รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเพิ่มประสิทธิภาพของสารโฟโตแคตะลิสต์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโครงสร้างไฮบริดของลวดนาโนและอนุภาคนาโน

Performance enhancement of titanium dioxide photocatalyst by hybrid structures of nanowires and nanoparticles

คณะนักวิจัย

ดร. มัทนา ฆังคะมโณ

รศ. กัลยาณี คุปตานนท์

ผศ.ดร.มาหามะสูไฮมี มะแซ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจาปีงบประมาณ 2560-2561 รหัสโครงการ ENG600213S

สมอ

เลขหมู่.....

Bib Key.....440180

28 เม.ย. 2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักด้วยการเตรียมเป็นโครงสร้างผสมระหว่างลวดนาโนหรือเข็มขัดนาโน อนุภาคนาโน ท่อนาโน และกราฟีน ซึ่งสารโฟโตแคตะลิสต์นี้ได้ถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ปริมาณการเจือต่างๆ และศึกษาผลของการเจือต่อโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมททิลลีนบลูภายใต้รังสียูวี ซึ่งการทดลองได้ถูกแบ่งเป็น 3 การทดลองหลัก คือ (1) การสังเคราะห์สารโฟโตแคตะลิสต์ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (TiO_2-B) ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นลวดนาโนหรือเข็มขัดนาโน เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์และดิสโพรเซียมที่มีโครงสร้างเป็นอนุภาคนาโนผสมกับกราฟีน (2)การสังเคราะห์สารโฟโตแคตะลิสต์ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (TiO_2-B) โครงสร้างเป็นเส้นลวดนาโนเจือด้วยทังสเตนออกไซด์และดิสโพรเซียม ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นอนุภาคนาโนแล้วเคลือบด้วยไนโอเบียมออกไซด์ และ (3) การสังเคราะห์สารโฟโตแคตะลิสต์เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (TiO_2-B) ที่มีโครงสร้างผสมกับท่อนาโนทินออกไซด์และเจือด้วยอิตเตรียมที่มีโครงสร้างเป็นอนุภาคนาโน

จากผลการทดลองที่ (1) พบว่า อุณหภูมิและเวลามีผลต่อการเปลี่ยนเฟสของเส้นลวดนาโน TiO_2 ซึ่งโมโนคลีนิก TiO_2 (B-phase) เกิดที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 200 และ 220 องศาเซลเซียส ที่เวลา 24 ชั่วโมง ในขณะที่ ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส จะได้ อะนาเทส TiO_2 แต่ถ้าให้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเป็น 72 ชั่วโมง พบว่าอะนาเทส TiO_2 เปลี่ยนเป็น โมโนคลีนิก TiO_2 ได้ ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส (เสนอโดยบทความตีพิมพ์ที่ 1) เมื่อทำการเจือด้วยดิสโพรเซียม พบว่าดิสโพรเซียม (Dy) มีผลต่อโครงสร้างผลึกและประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมททิลลีนบลู นั่นคือ ที่ปริมาณการเจือ Dy มากเกินไป (1 mol%) ส่งผลให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากโมโนคลีนิคเป็นอะนาเทสและรูปร่างเปลี่ยนจากเส้นลวดนาโนเป็นอนุภาคนาโน (เสนอโดยบทความตีพิมพ์ที่ 2) นอกจากนี้ยังพบว่า Dy ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมททิลลีนบลูอย่างมาก ทั้งภายใต้รังสียูวีและฟลูออเร็สเซ็นท์ และพบว่าปริมาณการเจือที่ดีที่สุด คือ 0.1 เปอร์เซ็นต์โมล (เสนอโดยบทความตีพิมพ์ที่ 2) แต่การเจือคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมด้วยดิสโพรเซียมไม่พบการส่งเสริมการย่อยสลายสีเมททิลลีนบลูแต่อย่างใด (ภาคผนวก ข1) และเมื่อทำการผสมด้วยกราฟีนที่ปริมาณกราฟีนต่างๆพบว่ากราฟีนช่วยเพิ่มความนำไฟฟ้าให้กับสารโฟโตแคตะลิสต์อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือกราฟีน (ภาคผนวก ข2)

จากผลการทดลองที่ (2) พบว่า การเจือทังสเตนออกไซด์ส่งผลต่อโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี เช่น ขนาดของผลึก แลตทิซพารามิเตอร์ ปริมาณหน่วยเซลล์ แถบช่องว่างพลังงาน และปริมาณตำหนิของผลึกภายในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งผลของประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (โครงสร้างโมโนคลินิก) มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเจือด้วยทังสเตนออกไซด์ในปริมาณสูงขึ้นแปรผันตั้งแต่ 0 ถึง 5 เปอร์เซ็นต์โมล (10.3 ถึง 20.7 นาโนเมตร) (เสนอโดยบทความตีพิมพ์ที่ 3) และพบว่าการเจือทังสเตนออกไซด์ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โมล มีประสิทธิภาพการนำไฟฟ้ากระแสตรงและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 3.20×10^{-8} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และ 0.017 ตามลำดับ และเมื่อทำการเจือร่วมด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์และเคลือบด้วยไนโอเบียมออกไซด์ พบว่า เส้นลวดไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากการฟอร์มตัวของอนุภาคนาโนไนโอเบียมออกไซด์ ซึ่งช่วยเพิ่มการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้มากกว่า 91 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 120 นาที ขณะเดียวกันเส้นลวดไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีเจือร่วมกับทังสเตน

ออกไซด์และดิสโพรเซียมออกไซด์แล้วเคลือบด้วยไนโอเบียมออกไซด์ที่ 5 เปอร์เซ็นต์โมล มีสภาพการนำไฟฟ้ากระแสตรงและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 19.5×10^{-8} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และ 0.057 ตามลำดับ (ภาคผนวก ข3)

จากผลการทดลองที่ (3) พบว่า ท่อนาโนทินออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้สำเร็จโดยใช้เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์เป็นเทมเพลท หลังจากนั้นจึงทำการรีดิวซ์เทมเพลทออก ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้นี้ มีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากประกอบไปด้วยนาโนคริสตัลของทินออกไซด์ ในขณะที่เส้นลวดนาโนโมโนคลีนิคไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นผิวเรียบ (ภาคผนวก ง) ขนาดผลึกของท่อนาโนทินออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ง) และเมื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลลีนบลูของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์ โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณท่อนาโนทินออกไซด์ต่อสมบัติดังกล่าว พบว่าเมื่อสัดส่วนปริมาณท่อนาโนเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้วัสดุมีค่าการดูดซับเมทิลลีนบลูได้สูงขึ้นถึง 62.5 และ 66.1 เปอร์เซ็นต์ ที่ใช้ปริมาณเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีต่อท่อนาโนทินออกไซด์ 2:1 และ 1:2 ตามลำดับ ในขณะที่เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีมีค่าการดูดซับเพียง 29.8 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำสารละลายที่บรรจุวัสดุผสมดังกล่าวฉายแสงอัลตร้าไวโอเลตและวัดค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่าสัดส่วนท่อนาโนทินออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้ย่อยสลายเมทิลลีนบลูได้มากขึ้นหลังจากฉายแสงอัลตร้าไวโอเลตผ่านไป 120 นาที โดยเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงสุดที่สัดส่วนเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีต่อท่อนาโนทินออกไซด์ 2:1 เท่ากับ 72.4 เปอร์เซ็นต์ เมื่อคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้สูงสุด คือ 0.0106 ต่อวินาที ในขณะที่เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีมีการย่อยสลายเพียง 62.8 เปอร์เซ็นต์ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ 0.0078 ต่อวินาที (ภาคผนวก ข4) และเมื่อนำโครงสร้างผสมนี้มาเจือด้วยอิตเตรียม พบว่า อิทธิพลของสารเจือ มีผลต่อสมบัติการย่อยสลายเมทิลีนบลู อิตเตรียมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับและการย่อยสลายเมทิลลีนบลูเพิ่มขึ้นโดยวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทียมไดออกไซด์เฟสบีร่วมด้วยท่อนาโนทินออกไซด์ที่ทินออกไซด์เจือด้วยอิตเตรียมจะต้องเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ร่วมกับการใช้ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ร่วมด้วย ซึ่งปริมาณอิตเตรียม 3 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีค่าการนำไฟฟ้าและค่าความจุสูงกว่าไทเทเนียมได้ออกไซด์เฟสบีบริสุทธิ์ และเมื่อทดสอบสมบัติการย่อยสลายเมทิลลีนบลูก็แสดงถึงประสิทธิภาพการดูดซับ การย่อยสลาย และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด ซึ่งสูงกว่าเส้นลวดนาโนไทเทียมไดออกไซด์เฟสบีด้วย(ภาคผนวก ข4)

Abstract

This research aims to synthesize titanium dioxide-based photocatalysts with various dopants and hybrid structures. The doping contents were varied and the hybrid structures included nanoparticles, nanowires, nanotubes, and graphene. The effects of doping dosages and hybrid structures on crystal structure, crystallite size, morphology, photocatalytic activity, and electrical properties were investigated.

Three main experiments were carried out based on the objectives; (1) Synthesis and characterization of CuO/Dy co-doped monoclinic TiO_2 nanowires hybrid with graphene, (2) Synthesis and characterization of WO_3/Dy_2O_3 co-doped monoclinic TiO_2 nanowires hybrid with Nb_2O_5 nanoparticles, and (3) Synthesis and characterization of Y doped monoclinic TiO_2 nanowires hybrid with SnO_2 nanotubes

The first experiment presents that pure monoclinic TiO_2 nanowires were successfully synthesized via hydrothermal method. Its formation was significantly dependent on hydrothermal temperature and time. When the nanowires were doped with Dy at various doping concentrations, Dy effects could be observed. Crystal structure of the nanowires changed from monoclinic to anatase when very high concentration (1 mol%) of Dy was introduced. Furthermore, Dy doping enhanced photocatalytic activity under UV light which the optimized condition was 0.1 mol%Dy. Then, when graphene was added into the optimized catalyst, a significant enhancement in electrical conductivity of the catalyst was noticed. However, when the catalyst was incorporated with CuO, a decreased photocatalytic activity was observed.

The second experiment shows that incorporation of WO_3 into the monoclinic TiO_2 nanowires did affect its crystal structure, crystallite size, unit cell volume, band gap energy, and defect concentration as well as photocatalytic activity and electrical properties of the catalyst. It was found that crystallite size of the monoclinic TiO_2 increased with WO_3 doping content. Both the fastest degradation rate of methylene blue dye and highest electrical conductivity were found on the catalyst with 1 mol%WO_3. Furthermore, when Dy_2O_3 was introduced and Nb_2O_5 nanoparticles were coated on the catalyst, a significant enhancement in photocatalytic activity was clearly observed which more than 91% degradation of methylene blue dye within 120 min under UV light.

The third experiment demonstrates the success in the synthesis of SnO_2 nanotube using MnO nanowires as a template. The nanotubes were rough surface due to the formation of SnO_2 nanocrystals along the tube length. Its crystallite size increased with the amount of the precursor used. Furthermore, it was found that photocatalytic activity increased with the

increased SnO_2 nanotubes. When doping the catalyst with Y, a significant enhancement in photocatalytic activity was observed. The highest degradation rate of methylene blue dye was found on the catalyst with 3 mol%Y