

การสลายสีย้อมด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม

อุไรวรรณ วีระพันธ์ วาริช วีระพันธ์ กฤษติยา แก้วตาทิพย์ และอรยา กู้เมือง

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี สุราษฎร์ธานี 84100
E-mail: uraiwan.c@psu.ac.th

รับบทความ: 13 มิถุนายน 2563 แก้ไขบทความ: 10 กันยายน 2563 ยอมรับตีพิมพ์: 28 กันยายน 2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม โดยวิธีโซล-เจล และเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 800 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาลักษณะของอนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ฟลูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ดิฟฟิวสิฟเลกแทนซ์ยูวีวิลิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ จากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันพบว่าโครเมียมยับยั้งการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น แถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น อนุภาคในเฟสอนาเทสมีความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าเฟสอื่น นอกจากนี้การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิติกของเมทิลีนบลูเป็นสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order kinetic model)

คำสำคัญ: โซล-เจล ไทเทเนียมไดออกไซด์ ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง เมทิลีนบลู

Photodegradation of Titanium Dioxide Doped with Chromium

Uraivan Werapun*, Warit Werapun, Kritdiya Kaewtatip and Oraya Kumuang

Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University,
Surat Thani Campus, Surat Thani, 84000, Thailand

*E-mail: uraiwan.c@psu.ac.th

Received: 13 June 2020 Revised: 10 September 2020 Accepted: 28 September 2020

Abstract

Titanium dioxide doped with chromium was prepared by sol-gel method and calcined at 500 and 800°C. The synthesized particles were characterized by using XRD, FT IR, UV-VIS, SEM and SEM-EDX. Result from XRD technique was found that chromium inhibits the transformation of anatase phase into rutile phase when increasing temperature. The band gap energy of particles decreases in accordance to an increase calcined temperature. Anatase phase was found to have enhanced photocatalytic activity for methylene blue degradation when compared to another phase. In addition, kinetics study of photocatalytic reaction of methylene blue was described by 1st order equation kinetics model.

Keywords: Sol-gel, Titanium dioxide, Photodegradation, Methylene blue

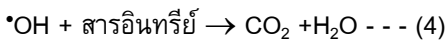
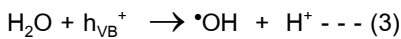
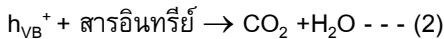
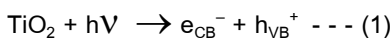
บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดูดซับแสงโดยมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้ในการพ่นพู่ตื้นสิ่งแวดล้อม เช่น การบำบัดน้ำเสีย การทำความสะอาดตนเอง เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียรไม่เป็นอันตราย ราคาไม่แพง ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างได้ 2 แบบ คือ เตตระโกนอล และออร์โธโรมบิก และมีเฟสได้ 3 เฟสคือ อนาเทส รูไทล์ และบลูไคท์ โดยไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส และเฟสรูไทล์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และเฟสบลูไคท์มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ไทเทเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสมีสมบัติในการ

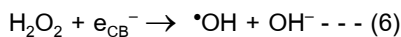
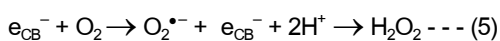
เร่งปฏิกิริยาดูดซับแสงได้ดี โดยไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง มีความเสถียร ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส รูไทล์ และบลูไคท์ มีแถบช่องว่างพลังงานเป็น 3.05 2.98 และ 3.26 eV ตามลำดับ (Di *et al.*, 2009) สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นกับโครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค พื้นผิว ซึ่งสมบัติดังกล่าวขึ้นกับวิธีการในการสังเคราะห์ (Barbé *et al.*, 1997; Vorkapic and Matsoukas, 1999)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแสง โดยดูดกลืนแสงที่พลังงานมากกว่า 3.2 eV (<390 nm) และทำให้เกิดการแยกของแถบช่องว่างพลังงาน โดยอิเล็กตรอน (e_{CB}^-)

ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในแถบการนำไฟฟ้าและแถบวาเลนซ์จะกลายเป็นหลุมประจุบวก (h_{VB}^+) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ โดยหลุมประจุบวกทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ นอกจากนี้หลุมประจุบวกยังทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำเช่นเดียวกัน โดยกลไกดังกล่าวแสดงในสมการที่ (1)–(4)

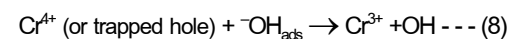


และสำหรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้า (e_{CB}^-) จะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อได้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และแตกตัวเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลในที่สุด แสดงในสมการที่ (5)–(6) (Pirkanniemi and Sillanpää, 2002; Umar and Aziz, 2013)



การแยกระหว่างหลุมประจุบวกและอิเล็กตรอนที่ยาวนานขึ้นจะสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ดีขึ้น (Wei *et al.*, 2010) ซึ่งการเจือโลหะเป็นทางเลือกในการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น โครเมียม เหล็ก คอปเปอร์ (Amano *et al.*, 2019; Reda *et al.*, 2020; Solano *et al.*, 2019) โดยพบว่าเมื่อมีการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยด้วยโลหะต่าง ๆ จะส่งผลต่อการดูดกลืนแสง

ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งโลหะโครเมียมก็ถูกนำมาใช้มากเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของ Cr^{3+}/Cr^{4+} อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้ Cr^{3+} เกิดอันตรกิริยากับหลุมประจุบวกเกิดเป็น Cr^{4+} และสุดท้ายได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล โดยกลไกเกิดดังสมการที่ (7) – (8) (Mendiola-Alvarez *et al.*, 2019)



ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมและศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง เมทานอล เอทานอล เตตระไอโซโพรพิลอโทไททาเนท (tetraisopropylorthotitanate: TIPT, Merck) เมทิลีนบลู (methylene blue: MB, Omega) โครเมียมไนเตรทโนนาไฮเดรต ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 1-บิวทานอล และไฮโดรคลอริก (HCl, Sigma-Aldrich) วิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งด้วย X-ray powder diffractometer (รุ่น EMPYREAN, PANalytical, Netherlands) ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย Scanning Electron Microscopy (รุ่น Quanta-001, WI-RES-SEM-001) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย Fourier Transform Infrared Spectrometer (รุ่น Vertex 70, Bruker, Germany) ในช่วงเลขคลื่น $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ โดยใช้เทคนิคการอัดเม็ด (Pellet KBr) ศึกษาแถบช่องว่างพลังงานด้วย UV-Visible/NIR spectrophotometer (รุ่น V770, JASCO,

Japan Spectroscopy) ศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วย Scanning Electron Microscope (รุ่น Quanta 400, FEI, Czech Republic) ที่ต่อกับ Energy Dispersive X-ray spectrometer (รุ่น X-Max, Oxford, England)

การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

ผสมสารละลายเตตระไฮโซโพรพิลออกโทไททานेट 20.0 มิลลิลิตร เมทานอล 2.6 มิลลิลิตร และเอทานอล 38.5 มิลลิลิตร โดยใช้อัตราส่วน เป็น 1:1:10 โดยโมล กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เติมน้ำกลั่น 1.5 มิลลิลิตร นำสารแขวนลอยที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 8,000 รอบต่อ 10 นาที ล้างตะกอนด้วยน้ำอุ่น เอทานอลและเมทานอล ตามลำดับ นำของแข็งสีขาวที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสีขาวทั้งที่เผาที่ 500 และ 800 องศาเซลเซียส

การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม

ละลายโครเมียมไนเตรทโนนาไฮเดรต 0.2997 กรัม ในน้ำกลั่น 9 มิลลิลิตร เติมน้ำอีทานอล 22 มิลลิลิตร ปรับ pH = 3 เติมนเตตระไฮโซโพรพิลออกโทไททานेट 22 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิห้อง 2 ชั่วโมง นำไปรีฟลักซ์ 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผงละเอียดสีครีม และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผงละเอียดสีซีขาวเข้ม

การสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 1.25×10^{-5} โมลต่อลิตร บรรจุในบีกเกอร์ 80 มิลลิลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น เติมน้ำเร่งปฏิกิริยา 0.0200 กรัม กวนผสมเป็นเวลา 30 นาที ในกล่องที่บดแสงขนาด กว้าง 50 เซนติเมตร ยาว 50 เซนติเมตร สูง 40 เซนติเมตร จากนั้นกวนภายใต้แสงยูวี ที่มีความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร โดยนำมาวัดการดูดกลืนแสงทุก ๆ 30 นาที เป็นเวลา 270 นาที และคำนวณร้อยละการสลายสีย้อมตามสมการที่ (9)

$$\%D = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{--- (9)}$$

โดย %D คือ ร้อยละการสลายสีย้อม C_0 คือ ความเข้มข้นสีย้อมเริ่มต้น และ C คือ ความเข้มข้นของสีย้อม ณ เวลาต่างๆ

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

การศึกษาเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่ 500 องศาเซลเซียส พบเฟสอานาเทสเพียงเฟสเดียว (25.31° 37.93° 47.04° 53.85° 55.16° และ 62.83° (JCPDS card No 01-075-2546)) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 800 องศาเซลเซียส จะพบเฟสรูไทล์ซึ่งปรากฏเพียงเฟสเดียวเช่นกัน (27.45° 36.08° 39.20° 41.24° และ 44.05° (JCPDS card No 01-075-0649)) ทั้งนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจาก 500 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอานาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ (Bellifa et al., 2014; Hu et al., 2003) สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1%โมล จะพบเป็น

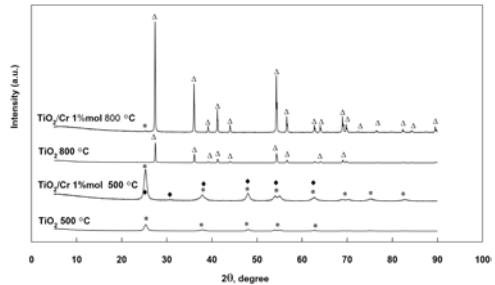
เฟสผสมโดยเมื่อเผาที่ 500 องศาเซลเซียส จะพบเฟสผสมระหว่างเฟสอนาเทส (25.31° 37.00° 37.87° 38.58° และ 48.02° (JCPDS card No 01-075-2547)) และเฟสบลูโคท (25.34° 25.69° 30.81° 32.79° และ 36.25° (JCPDS card No 01-016-0617)) ซึ่งเฟสบลูโคทมีปริมาณเพียงเล็กน้อยทั้งนี้เนื่องมาจากในขั้นตอนการสังเคราะห์ได้ทำในสภาวะที่เป็นกรดซึ่งอาจมีผลให้เกิดเฟสบลูโคท (Oskam *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2002) และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมเผาที่ 800 องศาเซลเซียส จะพบเฟสผสมเช่นเดียวกันโดยพบเฟสรูไทล์เป็นเฟสหลัก (27.43° 36.06° 39.18° 41.22° และ 44.04° (JCPDS card No 01-079-5859)) และยังพบเฟสอนาเทส (25.31° 36.99° 37.87° 38.58° และ 48.02° (JCPDS card No 01-075-2547)) แต่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่ 800 องศาเซลเซียส จะพบเฟสรูไทล์อย่างเดียว นั่นแสดงให้เห็นว่าเมื่อมีโครเมียม โครเมียมไปชะลอการเปลี่ยนไปเป็นเฟสรูไทล์นั่นเอง (Bellifa *et al.*, 2014) นอกจากนี้จาก XRD pattern ไม่พบออกไซด์ของโครเมียมทั้งนี้อาจเนื่องจากมีปริมาณโครเมียมน้อยเกินไป นอกจากนี้คำนวณหาสัดส่วนน้ำหนักของเฟสต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ (Chauhan *et al.*, 2012) โดยใช้สมการที่ (10)

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \quad \dots (10)$$

เมื่อ W_A คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟสอนาเทส I_A , I_R คือ ความเข้มของฟลักอนาเทส (101) และรูไทล์ (110) และยังคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ตามสมการที่ (11) (Naeem and Ouyang, 2010)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (11)$$

โดย XRD pattern แสดงในภาพที่ 1 ปริมาณเฟสแลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรหน่วยเซลล์แสดงในตาราง 1



ภาพที่ 1 XRD patterns ของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม (* เป็นเฟสอนาเทส Δ เป็นเฟสรูไทล์ ♦ เป็นเฟสบลูโคท)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น 4000–400 cm^{-1} โดยใช้เทคนิคการอัดเม็ด (Pellet KBr) พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1 % โมล ทั้งที่เผาที่ 500 และ 800 องศาเซลเซียส เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุลที่เหมือนกัน พบแถบการยืดของพันธะ O-H ในช่วงของเลขคลื่น 3421–3374 cm^{-1} พบแถบการงอของพันธะ O-H ในช่วงของเลขคลื่น 1628–1634 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิลที่ต่อกับ Ti^{4+} (Ti^{4+} -OH) หรืออาจเป็นความชื้นที่โมเลกุลไทเทเนียมไดออกไซด์ดูดซับไว้ที่พื้นผิว (Watanabe *et al.*, 1999; Zhan *et al.*, 2011) และนอกจากนี้ยังพบแถบการยืดของพันธะ Ti-O-Ti ในช่วงเลขคลื่น 527–668 cm^{-1}

ตาราง 1 ปริมาณเฟส แลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ ปริมาตรหน่วยเซลล์

Samples	Atomic structure	ปริมาณเฟส (%)			Lattice parameter [Å]		Cell Volume [Å ³]		Bandgap Energy (eV)
		Anatase	Rutile	Brookite	Calculated	JCPDS	Calculated	JCPDS	
TiO ₂ 500°C	Tetragonal	100	–	–	a = 3.7929 b = 3.7929 c = 9.4310	a = 3.7850 b = 3.7850 c = 9.4820	135.68	135.84	3.10
TiO ₂ /Cr 1%mol 500°C	Tetragonal	74.47	–	25.53	a = 3.7967 b = 3.7967 c = 9.4755	a = 3.7760 b = 3.7760 c = 9.4860	136.60	135.25	2.10
TiO ₂ 800°C	Tetragonal	–	100	–	a = 4.5936 b = 4.5936 c = 2.9582	a = 4.5930 b = 4.5930 c = 2.9590	62.42	62.42	2.95
TiO ₂ /Cr 1%mol 800°C	Tetragonal	3.22	96.78	–	a = 4.5985 b = 4.9885 c = 2.9639	a = 4.5925 b = 4.5925 c = 2.9578	62.67	62.38	1.91

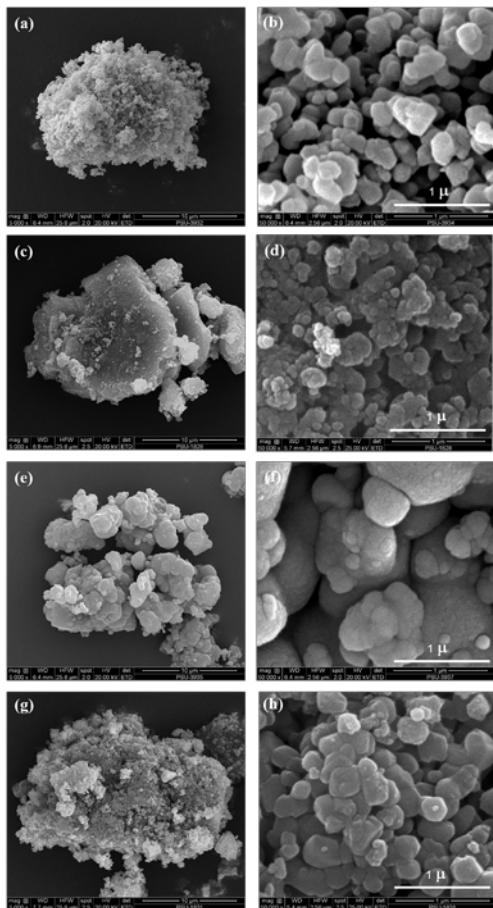
การศึกษาองค์ประกอบของธาตุโดยเทคนิค Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDX) และสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

จากการศึกษาปริมาณองค์ประกอบของธาตุของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่ 500 องศาเซลเซียส พบธาตุไทเทเนียม ออกซิเจนและคาร์บอน 60.05% 37.87% และ 2.87% ตามลำดับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบ 59.06% 39.35% และ 1.59% ตามลำดับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1%โมล เผาที่ 500 องศาเซลเซียส พบธาตุไทเทเนียม ออกซิเจน โครเมียม และคาร์บอน 39.54% 55.56% 0.56% และ 4.34% ตามลำดับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1%โมล เผาที่ 800 องศาเซลเซียส พบ 26.18% 68.86% 0.31% และ 4.65% ตามลำดับ ซึ่งธาตุคาร์บอนที่พบนี้อาจเนื่องมาจากสารตั้งต้นที่หลงเหลืออยู่ และจากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่าสารที่ได้มีรูปร่างกลมจับตัวเป็นกลุ่มก้อน

เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดจะใหญ่ขึ้น (Nasralla et al., 2013) และเมื่อเจือด้วยโครเมียมขนาดอนุภาคจะเล็กลงทั้งนี้เนื่องจากโครเมียมไปยับยั้งการโตของผลึก การลดลงของขนาดอนุภาคเกิดจากการเกิด Cr-O-Ti ซึ่งจะช่วยลดการรวมตัวกันของอนุภาคและไปยับยั้งการโตของผลึกในระหว่างการให้ความร้อน (Peng et al., 2012) โดยสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมแสดงในภาพที่ 2

ผลจากเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy

เป็นการวิเคราะห์หาค่าแถบพลังงาน (E_g) และวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสงจากสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโครเมียม ซึ่งสามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้จากสมการ Plank ทำโดยลากเส้นตัดกราฟ absorption edge ของสารแต่ละตัว จะได้ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน (λ) และคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ได้จากสมการที่ (12) (Luo et al., 2014)



ภาพที่ 2 สัณฐานวิทยาของ TiO_2 500°C กำลังขยาย 5,000 เท่า (a) กำลังขยาย 50,000 เท่า (b) TiO_2/Cr 1%mol 500°C กำลังขยาย 5,000 เท่า (c) กำลังขยาย 50,000 เท่า (d) TiO_2 800°C กำลังขยาย 5,000 เท่า (e) กำลังขยาย 50,000 เท่า (f) และ TiO_2/Cr 1%mol 800°C กำลังขยาย 5,000 เท่า (g) กำลังขยาย 50,000 เท่า (h)

$$E_g = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \dots (12)$$

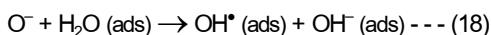
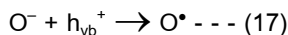
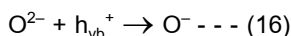
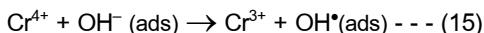
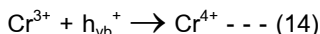
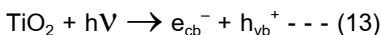
เมื่อ E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (eV) h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.67×10^{-34} J.s) c คือ ความเร็วของแสง (3×10^8 m s $^{-1}$) และ λ คือความยาวคลื่นของขอบการดูดกลืน จากค่าแถบช่องว่าง

พลังงานที่แสดงในตาราง 1 พบว่าเมื่อเจือด้วยโครเมียมค่าแถบช่องว่างพลังงานจะลดลงทั้งนี้เนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนของ Cr^{3+} ไปยังแถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Wilke and Breure, 1999) ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500°C มีค่าแถบช่องว่างพลังงานมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมเผาที่อุณหภูมิ 800°C เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสเป็นเฟสรูไทล์ และผลของการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโครเมียมเลื่อนไปทางพลังงานต่ำเนื่องจากการแทนที่ของโครเมียมในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ (Jaimy *et al.*, 2011) โดย Cr^{3+} สามารถเข้าไปในโครงผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงผลึก เกิดการแทนที่ Ti^{4+} (Wilke and Breure, 1999)

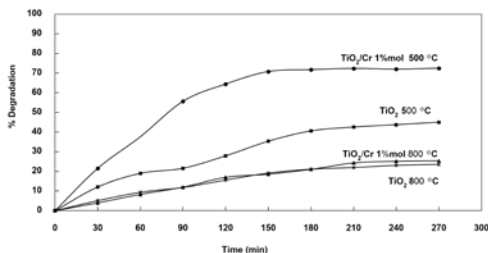
การศึกษาการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

การสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียมภายใต้แสงยูวี ดังในภาพที่ 3 โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1%โมล เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีความสามารถในการสลายสีย้อมได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1%โมล เป็นเฟสผสมระหว่างอนาเทสและบลูไคท์ซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีกว่าเฟสอนาเทสอย่างเดียวโดยเฟสผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีแถบช่องว่างพลังงานต่างกันทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนภายในไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งช่วยลดการรวมตัวกัน

ของหลุมประจุบวกและอิเล็กตรอนทำให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงที่ดีกว่า (Diet al., 2013) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะโครเมียมเป็นสารกึ่งตัวนำ การเจือไอออนของโครเมียมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดระดับพลังงานใหม่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งอยู่ภายใต้แถบการนำไฟฟ้าจะช่วยลดการรวมตัวกันของหลุมประจุบวกและอิเล็กตรอน ดังนั้นการเจือด้วยโครเมียมและการเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงที่มองเห็นได้และโครเมียมที่เจือในไทเทเนียมไดออกไซด์จะไปช่วยทำให้เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก โดย Cr^{3+} จับกับหลุมประจุบวก เนื่องจากระดับพลังงานของ Cr^{3+}/Cr^{4+} อยู่เหนือแถบเวเลนซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส (Wei et al., 2010) เกิดเป็น Cr^{4+} โดยสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวไปดูดซับไฮดรอกซิลไอออนเกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล นอกจากนี้ O^{2-} ยังคงทำปฏิกิริยากับหลุมประจุบวกให้ไฮดรอกซิลแรดิคัลเช่นเดียวกัน โดยกลไกดังกล่าวเกิดได้ดังสมการที่ (13)–(18) (Zhu et al., 2006)



ซึ่งการเจือ Cr^{3+} ในปริมาณที่พอเหมาะจะช่วยในการแยกของหลุมประจุบวกและอิเล็กตรอนซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 3 ร้อยละการสลายสีของเมทิลีนบลูของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของสี้อมเมทิลีนบลูโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม พบว่า สมการที่เหมาะสมในการใช้อธิบายกลไกกระบวนการโฟโตแคตะไลติก คือ สมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order kinetic model) แสดงในสมการที่ (19) (Lagergren et al., 1898)

$$\log(q_e - q_t) \equiv \log_e - \frac{k}{2.303} t \quad \text{--- (19)}$$

เมื่อ q_e และ q_t คือ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่สมดุลและที่เวลาใด ๆ (mg/g) ตามลำดับ k คือ ค่าคงที่อัตราที่ได้จากการกราฟเส้นตรงระหว่าง $\log(q_e - q_t)$ กับเวลา (t) โดยค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์แสดงในตาราง 2

สรุป

จากการศึกษาเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโครเมียม 1% โมล เผาที่ 500 และ 800 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD พบเฟสอนาเทสกับบลูโคห์และอนาเทสกับรูไทล์ตามลำดับ แถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเมื่อเจือด้วยโครเมียมส่งผล

ตาราง 2 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ที่ได้จากแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

Samples	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k	R ²
TiO ₂ 500 °C	12.3278	0.0133	0.9891
TiO ₂ /Cr 1%mol 500 °C	5.7977	0.0051	0.9932
TiO ₂ 800 °C	8.9582	0.0064	0.9870
TiO ₂ /Cr 1%mol 800 °C	4.6849	0.0064	0.9942

ให้แถบช่องว่างพลังงานลดลง ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปอนาเทสมีความสามารถในการสลายสีย้อมได้ดีกว่าเฟสรูไทล์ และเมื่อเจือด้วยโครเมียมจะเป็นการเพิ่มความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น จากการศึกษากลนพลศาสตร์ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี ที่ให้โอกาสในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

Amano, F., Nakata, M., Vequizo, J. J. M., and Yamakata, A. (2019). Enhanced visible light response of TiO₂ codoped with Cr and Ta photocatalysts by electron doping. **ACS Applied Energy Materials** 2(5): 3274–3282.

Barbé, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzenmann, F., Shklover, V., and Grätzel, M. (1997). Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal of the American Ceramic Society** 80(12): 3157–3171.

Bellifa, A., Pirault-Roy, L., Kappenstein, C., and Choukchou-Braham, A. (2014). Study of

effect of chromium on titanium dioxide phase transformation. **Bulletin of Materials Science** 37(3): 669–677.

Chauhan, R., Kumar, A., and Chaudhary, R. P. (2012). Structural and optical characterization of Zn doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. **Journal of Sol–Gel Science and Technology** 61(3): 585–591.

Di, P. A., Bellardita, M., Ceccato, R., Palmisano, L., and Parrino, F. (2009). Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water. **The Journal of Physical Chemistry C** 113(34): 15166–15174.

Di, P. A., Bellardita, M., and Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts** 3(1): 36–73.

Dubey, R. S., and Singh, S. (2017). Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped TiO₂ nanoparticles prepared by solvothermal method. **Results in physics** 7: 1283–1288.

Hu, Y., Tsai, H. L., and Huang, C. L. (2003). Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engi-**

- neering: A** 344(1–2): 209–214.
- Jaimy, K.B., Ghosh, S., Sankar, S. and Warrier, K.G.K. (2011). An aqueous sol–gel synthesis of chromium (III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis. **Materials Research Bulletin** 46(6): 914–921.
- Lagergren, S., Lagergren, S., Lagergren, S. Y., and Sven, K. (1898). **Zurtheorie der Sogenannten Adsorption Gelösterstoffe**. Vetensk.Akad. Handl.
- Luo, Y., Lu, Z., Jiang, Y., Wang, D., Yang, L., Huo, P., Da, Z., Bai, X., Xie, X., and Yang, P. (2014). Selective photodegradation of 1–methylimidazole–2–thiol by the magnetic and dual conductive imprinted photocatalysts based on TiO₂/Fe₃O₄/MWCNTs. **Chemical Engineering Journal** 240: 244–252.
- Mendiola–Alvarez, S. Y., Guzmán–Mar, J. L., Turnes–Palomino, G., Maya–Alejandro, F., Caballero–Quintero, A., Hernández–Ramírez, A., and Hinojosa–Reyes, L. (2019). Synthesis of Cr³⁺–doped TiO₂ nanoparticles: characterization and evaluation of their visible photocatalytic performance and stability. **Environmental Technology** 40(2): 144–153.
- Naeem, K. and Ouyang, F. (2010). Preparation of Fe³⁺–doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. **Physica B: Condensed Matter** 405(1): 221–226.
- Nasralla, N., Yeganeh, M., Astuti, Y., Piticharoenphun, S., Shahtahmasebi, N., Kompany, A., Karimipour, M., Mendis, B. G., Poolton, N. R. J., and Šiller, L. (2013). Structural and spectroscopic study of Fe–doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. **Scientia Iranica** 20(3): 1018–1022.
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L., and Searson, P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. **The Journal of Physical Chemistry B** 107(8): 1734–1738.
- Peng, Y. H., Huang, G. F., and Huang, W. Q., (2012). Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr–doped TiO₂ nanocrystal films. **Advanced Powder Technology** 23(1): 8–12.
- Pirkanniemi, K., and Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. **Chemosphere** 48(10): 1047–1060.
- Reda, S. M., Khairy, M., and Mousa, M. A. (2020). Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave–assisted sol–gel process. **Arabian Journal of Chemistry** 13(1): 86–95.
- Solano, R. A., Herrera, A. P., Maestre, D., and Cremades, A. (2019). Fe–TiO₂ nanopar-

- ticles synthesized by green chemistry for potential application in waste water photocatalytic treatment. **Journal of Nanotechnology** Article ID 4571848.
- Umar, M., and Aziz, H. A. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. **Organic Pollutants—Monitoring, Risk and Treatment** 8: 196–197.
- Vorkapic, D., and Matsoukas, T. (1999). Reversible agglomeration: A kinetic model for the peptization of titania nanocolloids. **Journal of Colloid and Interface Science** 214(2): 283–291.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., and Hashimoto, K. (1999). Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films** 351: 260–263.
- Wei, Y. L., Chen, K. W., and Wang, H. P. (2010). Study of chromium modified TiO₂ nanocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 10(8): 5456–5460.
- Wilke, K., and Breuer, H. D. (1999). The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 121(1): 49–53.
- Wu, M., Lin, G., Chen, D., Wang, G., He, D., Feng, S., and Xu, R. (2002). Sol–hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. **Chemistry of Materials** 14(5): 1974–1980.
- Zhan, S., Yang, J., Liu, Y., Wang, N., Dai, J., Yu, H., Gao, X., and Li, Y. (2011). Mesoporous Fe₂O₃-doped TiO₂ nanostructured fibers with higher photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science** 355: 328–333.
- Zhu, J., Deng, Z., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., Huang, J., and Zhang, L. (2006). Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺. **Applied Catalysis B: Environmental** 62(3–4): 329–335.