

ผลของการเจือโลหะต่อความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ช่วงวิสิเบิลของไททาเนียมไดออกไซด์

(Effect of Non-Metal Doping on The Visible Light Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide)

ณัฐญา คุ่มทรัพย์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน กรุงเทพมหานคร

บทคัดย่อ

บทความนี้มีวัตถุประสงค์เพื่ออธิบายหลักการเบื้องต้นของการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไททาเนีย และการปรับปรุงความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกช่วงวิสิเบิล จากผลการทบทวนงานวิจัยพบว่าการเจือด้วยโลหะสามารถช่วยให้ไททาเนียดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้เพราะการลดลงของแถบช่องว่างพลังงานอันเนื่องมาจากเกิดขึ้นพลังงานของสารเจือระหว่างแถบช่องว่างพลังงาน แต่ปัญหาหลักของการเจือโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียคือ มีความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกช่วงวิสิเบิลน้อยกว่าในช่วงยูวี ดังนั้น งานวิจัยในปัจจุบันและอนาคตจึงมุ่งเน้นที่การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกช่วงวิสิเบิลด้วยวิธีการเจือแบบผสม

คำสำคัญ : ไททาเนีย, วิสิเบิล, โลหะ, โฟโตคะตะไลติก

Abstract

The objectives of this article are to present an overview of the principle of titania photocatalysis and the improvement of photocatalytic activity under visible light. The results of the literature review show that doping with non-metal can extend the absorption in the visible light region because it can reduce the band gap of titania by forming doping levels in the band gap. The main problem with non-metal doped titania photocatalyst is that the photocatalytic activity under visible light is much lower than that under ultraviolet light. Therefore, the present and the future research should be focused on developing visible light driven photocatalysts with high catalytic activity by using codoping method.

Keywords : Titania, visible, non-metal, photocatalytic

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

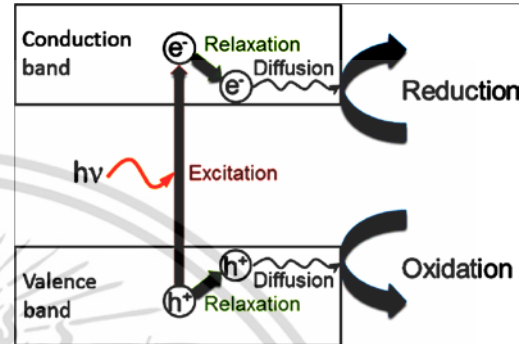
1. บทนำ

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกจึงต้องอาศัย องค์ประกอบสองอย่าง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาและ พลังงานแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากในสารกึ่งตัวนำมีระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band, VB) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band, CB) หรือที่เรียกว่า “แถบช่องว่างพลังงาน” (Band gap, BG) ก่อนข้างมาก แต่ในโลหะทรานสิชัน (Transition metal) VB และ CB จะอยู่ติดกันทำให้อิเล็กตรอน (Electron, e^-) ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไปที่ CB มีโอกาสกลับไปที่ VB ได้ และส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้น จึงไม่นิยมใช้โลหะทรานสิชันหรือโลหะตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษาวิจัยมากที่สุดคือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) หรือไททาเนีย เนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดี มีเสถียรภาพทางเคมีสูง ไม่เป็นพิษและราคาถูก [1]

ไททาเนียมีรูปผลึกที่สำคัญ 3 แบบ โดยแต่ละแบบมีค่า BG แตกต่างกันได้แก่ บรูคไลท์ (BG ~ 3.2 eV) อนาเทส (BG ~ 3.2 eV) และรูไทล์ (BG ~ 3.0 eV) [2] ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ เช่น เฟอร์ริออกไซด์ (Fe_2O_3) ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เป็นต้น การมี BG กว้างทำให้ต้องใช้แหล่งพลังงานจากแสงยูวี ($\lambda < 400$ nm) ในการกระตุ้น e^- ที่อยู่ใน VB ให้เคลื่อนที่ไปยัง CB โดย e^- จะเคลื่อนที่อย่างอิสระใน CB และเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโมเลกุลของออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้บนผิวของไททาเนีย เกิดเป็น Superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถเกิดปฏิกิริยาลดออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ เช่น สารประกอบคลอโรฟีนอล, ยูเรีย, และสารจำพวกสี ย้อม ให้อยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำได้ ในขณะที่ VB จะเกิดเป็นโฮล (Hole, h^+) ซึ่งมีประจุบวกและเคลื่อนที่อย่างอิสระใน VB ไปที่ผิวของของไททาเนียและเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันกับโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่บนผิวของไททาเนียเกิดเป็น Hydroxyl radicals ($\cdot OH$) ซึ่งมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ความว่องไวในปฏิกิริยามาก และสามารถย่อยสลายสารมลพิษที่อยู่ใกล้เคียง ให้อยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้เช่นกัน ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการเกิด “คู่อิเล็กตรอน-โฮล” (Electron-Hole pairs) [3] ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ [3]

2. การปรับปรุงไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีความว่องไวในช่วงวิสิเบิล

นักวิจัยส่วนใหญ่พยายามปรับปรุงประสิทธิภาพของไททาเนียด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อให้สามารถเร่งปฏิกิริยาภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงในช่วงวิสิเบิลได้ เนื่องจากในแสงอาทิตย์จากธรรมชาติมีปริมาณของแสงช่วงวิสิเบิล ($\lambda = 400-700$ nm) มากถึง 43% ซึ่งมากกว่าแสงยูวีซึ่งมีเพียง 5% [4] วิธีการทำให้ไททาเนียสามารถเร่งปฏิกิริยาในช่วงวิสิเบิลได้นั้นสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การเจือด้วยโลหะ การเจือด้วยโลหะ และการเตรียมให้ไททาเนียมีโครงสร้างแบบรีดิวซ์ เป็นต้น [5] แม้จะมีรายงานว่า การเจือโลหะทรานสิชันบางชนิด เช่น วานาเดียม (V) [6], โครเมียม (Cr) [7], และเหล็ก (Fe) [8] ทำให้ไททาเนียเร่งปฏิกิริยาได้ดีในช่วงวิสิเบิล แต่การเจือโลหะยังคงมีข้อจำกัดหลายประการคือ โลหะที่เจือเข้าไปอาจถูกกัดกร่อนด้วยแสงและทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางในการรวม e^- และ h^+ เข้าด้วยกัน (Recombination center) [9] นอกจากนี้ยังพบว่าการเจือโลหะทำให้ BG ลดลง แต่ความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกไม่ได้เพิ่มขึ้นตามการลดลงของ BG ทั้งนี้เพราะโลหะที่เจือไม่ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไททาเนียทั้งหมดแต่มีบางส่วนเหลืออยู่ที่ผิวและบดบังตำแหน่งที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเป็นผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง [2]

การเจือด้วยโลหะจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจส่วนใหญ่เริ่มหันมาให้ความสนใจ เพราะนอกจากจะสามารถทำให้ไททาเนียเร่งปฏิกิริยาในช่วงวิลิเบิลได้แล้ว ยังช่วยให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดได้ดีกว่าเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับกาเจือด้วยโลหะ

3. การเจือโลหะในไททาเนียมีดออกไซด์

ชนิดของโลหะที่ถูกนำมาศึกษาและทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ได้แก่ ไนโตรเจน (N) ซัลเฟอร์ (S), ฟอสฟอรัส (F), ไอโอดีน (I), และคาร์บอน (C) เป็นต้น ไททาเนียที่เจือด้วยโลหะจะมีคุณสมบัติและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งทำให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงวิลิเบิลได้ อธิบายได้ดังนี้ [10]

3.1 การเจือโลหะทำให้แบนด์แก๊ปแคบลง

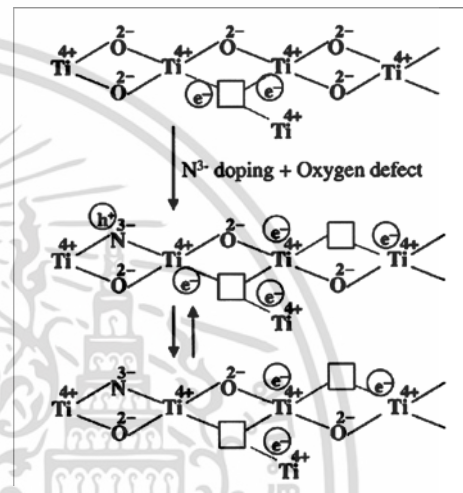
Asashi และคณะ [11] พบว่าการเจือด้วยไนโตรเจน ทำให้เกิดการไฮบริดเซชันของ e^- ในออร์บิทัล N 2p และออร์บิทัล O 2p เนื่องจากมีค่าพลังงานใกล้เคียงกัน การรวมออร์บิทัลนี้ทำให้ BG แคบลงจึงสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิลิเบิลได้ ซึ่ง Kosowska และคณะ [12] รายงานว่าการเจือไนโตรเจนทำให้ BG ลดลงจาก 3.2 eV เหลือเพียง 2.64 eV เท่านั้น

3.2 การเจือโลหะทำให้เกิดระดับพลังงานของสารเจือ

Irie และคณะ [13] อธิบายว่าอะตอมของไนโตรเจนที่เจือเข้าไปนั้นจะเข้าไปแทนที่อะตอมของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างของไททาเนียเกิดเป็นระดับชั้นพลังงานของสารเจืออยู่เหนือ VB การฉายแสงในช่วงยูวี จะสามารถกระตุ้นได้ทั้ง e^- ที่อยู่ใน VB และที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานของสารเจือ ส่วนการฉายแสงในช่วงวิลิเบิลจะกระตุ้นได้เฉพาะ e^- ที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานของสารเจือเท่านั้น ดังนั้น การฉายด้วยแสงยูวีจึงมีจำนวน e^- ที่ถูกกระตุ้นมากกว่า ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนมีความว่องไวมากกว่าการฉายด้วยแสง วิลิเบิล

3.3 การเจือโลหะทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน

Hashimoto และคณะ [14] รายงานว่าไนโตรเจนอะตอมที่เจือซึ่งอยู่ในรูปไอออน N^{3-} จะเข้าแทนที่ตำแหน่งของไอออน O^{2-} ในโครงสร้าง และในขณะเดียวกันสามารถทำให้เกิด Oxygen vacancies (OV) ขึ้นในโครงสร้างเป็นชั้นพลังงานใหม่ อยู่ระหว่าง VB และ CB ของไททาเนีย จึงช่วยให้ไททาเนียมีความว่องไวในช่วงวิลิเบิลได้ การเกิด OV แสดงดังรูปที่ 2



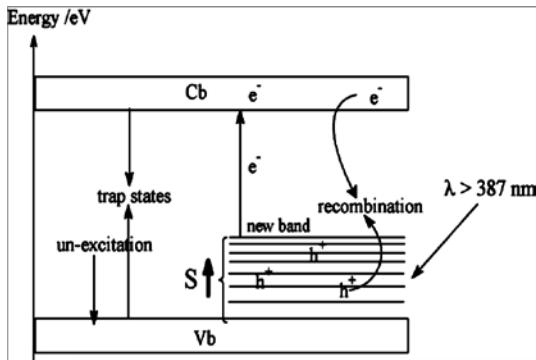
รูปที่ 2 แผนภาพแสดงการเกิดที่ว่างออกซิเจนในไททาเนียที่เจือด้วยไนโตรเจน [15]

4. ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

4.1 ปริมาณของโลหะที่เจือ

Lui และ Chen [16] ศึกษาการเจือซัลเฟอร์โดยใช้ Thiourea (TU) เป็นแหล่งซัลเฟอร์ และพบว่าอะตอมของซัลเฟอร์จะเข้าไปในโครงสร้างของไททาเนีย เกิดเป็นชั้นพลังงานใหม่อยู่เหนือ VB ทำให้ BG แคบลง โดยชั้นพลังงานใหม่นี้จะยกตัวสูงขึ้นตามปริมาณการเจือซัลเฟอร์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเจือในปริมาณที่มากเกินไป (อัตราส่วนโดยมวลของ TU:TiO₂ >1) ซัลเฟอร์ที่เจือจะทำหน้าที่เป็น Recombination center ซึ่งส่งผลให้ความว่องไวในปฏิกิริยาลดลง แผนภาพการเกิดชั้นพลังงานของสารเจือซัลเฟอร์แสดงดังรูปที่ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3 การเกิดขึ้นพลังงานของสารเจือซัลเฟอร์ [16]

4.2 ชนิดของสารตั้งต้นสำหรับเตรียมโลหะที่เจือ

สารตั้งต้นแต่ละชนิดจะให้สถานะทางเคมี (Chemical state) ของสารเจือที่แตกต่างกัน Cheng และคณะ [17] ได้ศึกษาการเจือไนโตรเจนโดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกันสองชนิด คือ สารละลายแอมโมเนีย (NH_3) และ แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) พบว่าการใช้สารตั้งต้นที่ต่างกันทำให้เกิดสถานะทางเคมีของไนโตรเจนที่แตกต่างกัน การใช้ NH_4Cl เป็นสารตั้งต้นจะเกิดการแทนที่อะตอมของออกซิเจนในโครงผลึกไททาเนียเป็นแบบ O-Ti-N ส่วนการใช้ NH_3 เป็นสารตั้งต้นจะเกิดทั้งการแทนที่ออกซิเจนในโครงผลึกแบบ O-Ti-N และแทรกอยู่บนพื้นผิวแบบ Ti-O-N สถานะทางเคมีของสารเจือที่เป็น NH_3 จะให้ BG แคบกว่า สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดีกว่า มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิวมากกว่า และประสิทธิภาพในการแยก e^- และ h^+ สูงกว่า จึงสามารถย่อยสลาย Rhodamine B ได้ดีกว่าสารเจือที่เป็น NH_4Cl

4.3 ชนิดของไอออนโลหะที่เจือ

การเจือโลหะหรือโลหะในไททาเนียอาจทำให้เกิดการแทนที่อะตอมในโครงผลึกของไททาเนีย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนที่เจือ การเจือด้วยโลหะซึ่งอยู่ในรูปไอออนบวกจะเกิดการแทนที่อะตอมของไททาเนียม (Ti^{4+}) ในโครงผลึกและเกิดขึ้นพลังงานใหม่ของสารเจือที่ตำแหน่งต่ำกว่า CB ในขณะที่การเจือด้วยโลหะซึ่งอยู่ในรูปไอออนลบ จะเกิดการแทนที่อะตอมของออกซิเจน (O^{2-}) ในโครงผลึกและเกิดขึ้นพลังงานใหม่ของสารเจือที่ตำแหน่งเหนือ VB ผลงานวิจัยจำนวนหนึ่ง [18-20] รายงานว่าการเจือด้วยไอออนบวกช่วยให้การดูดกลืนแสงและการ

เร่งปฏิกิริยาในช่วงวิสิเบิลดีกว่าการเจือด้วยไอออนลบ แต่การเจือด้วยโลหะมีข้อจำกัดในเรื่องของการเกิด Recombination center ใได้ง่ายกว่าการเจือด้วยโลหะ ดังนั้น นักวิจัยจึงพยายามค้นหาวิธีการเจือโลหะในสภาพของไอออนบวก Su และคณะ [21] เปรียบเทียบการเจือไอโอดีนในสภาพที่เป็นไอออนบวก ($\text{I}^{+7} - \text{I}^{+5}$) และไอออนลบ (I^-) ซึ่งพบว่า การเจือด้วยไอออนบวกจะเกิดชั้นพลังงานที่อยู่ใกล้กับ CB มากกว่าการเจือด้วยไอออนลบ ส่งผลให้สามารถดูดกลืนแสงทั้งในช่วงยูวีและวิสิเบิลได้ดีกว่า ช่วยเพิ่มจำนวนของ e^- และ h^+ ที่ถูกกระตุ้นจึงมีความไวในปฏิกิริยาแบบใช้แสงสูงกว่า

5. แนวโน้มการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเจือโลหะในไททาเนียมไดออกไซด์

ปัญหาหลักของไททาเนียที่เจือด้วยโลหะคือ ความไวในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิลยังน้อยกว่าการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงยูวีอยู่มาก การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในปัจจุบันและอนาคตจึงมุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความไว และเพิ่มเสถียรภาพการใช้งานในช่วงวิสิเบิลโดยการเจือแบบผสม ซึ่งอาจมีทั้งการเจือผสมระหว่างอโลหะกับอโลหะ เช่น การเจือผสมระหว่างไนโตรเจนและซัลเฟอร์ [22] พบว่ามีความไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกมากกว่าการเจือไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียว หรือการเจือผสมระหว่างอโลหะกับโลหะ เช่น การเจือผสมระหว่างไนโตรเจนและทังสเทน [23], ไนโตรเจนและเหล็ก [24] ต่างแสดงให้เห็นว่าสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกได้ เมื่อเปรียบเทียบกับสารเจือด้วยโลหะหรือโลหะเพียงชนิดเดียว Gai และคณะ [25] อธิบายว่าการเจือผสมระหว่างไอออนลบและไอออนบวกไม่เพียงแต่ช่วยลด BG แต่ยังช่วยลดการกลับมารวมตัวกันของ e^- กับ h^+ ได้อีกด้วย เนื่องจากเกิดสถานะเป็นกลาง (Neutralization) ระหว่างประจุบวกและประจุลบขึ้นในไททาเนีย นอกจากนี้ยังมีการเจือด้วยโลหะและโลหะมากกว่าสองชนิด เช่น การเจือโลหะร่วมกับโลหะในกลุ่มแลนทาไนด์ เช่น Nd, La, Ce และ Sm โดย Xiao และคณะ

เอ็กส เรนเป็นเอ็กส รีทสองวันเวสส์ ที่รับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[26] ศึกษาการเชื่อมสมระหว่างคาร์บอน ซัลเฟอร์และซามา เรียม (Sm) พบว่าไททาเนียที่เชื่อมแบบผสมสามชนิดให้ความว่องไวสูงกว่าการเชื่อมสองชนิดระหว่างคาร์บอนและซัลเฟอร์มาก ข้อดีของการเชื่อมแบบผสม คือ จะทำให้ได้ไททาเนียที่มีคุณลักษณะเฉพาะยิ่งกว่าการเชื่อมด้วยธาตุชนิดเดียว จึงช่วยลดการเกิด Recombination center ได้ดีกว่า และคุณลักษณะเฉพาะของสารเชื่อมแต่ละชนิดจะช่วยส่งเสริมให้ไททาเนียมีความว่องไวเพิ่มขึ้นในช่วงวิลิเบิล

6. สรุป

การปรับปรุงไททาเนียด้วยวิธีการเจือโลหะ ช่วยทำให้ไททาเนียมีความว่องไวในช่วงวิลิเบิล และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแยกอิเล็กตรอนและโฮลออกจากกัน อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกในแสงวิลิเบิลของไททาเนียที่เจือด้วยโลหะยังคงต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาในแสงยูวี ดังนั้น แนวโน้มการวิจัยในอนาคตจึงอยู่ที่การพยายามปรับปรุงประสิทธิภาพของไททาเนียที่เจือด้วยโลหะให้ดีขึ้นด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การเชื่อมผสมด้วยโลหะหรือโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป การใช้เทคนิคและวิธีการใหม่ๆ ในการเจือ หรือการใช้สารแรกเริ่มชนิดใหม่ๆ ของโลหะที่ใช้เจือ เป็นต้น หากความพยายามของนักวิจัยประสบผลสำเร็จ จะเป็นคุณประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อมในสถานะการณที่มีข้อจำกัดด้านพลังงาน เพราะกระบวนการดังกล่าวสามารถกำจัดสารมลพิษได้โดยใช้แหล่งพลังงานแสงอาทิตย์จากธรรมชาติที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] Y.D. Hou, X.C. Wang, L. Wu, X.F. Chen, Z.X. Ding, X.X. Wang and X.Z. Fu, "N-doped $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation", *Chemosphere*, Vol.72, No.4, pp.414-421, Jun., 2008.
- [2] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari and D.D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.125, pp.331-349, Aug., 2012.
- [3] K. Nakata and A. Fujishima, " TiO_2 photocatalysis: Design and applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol.13, No.3, pp.169-189, Sep., 2012.
- [4] R. Levinson, P. Berdahl and H. Akbari, "Solar spectral optical properties of pigments—Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.89, No.4, pp.319-349, Dec., 2005.
- [5] G.C. Collazzo, E.L. Foletto, S.L. Jahn and M.A. Villetti, "Degradation of direct black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO_2 as photocatalyst", *Journal of Environmental Management*, Vol.98, pp.107-111, May, 2012.
- [6] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota and O. Yamaguchi, "Sol-gel-derived $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ films and their photocatalytic activities under visible light irradiation", *Materials Science and Engineering: B*, Vol.108, No.3, pp.187-193, May, 2004.
- [7] E. Borgarello, J. Kiwi and M. Graetzel, "Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.104, No.11, pp.2996-3002, Jun., 1982.
- [8] X. Zhang and L. Lei, "One step preparation of visible-light responsive Fe- TiO_2 coating photocatalysts by MOCVD", *Materials Letters*, Vol.62, No.6-7, pp.895-897, Mar., 2008.
- [9] K.E. Karakitsou and X.E. Verykios, "Effects of altrivalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.97, No.6, pp.1184-1189, Feb., 1993.
- [10] A. Zaleska, "Doped- TiO_2 : A Review", *Recent Patents on Engineering*, Vol.2, No.3, pp.157-164, Nov., 2008.

- [11] R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible- light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science*, Vol.293, No.5528, pp.269-271, Aug., 2001.
- [12] B. Kosowska, S. Mozia, A.W. Morawski, B. Grzmil, M. Janus and K. Kaucki, "The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂ · xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.88, No.3, pp.269-280, Aug., 2005.
- [13] H.Irie, Y.Watanabe and K.Hashimoto, "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, No.23, pp.5483-5486, Jun., 2003.
- [14] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects", *AAPPS Bulletin*, Vol.17, No.6, pp.12-28, Dec., 2007.
- [15] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Triyama, O. Marsumato and S. Sugihara, "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping", *Applied Catalysis B*, Vol.42, No.4, pp.403-409, Jun., 2003.
- [16] S. Liu and X. Chen, "A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.152, No.1, pp.48-55, Mar., 2008.
- [17] X. Cheng, X. Yu and Z. Xing, "Enhanced photoelectric property and visible activity of nitrogen doped TiO₂ synthesized from different nitrogen dopants ", *Applied Surface Science*, Vol.268, pp.204-208, Mar., 2013.
- [18] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light", *Applied Catalysis A: General*, Vol.265, No.1, pp.115-121, Jun., 2004.
- [19] T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima and Z. Miyamoto, "Degradation of Methylene Blue on Carbonate Species-doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Light", *Chemistry Letters*, Vol.33, No.6, pp.750-751, Jun., 2004.
- [20] T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku and R. Inaba, "Photocatalytic activity of a TiO₂ photocatalyst doped with C⁴⁺ and S⁴⁺ ions having a rutile phase under visible light", *Catalysis Letters*, Vol.98, No.4, pp.255-258, Dec., 2004.
- [21] Y. Su, Y. Xiao, X. Fu, Y. Deng and F. Zhang, "Photocatalytic properties and electronic structures of iodine-doped TiO₂ nanotubes", *Materials Research Bulletin*, Vol.44, No.12, pp.2169-2173, Dec., 2009.
- [22] M. Behpour and V. Atouf, "Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation", *Applied Surface Science*, Vol.258, No.17, pp.6595-6601, Jun., 2012.
- [23] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila and J. Zhang, "Study of new states in visible light active W, N co-doped TiO₂ photo catalyst", *Materials Research Bulletin*, Vol.47, No.11, pp.3083-3089, Nov., 2012.
- [24] X. Li, Z. Chen, Y. Shi and Y. Liu, "Preparation of N, Fe co-doped TiO₂ with visible light response", *Powder Technology*, Vol.207, No.1-3, pp.165-169, Feb., 2011.
- [25] Y.Q. Gai, J.B. Li, A.S. Li, J.B. Xia and S.H. Wei, "Design of narrow-gap TiO₂: A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity ", *Physical Review Letters*, Vol.102, No.3, pp.036402-036405, Jan., 2009.
- [26] Q. Xiao, L. Ouyang, L. Gao and W. Jiang, "One-step hydrothermal preparation and photocatalytic activity of (C, S, Sm)-tridoped mesoporous TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.124, No.2-3, pp.1210-1215, Dec., 2010.