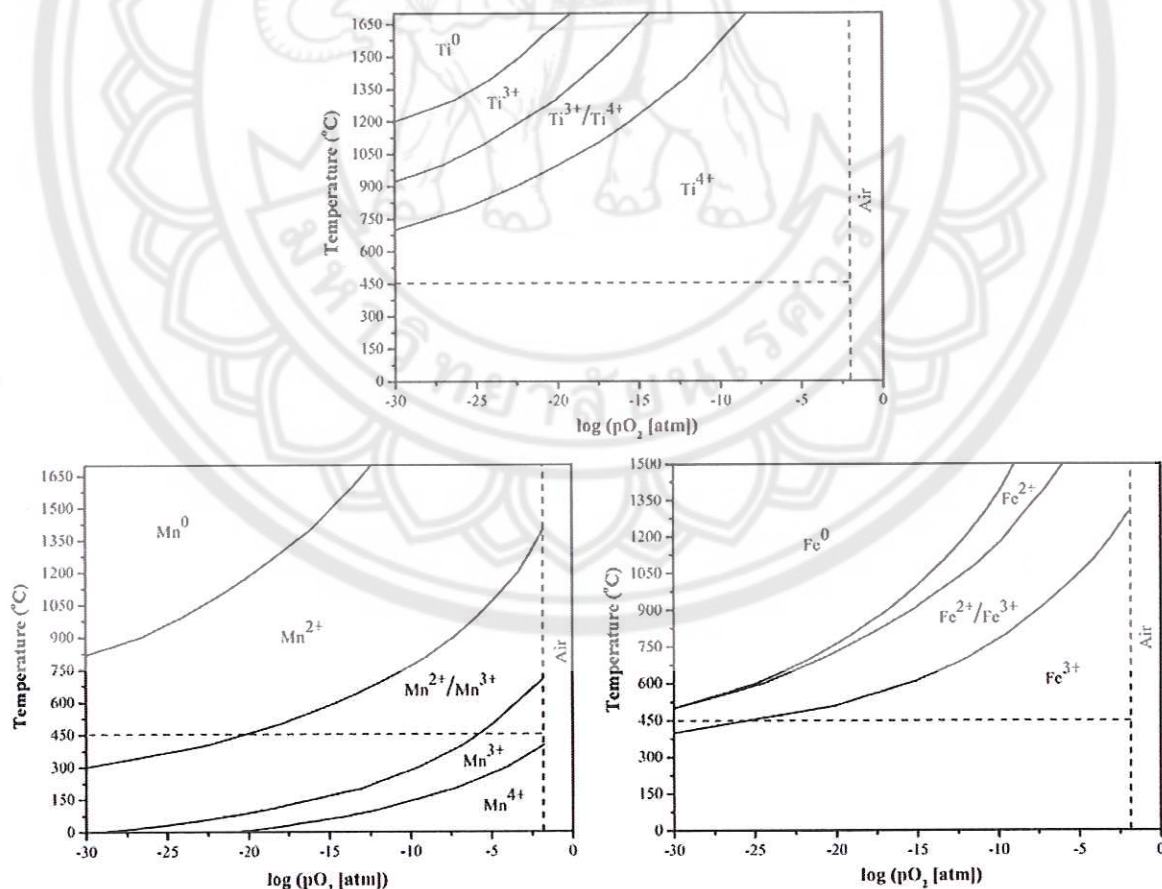


Fig. 4 – Thermodynamic stability diagrams for Ti–O, Mn–O, and Fe–O.

Please cite this article in press as: Lin MZ, et al., Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO_2 thin films, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>

Table 3 – RMS roughness values for undoped, single-cation doped and codoped TiO₂ thin films.

Doping level		RMS roughness, R _q (nm)
Undoped		2.120
Single-cation doped (mol%)	1.00 Mn	1.100
	1.00 Fe	1.040
Codoped (mol%)	0.05/0.05	1.810
Mn/mol% Fe)	0.30/0.30	1.320
	0.60/0.60	0.985
	1.00/1.00	0.877
	5.00/5.00	0.814

Equations 2–4 show that the substitution of Fe²⁺ would create more oxygen vacancies and this would be expected to result in a higher extent of lattice contraction compared to the cases of Mn³⁺ or Fe³⁺ ions. This observation suggests the advantage of reduction firing of Fe-doped TiO₂.

If doping occurs at a substitutional position on the Ti⁴⁺ site, the Ti–O–Ti bond will be removed due to the formation of an M–O–Ti or M–O–M bond (M denotes Mn or Fe) and this would result in an oxygen vacancy since the valence of the dopant ions is lower than that of Ti. Hence, the removal of the Ti–O–Ti bond and the formation of new M–O bonds would

cause a shift in the Raman peaks, although the observed shift could be the result of oxygen vacancies as well.

The photocatalytic performance of the thin films is affected by two competing factors:

- Lower band gap levels (and other semiconducting properties, which are unknown) created by doping ions are expected to have a positive effect on the performance [13,16].
- Lattice distortion, which is expected to have a negative effect on the performance at high doping concentrations [33].

In a more general consideration of the issue, for Mn³⁺, the crystal radius (0.0785 nm) is similar to that of Ti⁴⁺ (0.0745 nm) but there is a valence difference between the dopants, which leads to oxygen vacancy formation upon substitution. For Mn⁴⁺, the crystal radius is smaller (0.0670 nm) than that of Ti⁴⁺ but there is no valence difference between cations. Hence, while both Mn³⁺ and Mn⁴⁺ could cause lattice contraction when substituted for Ti⁴⁺, only Mn³⁺ would alter the anion defect state. On the other hand, if Mn³⁺ or Mn⁴⁺ formed interstitial solid solutions, facilitated by the equivalence of sizes of the octahedral interstices and the Ti in filled octahedra, the situation would be different and therefore, in order to maintain charge neutrality, oxygen injection would be required and this would cause lattice expansion. Oxidation

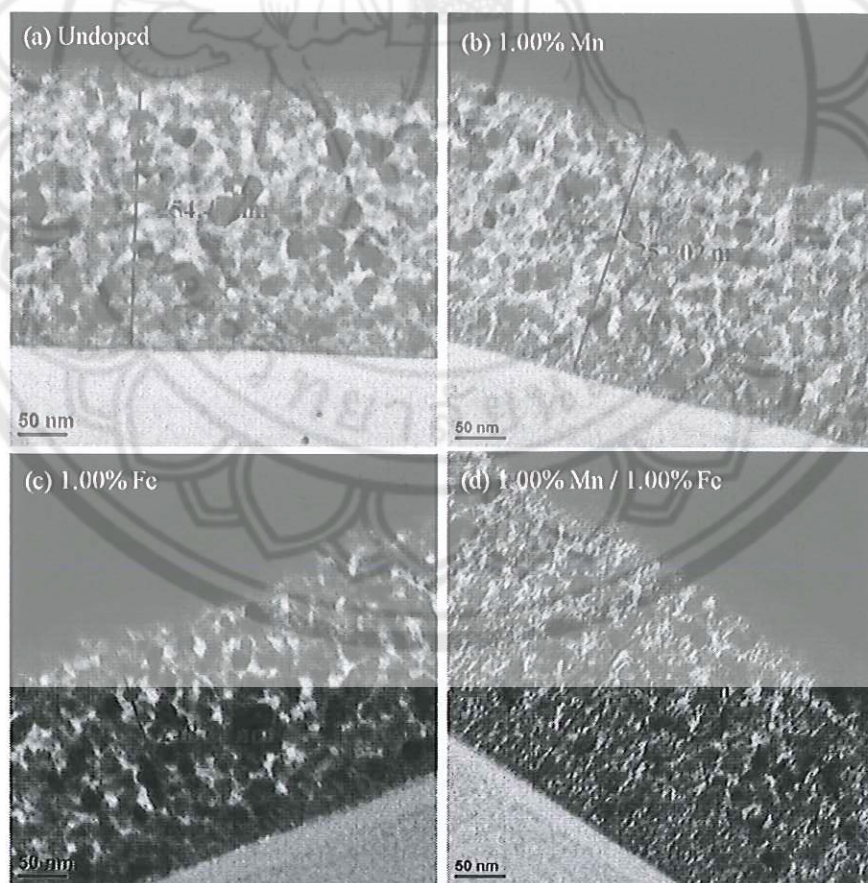


Fig. 6 – FEGTEM cross-sectional images of TiO₂ thin films annealed at 450 °C for 2 h at dopant levels of: (a) undoped, (b) 1 mol % Mn doped, (c) 1 mol% Fe doped, and (d) 1.00 mol% Mn/1.00 Fe mol% codoped.

Please cite this article in press as: Lin MZ, et al., Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>

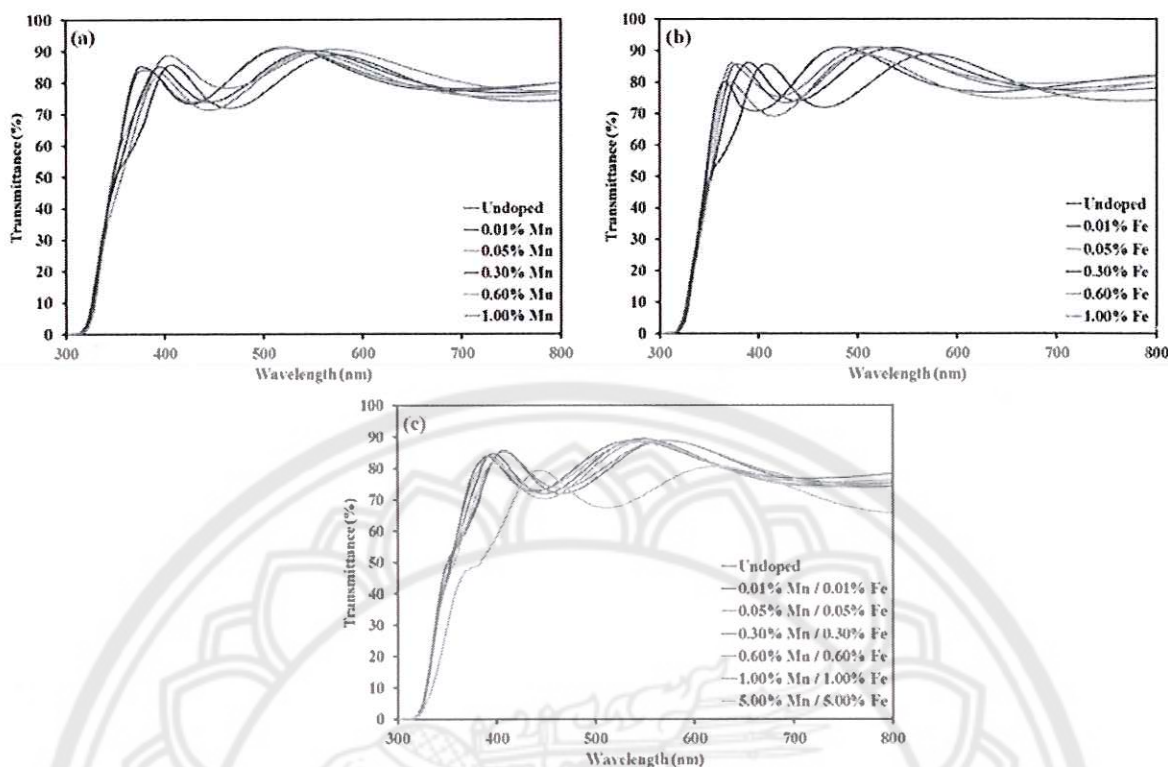


Fig. 7 – UV–VIS transmission spectra of TiO_2 thin films annealed at 450°C for 2 h at dopant levels of: (a) 0–1.00 mol% Mn, (b) 0–1.00 mol% Fe, and (c) 0–5.00 mol% Mn/0–5.00 mol% Fe codoped.

is possible owing to the real stoichiometry of titania being TiO_{2-x} and not TiO_2 [26].

In the case of Fe-doped samples, the crystal radii of both Fe^{2+} (0.0780 nm) and Fe^{3+} (0.0785 nm) are similar to that of Ti^{4+} (0.0745 nm) but there are valence differences between Fe^{2+} and Fe^{3+} in comparison with Ti^{4+} . These ions also would cause lattice contraction in the case of substitution of Fe^{2+} and Fe^{3+} for Ti^{4+} . However, if Fe^{2+} or Fe^{3+} formed interstitial solid solutions, this could cause lattice expansion owing to the necessity for oxidation. Thus, the photocatalytic efficiency would be affected by the role of the doping ions in either serving as mediators for interfacial charge transfer or acting as recombination centres [41,42]. If doping ions act as electron and/or hole traps at the donor and acceptor levels, they could impede electron–hole recombination and enhance interfacial charge transfer, thus facilitating decomposition of the organics adsorbed on the surface of TiO_2 . However, when the dopant concentration is too high, the recombination rates would increase because the distance between the trapping sites decreases with the number of dopant ions.

Based on the above discussion, it is clear that the lattice distortion decreases the crystallinity of the films (especially for 5.00 mol% Mn/5.00 mol% Fe, which is amorphous) and the photocatalytic performance probably degrades owing to this distortion. This is in agreement with the work of others, who investigated the effect of doping on lattice distortion [33,41]. Moreover, at the higher dopant levels, the photocatalytic efficiency of crystalline TiO_2 would decrease due to the increase in the recombination rates. Thus, the films were observed generally to show decreasing performance with increasing dopant concentration. However, in the case of 0.01 mol% Fe-doped sample, the data suggest that there may be an increase in photocatalytic performance at this lowest dopant level (at the longest time point), which indicates that most samples probably were overdoped since a small amount of doping ions (0.01 mol%) may act as recombination centres but the very minor lattice distortion is not sufficient to decrease the photoactivity. Thus, it is possible that doping with Mn^{3+} or Mn^{4+} ions and in codoped films may be more effective at levels of <0.01 mol%.

Table 4 – Optical indirect band gaps of TiO_2 thin films annealed at 450°C for 2 h containing varying single-cation dopant (Mn or Fe) concentrations.

Optical indirect band gap (eV)	Undoped	0.01 mol%	0.05 mol%	0.30 mol%	0.60 mol%	1.00 mol%
Mn doping	3.43	3.46	3.44	3.47	3.48	3.45
Fe doping		3.45	3.47	3.45	3.46	3.45

Please cite this article in press as: Lin MZ, et al., Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO_2 thin films, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>

number of recombination centres and enhancing lattice distortion.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of the Australian Research Council (ARC), which has allowed for this and other related developmental work to be undertaken. The authors also would like to acknowledge the UNSW node of the Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility (AMMRF) for the use of their facilities for the analytical work.

REFERENCES

- [1] Ismail AA, Bouzid H. Synthesis of mesoporous ceria/titania thin films for self-cleaning applications. *J Colloid Interf Sci* 2013;404:127–34.
- [2] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 1991;353:737–40.
- [3] Hanaor D, Sorrell C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* 2011;46:855–74.
- [4] Wu K-R, Hung C-H. Characterization of N,C-codoped TiO₂ films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Appl Surf Sci* 2009;256:1595–603.
- [5] Wang SJ, Chang WT, Ciou JY, Wei MK, Wong MS. Preparation of TiO₂ thin films by laser ablation for photocatalytic applications. 4 ed. Seattle, Washington (USA): AVS; 2008. pp. 898–902.
- [6] Yang H, Zhang X, Tao Q. Synthesis and characterization of Sol–Gel derived TiO₂ thin films: effect of different pretreatment process. *Inorg Mater* 2009;45:1139–45.
- [7] Tsoukleris DS, Kontos AI, Aloupogiannis P, Falaras P. Photocatalytic properties of screen-printed titania. *Catal Today* 2007;124:110–7.
- [8] Sokolov S, Ortel E, Radnik J, Kraehnert R. Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. *Thin Solid Films* 2009;518:27–35.
- [9] Oja Acik I, Junolainen A, Mikli V, Danilson M, Krunks M. Growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on different substrates. *Appl Surf Sci* 2009;256:1391–494.
- [10] Wang MC, Lin HJ, Yang TS. Characteristics and optical properties of iron ion (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol–gel spin coating. *J Alloys Compd* 2009;473:394–400.
- [11] Nakaruk A, Lin C, Perera D, Sorrell C. Effect of annealing temperature on titania thin films prepared by spin coating. *J Sol–Gel Sci Tech* 2010;55:328–34.
- [12] Fuyuki T, Matsunami H. Electronic properties of the interface between Si and TiO₂ deposited at very low temperatures. *Jpn J Appl Phys* 1986;25:1288–91.
- [13] Deng QR, Xia XH, Guo ML, Gao Y, Shao G. Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity. *Mater Lett* 2011;65:2051–4.
- [14] Zaleska A. Doped-TiO₂: a review. *Recent Patents Eng* 2008;2:157–64.
- [15] Naeem K, Ouyang F. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. *Physica B* 2010;405:221–6.
- [16] Wu JCS, Chen C-H. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol–gel method. *J Photochem* 2004;163:509–15.
- [17] Devi LG, Murthy BN. Characterization of Mo doped TiO₂ and its enhanced photo catalytic activity under visible light. *Catal Lett* 2008;125:320–30.
- [18] Jia L, Wu C, Han S, Yao N, Li Y, Li Z, et al. Theoretical study on the electronic and optical properties of (N, Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst. *J Alloys Compd* 2011;509:6067–71.
- [19] Hu Y, Zhang X, Wei C. Synthesis of Mn-N-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic reactivity under visible light irradiation. *Mater Sci Forum* 2009;620–622:683–6.
- [20] Estrellan CR, Salim C, Hinode H. Photocatalytic activity of sol–gel derived TiO₂ co-doped with iron and niobium. *React Kinet Catal Lett* 2009;98:187–92.
- [21] Guo J, Gab Z, Lu Z, Liu J, Xi J, Wan Y, et al. Improvement of the photocatalytic properties of TiO₂ by (Fe+Mo) co-doping – A possible way to retard the recombination process. *J Appl Phys* 2013;114:1–7. 104903.
- [22] Shi Z, Lai H, Yao S, Wang S. Photocatalytic activity of Fe and Ce co-doped mesoporous TiO₂ catalyst under UV and visible light. *J Chin Chem Soc* 2012;59:614–20.
- [23] Sun T, Fan J, Liu E, Liu L, Wang Y, Dai H, et al. Fe and Ni co-doped TiO₂ nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation. *Powd Tech* 2012;228:210–8.
- [24] Nakaruk A, Lin CYW, Chaneei D, Koshy P, Sorrell CC. Fe-doped and Mn-doped titanium dioxide thin films. *J Sol–Gel Sci Technol* 2012;61:175–8.
- [25] Mills A, McFarlane M. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catal Today* 2007;129:22–8.
- [26] Nowotny J, Bak T, Nowotny MK, Sheppard LR. Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2630–43.
- [27] Shannon RD, Prewitt CT. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr B* 1969;25:925–46.
- [28] Hu S, Li F, Fan Z, Chang C-C. Enhanced photocatalytic activity and stability of nano-scaled TiO₂ co-doped with N and Fe. *Appl Surf Sci* 2011;258:182–8.
- [29] Li X, Chen Z, Shi Y, Liu Y. Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with visible light response. *Powder Technol* 2011;207:165–9.
- [30] Nassau K. The physics and chemistry of color. In: *The fifteen causes of color*. 2nd ed. New York: Wiley; 1983.
- [31] Kingery W, Bowen H, Uhlmann D. *Introduction to ceramics*. 2 ed. New York: Wiley; 1976.
- [32] Swanepoel R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *J Phys E Sci Instrum* 1984;17:896.
- [33] Jing LQ, Sun ZH, Wang BQ, Qu YC, Fu HG. Preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles by sol-hydrothermal method. *J Inorg Mater* 2005;20:789–93.
- [34] Mardare D, Tasca M, Delibas M, Rusu GI. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. *Appl Surf Sci* 2000;156:200–6.
- [35] Nakaruk A, Ragazzon D, Sorrell CC. Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol* 2010;88:98–101.
- [36] Nakaruk A, Ragazzon D, Sorrell CC. Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 2010;518:3735–42.
- [37] Tian F, Zhang Y, Zhang J, Pan C. Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. *J Phys Chem C* 2012;116:7515–9.
- [38] Bokhim X, Morales A, Aguilar M, Toledo-Antonio JA, Pedraza F. Local order in titania polymorphs. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:1279–87.
- [39] Hume-Rothery W, Smallman RE, Haworth CW. *Structure of metals and alloys*; 1969. Belgrave Square London.

Please cite this article in press as: Lin MZ, et al., Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films, *International Journal of Hydrogen Energy* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.013>



สัญญาเลขที่ R2557C019

โครงการ การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แบบสถานะผสม
ตัวชี้วัดเพื่อการประเมินผลสำเร็จของโครงการ

ประเภท	ประเภทของผลงาน	จำนวน
การตีพิมพ์ และเผยแพร่	1. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor	1 เรื่อง
	2. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor)	0 เรื่อง
	3. ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ	0 เรื่อง
	4. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ที่มีการตีพิมพ์บน Proceedings	1 เรื่อง
	5. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ ที่มีการตีพิมพ์บน Proceedings	0 เรื่อง
	6. บทความวิชาการ ตำรา หนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ	0 เรื่อง
การใช้ประโยชน์	7. ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมายและได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	0 ฉบับ
	8. ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือนำไปใช้เชิงพาณิชย์และได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	1 ฉบับ
การจดทะเบียน ทรัพย์สินทางปัญญา	9. สิทธิบัตร	0 ผลงาน
	10. อนุสิทธิบัตร	0 ผลงาน

ข้าพเจ้ายินดีให้ผู้ที่ทุนประเมินผลการดำเนินโครงการตามตัวชี้วัดที่กำหนดไว้ข้างต้นนี้

ลงนาม

(นายอุปถัมภ์ นาครักษ์)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน



สำนักหอสมุด
17 ส.ย. ๒๕๕๐

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร



3 1001 00610215 7

