



## วารสารวิชาการ วิศวกรรมศาสตร์ ม.อบ. UBU Engineering Journal

บทความวิจัย

### การย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 บนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Fe-N-TiO<sub>2</sub> โดยการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล

### Reactive red 120 dye degradation over Fe-N-TiO<sub>2</sub> photocatalysts by adsorption and reaction under visible irradiation

อนูธิดา พวงปัญญา<sup>1</sup> พินิจ กิจขุนทด<sup>2</sup> กิติโรจน์ หวันตาหลา<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

<sup>2</sup> สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นครราชสีมา 30000

<sup>3</sup> ศูนย์การจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Anutida Puangpanya<sup>1</sup> Pinit Kidkhunthod<sup>2</sup> Kitirote Wantala<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University Khon Kaen 40002

<sup>2</sup> Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 30000

<sup>3</sup> Research Center for Environment and Hazardous Substance Management (EHSM), Khon Kaen University, Khon Kaen 40002

\* Corresponding author.

E-mail: kitirote@kku.ac.th; Telephone: 0-4300-9700 Ext. 45705

#### บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไนโตรเจนไททาเนียมไดออกไซด์โดยการเจือเหล็ก (Fe-N-TiO<sub>2</sub>) ต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ภายใต้แสงวิสิเบิล ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือเหล็กร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub>) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเจือเหล็ก (N-TiO<sub>2</sub>) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า (P25) คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ลักษณะสัณฐานวิทยา พื้นที่ผิวจำเพาะสถานะออกซิเดชันของธาตุ ช่องว่างพลังงาน และค่าความเป็นแม่เหล็ก ได้ทำการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) Field emission scanning electron microscope (FESEM) N<sub>2</sub>-adsorption-desorption X-ray photoemission spectroscopy (XPS) UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRs) และ Versalab (VSM) ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> และ P25 พบเฟสอนาเทสเป็นหลัก และเฟสรูไทล์พบเพียงเล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> พบว่าความเป็นผลึกของเฟสอนาเทสลดลงและไม่พบเฟสรูไทล์ การเจือเหล็กทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกขนาดเล็กประมาณ 10-11 นาโนเมตร ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคนาโนเมตร และเมื่อมีการเจือเหล็กขนาดของอนุภาคเล็กลง พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คำนวณโดยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดโดยมีค่าประมาณ 115 ตารางเมตรต่อกรัม สถานะออกซิเดชันของเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีเลขออกซิเดชันเป็น Fe<sup>3+</sup> ซึ่งการเจือเหล็กสามารถลดช่องว่างพลังงานจาก 2.94 อิเล็กตรอนโวลต์ (N-TiO<sub>2</sub>) เป็น 2.70 อิเล็กตรอนโวลต์ และค่าความเป็นแม่เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีค่าความเป็นแม่เหล็กประมาณ 0.011 emuต่อกรัม ผลของการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 โดยการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิล ผลพบว่าประสิทธิภาพการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีค่าสูงถึงร้อยละ 99 และมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> และ P25 สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไนโตรเจนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับปรุงโดยการเจือเหล็กสามารถย่อยสลายมลพิษได้จริงภายใต้แสงวิสิเบิล

## คำสำคัญ

การเจือด้วยโลหะ การเจือด้วยอโลหะ การเจือร่วมกัน ไฮโดรเทอร์มอล ไททาเนียมไดออกไซด์ สีย้อมรีแอคทีฟเรด 120

## Abstract

The aim of this research was to study the improvement of nitrogen titanium dioxide catalysts by doping with iron (Fe-N-TiO<sub>2</sub>) on degradation performance of reactive red 120 dye under visible light. Fe-N-TiO<sub>2</sub> and N-TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by hydrothermal method without calcination process. In this work, the catalysts were studied to compare the dye removal efficiency. The catalysts were titanium dioxide with doping 1 percent by weight of iron (1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub>), without iron doping catalyst (N-TiO<sub>2</sub>), and commercial catalyst (P25). The physical and chemical properties of catalysts such as crystal structure, crystallite size, morphology, specific surface area, oxidation state of elements, energy band-gap and magnetism value were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscope (FESEM), N<sub>2</sub>-adsorption-desorption, X-Ray photoemission spectroscopy (XPS), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRs) and Versalab (VSM), respectively. The results found that N-TiO<sub>2</sub> and P25 catalysts were mainly obvious the anatase crystalline phase with small amount of rutile phase. On the other hand, 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> catalyst was found the decreasing of anatase crystallinity and disappearing of rutile phase. The doping with iron, the smaller anatase crystallite size was observed as about 10-11 nm. The morphology of catalysts prepared by the hydrothermal technique showed nearly spherical shape and nano-size. However, the catalyst with iron doping was obvious in smaller size than that without iron. The specific surface area of the catalysts calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation was found that catalyst doping with iron has the highest specific surface area as about 115 m<sup>2</sup>/g. The oxidation state of iron was indicated in the Fe<sup>3+</sup> electronic state. The iron doping (1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> catalyst) can reduce the energy band-gap from 2.94 eV (N-TiO<sub>2</sub>) to 2.70 eV. Moreover, the magnetism of 1.0%-Fe-N-TiO<sub>2</sub> catalyst was about 0.011 emu/gram. The result of the reactive red 120 dye removal in both adsorption and photocatalytic reaction under visible light were found that the efficiency of the 1.0%-Fe-N-TiO<sub>2</sub> catalyst was 99% degradation and gave the highest performance as compared with the N-TiO<sub>2</sub> and P25 catalysts. It can be concluded that the nitrogen titanium dioxide catalyst modified by iron doping can actually be used to decompose pollutants under visible light.

## Keywords

metal doping; non-metal doping; co-doping; hydrothermal; titanium dioxide; reactive red 120 dye

## 1. คำนำ

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความสำคัญและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) ซึ่งมีผู้ศึกษาวิจัยมาแล้วว่าสามารถใช้ TiO<sub>2</sub> ในการเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation) ในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง [1] และ TiO<sub>2</sub> สามารถใช้ประโยชน์ในการลดสีและลดความเป็นมลพิษของสารอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และเหมาะที่จะนำมาใช้ในการลดสีย้อม [2] เนื่องจากมีความเสถียรสูง มีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดี ไม่เป็นพิษ และมีราคาถูก [3] แต่กระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ยังมีข้อเสียอยู่คือ เมื่อมี

การให้พลังงานเข้าไปในระบบเพื่อเอาชนะค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band-gap) TiO<sub>2</sub> ยังมีช่องว่างพลังงานที่กว้าง (3-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายใต้แสงยูวีเท่านั้น (ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร) [4] ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาการสังเคราะห์และพัฒนาประสิทธิภาพของ TiO<sub>2</sub> กระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อลดช่องว่างของพลังงานเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ภายใต้แสงวิสิเบิล

งานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาและสังเคราะห์ TiO<sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเจือโลหะและอโลหะ การศึกษาการเจือด้วยอโลหะร่วมกับ TiO<sub>2</sub> เช่น ไนโตรเจน, คาร์บอน, ฟลูออรีน และซิลเฟอร์ [5-8] ประจุลบของอโลหะจะเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของ TiO<sub>2</sub> เพื่อสร้างระดับพลังงานเหนือระดับสูงสุด

ของวงวาเลนซ์ (Valence band) จึงทำให้ช่องว่างของวงแคบล [9] อีกทั้งการเจือโลหะได้รับการเสนอให้เป็นวิธีการที่มีแนวโน้มในการลดลงของพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวีไปยังแสงวิซิเบิล ไนโตรเจนเป็นโลหะที่ได้รับความนิยมและมีประสิทธิภาพมากที่สุดเนื่องจากมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของออกซิเจน N แทน O ในโครงสร้าง  $\text{TiO}_2$  ทำให้ช่องว่างของวงแคบล เนื่องจากสถานะ 2p ของอะตอม N ผสมกับ O 2p [10] และมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีและพลังงานไอออไนเซชันสูง [11] Barkul และคณะ [12] พบว่า  $\text{TiO}_2$  เจือด้วยไนโตรเจนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของโฟโตคะตาไลติก Asahi และคณะ [13] พบว่าการเจือไนโตรเจนไม่เพียงแต่เปลี่ยนการดูดซึมไปยังความยาวคลื่นที่ยาวขึ้นเท่านั้น แต่ยังช่วยเร่งอัตราของปฏิกิริยาเชิงแสงด้วย แต่การเจือด้วยโลหะในการทำปฏิกิริยาอาจเกิดการหลุดของอะตอมไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา [14] จึงมีการศึกษาการเจือด้วยโลหะร่วมกับ  $\text{TiO}_2$  เช่น เหล็ก นิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ แมงกานีส [15–18] โลหะเหล่านี้แสดงการลดลงของช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{TiO}_2$  และในขณะเดียวกันก็ลดอัตราการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole pairs) อย่างไรก็ตามความเข้มข้นการเจือที่สูงขึ้นของโลหะเหล่านี้ กลายเป็นศูนย์กลางของการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล [16] Halimeh และคณะ [19] แสดงการปรับปรุง  $\text{TiO}_2$  ในการสลายตัวด้วยแสงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Fe- $\text{TiO}_2$  โดยการกระตุ้นที่ความเข้มข้นแตกต่างกันสามารถลดช่องว่างพลังงานจาก 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ให้แคบลลงจนเหลือ 2.1 อิเล็กตรอนโวลต์ และเหล็กถือเป็นหนึ่งในโลหะทรานซิชันที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเจือใน  $\text{TiO}_2$  เนื่องจากรัศมีอะตอมของ  $\text{Fe}^{3+}$  ใกล้เคียงกับธาตุของ  $\text{Ti}^{4+}$  ดังนั้นตำแหน่งไทเทเนียมในโครงสร้าง  $\text{TiO}_2$  สามารถถูกแทนที่โดยง่ายด้วยไอออนเหล็ก และยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตาไลติกได้ดี [20] นอกจากนี้ยังพบว่าการเจือโลหะและโลหะรวมกันกับ  $\text{TiO}_2$  ให้ผลดีกว่าการเจือโลหะหรือโลหะเพียงชนิดเดียว Rivera และคณะ [21] พบว่าการเจือ Fe ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ในตัวเร่งปฏิกิริยา N- $\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการลดสีย้อม แต่ยังมีข้อเสีย คือ ปฏิกิริยาดำเนินได้ภายใต้แสงยูวีเท่านั้น Zou และคณะ [22] ได้รายงานการปรับปรุงที่สำคัญในการสลายตัวด้วยแสงของสีเมทิลลิโนบลู โดยการ

สังเคราะห์ Fe-N- $\text{TiO}_2$  ด้วยปริมาณการเจือเหล็ก 1.0% Fe-N- $\text{TiO}_2$  ให้ประสิทธิภาพดีที่สุดประมาณร้อยละ 63 เมื่อเทียบกับ  $\text{TiO}_2$  บริสุทธิ์ได้ประมาณร้อยละ 17 ภายใต้การฉายแสงวิซิเบิล การเจือร่วมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่วิธีโซลเจล (Solgel) โซลโวเทอร์มอล (Solvothormal) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น [23] การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีที่ง่ายและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งที่มีความเหมาะสมที่สุดในการเตรียมผลึกนาโน  $\text{TiO}_2$  ที่มีคุณภาพสูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบล [3] นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ได้ในขั้นตอนเดียวโดยไม่จำเป็นต้องแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง [24]

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โดยการเจือเหล็กเข้าไปในโครงสร้างของ N- $\text{TiO}_2$  ในขั้นตอนเดียวโดยไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ซึ่งเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ภายใต้แสงวิซิเบิล และเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เจือเหล็ก (N- $\text{TiO}_2$ ) และไททาเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (P25) โดยการศึกษาโครงสร้างและขนาดผลึกโดย X-ray diffractometer (XRD) วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะพื้นผิว และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย Field emission scanning electron microscope (FESEM) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนโดย  $\text{N}_2$ -adsorption-desorption วิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของธาตุโดย X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) วิเคราะห์ช่องว่างพลังงาน (Energy band-gap) โดย UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRs) และวิเคราะห์ค่าความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization) โดยเครื่อง Versalab (VSM)

## 2. วิธีการวิจัย

### 2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) (Merck schuchardt OHG, Germany) สารตั้งต้นในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์อสัณฐาน (Amorphous  $\text{TiO}_2$ ) ไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Chem-supplyUN2014, Australia) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$  28%) (QReC graed AR, New zealand) สารละลายเหล็ก standard 1000 ppm (Fe) (AAS UN1760, Spain) และสีย้อมประเภทรีแอคทีฟสีแดงเบอร์ 120 ( $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{C}_{12}\text{N}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{20}\text{S}_6$ ) (Sigma life science, India)

## 2.2 วิธีการเตรียมตัวอย่าง

$\text{TiCl}_4$  6 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น กวนเป็นเวลา 30 นาที ควบคุมให้เย็นตลอดเวลาที่อุณหภูมิประมาณ 5-10 องศาเซลเซียส จากนั้นเติม  $\text{NH}_4\text{OH}$  90 มิลลิลิตร จะได้สารละลายขาวขุ่น ล้างและอบให้แห้ง จะได้ผงอสังฐาน  $\text{TiO}_2$  จากนั้นนำผงอสังฐาน  $\text{TiO}_2$  1 กรัม ละลายใน  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 30 นาที เติม  $\text{H}_2\text{O}_2$  อีก 90 มิลลิลิตร และเติมสารละลายเหล็ก กวนเป็นเวลา 7 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีเหลืองใส นำสารละลายผสมที่ได้บรรจุใส่ในภาชนะเทฟลอน (Teflon) แล้วนำไปต้มใน autoclave ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ของแข็ง นำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกและทำให้แห้ง จะได้ผงสีขาวอมเหลืองของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-N- $\text{TiO}_2$  และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N- $\text{TiO}_2$  จะทำเช่นเดียวกัน แต่ไม่เติมสารละลายเหล็ก

## 2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

โครงสร้างและขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง Fe-N- $\text{TiO}_2$  N- $\text{TiO}_2$  และ P25 ตรวจสอบโดย X-ray diffractometer (XRD model D8 discover, bruker AXS, Germany) [24] โดยใช้การฉายรังสี  $\text{Cu K}\alpha$  ที่  $\lambda = 1.5406$  (Å) และเพิ่มขนาดขึ้นครั้งละ 0.02 องศา ในช่วง 10 องศา ถึง 70 องศา วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะพื้นผิว และขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาตรวจสอบโดย Focussed ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM, Helios nanoLab G3, FEI, USA) [5] พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างถูกคำนวณจาก  $\text{N}_2$ -adsorption isotherms โดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) นอกจากนี้การกระจายขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกประเมินโดยใช้แบบจำลองของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ก๊าซ  $\text{N}_2$  ถูกใช้ในการดูดซับและดำเนินการที่ 77 เคลวิน โดยใช้เครื่อง  $\text{N}_2$ -adsorption-desorption (ASAP2460, Micromeritics, USA) [5] วิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของธาตุ Fe, N, O และ

Ti ในตัวเร่งปฏิกิริยาโดย X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ULVAC-PHI, PHI 500 VersaProbe II) [5] โดยใช้รังสี  $\text{AlK}\alpha$  เป็นแหล่งกระตุ้นที่ BL5.3 SUTNANOTEC-ศูนย์วิจัยร่วม SLRI, SLRI, ประเทศไทย วิเคราะห์ช่องว่างพลังงาน (Energy band-gap) ด้วยเครื่อง UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-DRs, UV-3101PC, Germany) โดยใช้ทฤษฎีของ Kubelka-Munk [15] วิเคราะห์ค่าความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization) โดย VersaLab (VSM, PPMS VersaLab, Dynacool, USA)

## 2.4 การย่อยสลายสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การประเมินผลกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0% Fe-N- $\text{TiO}_2$  N- $\text{TiO}_2$  และ P25 ทำการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 โดยทำการทดลอง 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ดำเนินการในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม (1.67 กรัมต่อลิตร) และสารละลายสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ความเข้มข้น 100 พีพีเอ็ม ปริมาตร 300 มิลลิลิตร มีค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 6 ศึกษาการดูดซับ 2 ชั่วโมง และศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง 6 ชั่วโมง ภายใต้แสงวิเชียลจากหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ 3หลอดความเข้มแสงประมาณ 700-800 ลักซ์ (FL 20SS-D / 18, Panasonic) หลอดไฟติดตั้งไว้เหนือเครื่องปฏิกรณ์ 20 เซนติเมตร วิเคราะห์ความเข้มข้นของสีย้อมที่เหลือโดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ UV-vis (Specord 200 Plus, AnalytikJena, Germany) โดยใช้พื้นที่ได้กราฟในช่วง 300-700 นาโนเมตร และสามารถคำนวณร้อยละการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 (%Y) จากสมการที่ 1

$$\%Y = \frac{Co - Ct}{Co} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ Y คือ ร้อยละการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 Co และ Ct คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นและความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลา t ใด ๆ

## 2.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 บนตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0% Fe-N- $\text{TiO}_2$  N- $\text{TiO}_2$  และ P25 โดยนำผลของระยะเวลาสัมผัสที่ได้จากการทดลองมาสร้างความสัมพันธ์ของสมการตามแบบจำลองสมการอันดับหนึ่ง

เทียม (Pseudo-first order) และอันดับสองเทียม (Pseudo-second order) ซึ่งใช้สมการ (2) และ (3) ตามลำดับ

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (2)$$

โดยที่  $q_e$  (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ความสามารถในการดูดซับที่สมดุล  $q_t$  (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลา  $t$  (นาทีก)  $k_f$  (นาทีก<sup>-1</sup>) เป็นค่าคงที่ของจลนศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเหมือนสำหรับการดูดซับ ซึ่งสามารถประเมินได้จากกราฟระหว่าง  $\ln(q_e - q_t)$  กับ  $t$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

โดยที่  $q_2$  (มิลลิกรัมต่อกรัม) คือความสามารถในการดูดซับสูงสุดของอันดับสองเทียม  $q_t$  (มิลลิกรัมต่อกรัม) ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลา  $t$  (นาทีก)  $k_2$  (กรัมต่อมิลลิกรัม นาทีก) เป็นค่าคงที่ของจลนศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับสองเหมือนสำหรับการดูดซับและค่า  $R^2$  (สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์) สามารถประเมินได้จากกราฟระหว่าง  $t/q_t$  กับ  $t$

การเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมของตัวเร่งปฏิกิริยาพบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเกิดขึ้นซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction model) รูปแบบอินทิเกรตของสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order rate equation) แสดงโดยสมการที่ (4) และแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order reaction model) รูปแบบอินทิเกรตของสมการปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order rate equation) แสดงโดยสมการที่ (5)

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t \quad (4)$$

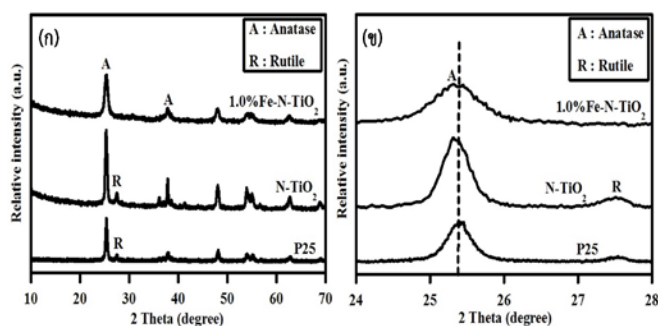
$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k_2 t \quad (5)$$

โดยที่  $C_{A0}$  และ  $C_A$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 (มิลลิกรัมต่อลิตร) และความเข้มข้นของสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ที่เวลา  $t$  ใดๆ (มิลลิกรัมต่อลิตร) ตามลำดับ  $k_1$  (นาทีก<sup>-1</sup>) เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และ  $k_2$  (ลิตรต่อโมล นาทีก) เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสอง

### 3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

#### 3.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 ดังรูปที่ 1 (ก) โดยใช้ CuK $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ โดยศึกษาของศาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ( $2\theta$ ) จาก 10-70 องศา พบพีคที่สังเกตได้ที่ 25.3 38 และ 48 องศา ซึ่งเป็นผลึกเฟสอนาเทส ในขณะที่ 27.42 องศา เป็นผลึกเฟสรูไทล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> และ P25 ประกอบด้วยพีคของเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> พบว่าพีคของเฟสอนาเทสต่ำลงและไม่พบเฟสรูไทล์ และสังเกตได้ว่าการเจือเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความสูงของพีคหรือ intensity ของเฟสอนาเทสต่ำลงซึ่งมีผลทำให้ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาดำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเจือเหล็ก [21, 24] นอกจากนี้พบว่าพีคการเลี้ยวเบนของเฟสอนาเทสที่ 25.3 องศา ซึ่งเป็นพีคหลักมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> พบว่ามุม  $2\theta$  เปลี่ยนเป็นมุมที่สูงกว่า P25 ประมาณ 0.05 องศา ผลนี้แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Fe ได้เจือเข้าไปในโครงสร้างของ TiO<sub>2</sub> และเกิดพันธะ Fe-O-Ti ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีคหลัก [25] และตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> พบว่ามุม  $2\theta$  เปลี่ยนเป็นมุมที่ต่ำกว่า P25 ประมาณ 0.1 องศา [26, 27] ซึ่งเกิดจากการเจือ N เข้าไปแทรกกระหว่างช่องว่างของอะตอม O ในโครงสร้างเฟสอนาเทสของ TiO<sub>2</sub> ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงจากการวางตำแหน่งของ N เนื่องจากความแตกต่างกันของอะตอม N และอะตอม O [28]



รูปที่ 1 (ก) รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 (ข) รูปแบบ XRD เนื่องจากความบิดเบือนของผลึกเฟสอานาเทส

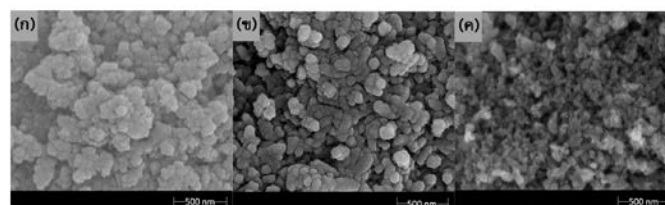
ผลการวิเคราะห์ XRD เห็นได้ว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเจือเหล็กส่งผลให้เป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> นอกจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก และความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังสามารถหาขนาดผลึก (Crystallite size) โดยใช้คำนวณสมการของเชียร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังสมการที่ 6 [29] ซึ่งการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ทำให้ขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีขนาดระดับนาโนเมตร ผลการคำนวณขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 มีค่า 10.77 19.79 และ 19.19 นาโนเมตร ตามลำดับ สังเกตเห็นว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเจือเหล็กทำให้ขนาดผลึกเล็กลงเป็น 2 เท่าของ P25 และมีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เจือเหล็ก แสดงให้เห็นว่าการมีเหล็กในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขนาดผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อพื้นที่เร่งปฏิกิริยา (Active site) ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายเชิงแสงได้ดี

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร) k คือ ค่าคงที่ของ Scherrer (k = 0.89)  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (1.5406 Å หรือ 0.15406 นาโนเมตร)  $\beta$  คือ ความกว้างของ

พีคที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคหลัก  $\theta$  คือ องศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 ดังแสดงในรูปที่ 2 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยเครื่อง Field emission scanning electron microscope (FESEM) โดยใช้กำลังขยาย 150,000 เท่า รูปที่ 2 (ก) แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ ค่อนข้างเป็นทรงกลม มีการจับตัวกันแน่น ไม่ฟุ้งกระจาย ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กลง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> แสดงดังรูปที่ 2 (ข) พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ ค่อนข้างเป็นทรงกลมเห็นได้ชัดเจน แต่มีการจับตัวกันไม่แน่นเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือเหล็กส่วนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา P25 ในรูปที่ 2 (ค) อนุภาคมีขนาดและรูปร่างไม่คงที่มีความกระจัดกระจายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่ศึกษาการเจือเหล็กบนอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าอนุภาคมีรูปร่างลักษณะเดียวกันมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือเหล็ก [19, 22, 30] และรูปที่ 2 สามารถวัดขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดได้ในระดับนาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 37.71 45.19 และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีประโยชน์สำหรับการกระจายแสงบนพื้นที่ผิวและในรูพรุน



รูปที่ 2 ลักษณะสัณฐานวิทยาโดย Field emission scanning electron microscope (FESEM) ของ (ก) 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> (ข) N-TiO<sub>2</sub> และ (ค) P25 ที่กำลังขยาย 150,000 เท่า

เมื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N<sub>2</sub>-adsorption-desorption คำนวณโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ



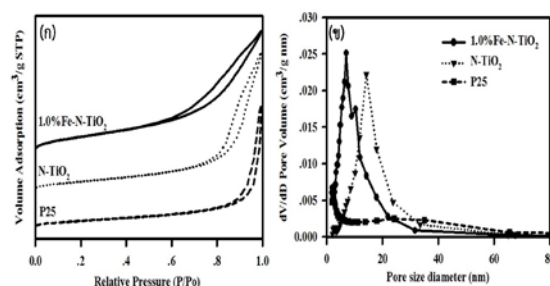
Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ได้ผลดังตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ P25 ซึ่งสังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า P25 ประมาณ 2 เท่า แสดงให้เห็นว่าการเจือเหล็กส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ [31] ซึ่งจะทำให้มีพื้นที่สำหรับการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาในการกำจัดสีย้อมได้สูงมากขึ้น

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวอย่าง                  | พื้นที่ผิวจำเพาะ<br>(ตารางเมตรต่อกรัม) | ปริมาตรรูพรุน<br>(ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) |
|---------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1.0%Fe-N-TiO <sub>2</sub> | 115.23                                 | 0.23                                        |
| N-TiO <sub>2</sub>        | 69.64                                  | 0.23                                        |
| P25                       | 48.84                                  | 0.08                                        |

ไอโซเทอมการดูดซับและการคายไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงในรูปที่ 3 (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ IV ตามการจำแนกประเภทของ Brunauer-Deming-Deming-Telle (BDDT) classification system ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> ความดันความสัมพันธ์ (P/P<sub>0</sub>) อยู่ระหว่าง 0.6 และ 1.0 แสดงไอโซเทอริซิสรูปร่าง H3 ตามหมวด IUPAC แสดงถึงการมีรูพรุน การดูดซับและการคายที่ P/P<sub>0</sub> สูง แสดงผลว่ามีการรวมตัวกันอย่างไม่แข็งแรงของอนุภาค กราฟเส้นโค้งของการคายมีความชันซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงบนไอโซเทอริซิสรูปร่างเนื่องจากผลของความทนแรงดึง (Tensile strength) [32] รูปที่ 3 (ก) กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> สูงขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น บ่งบอกได้ว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเติมเข้าไปในรูพรุน และการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการควบแน่นภายในรูพรุน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> ค่า P/P<sub>0</sub> อยู่ระหว่าง 0.8 และ 1.0 และตัวเร่งปฏิกิริยา P25 ค่า P/P<sub>0</sub> อยู่ระหว่าง 0.9 และ 1.0 แสดงไอโซเทอริซิสรูปร่าง H1 [5, 33] บ่งบอกถึงตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างเมโซพอร์ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2-50 นาโนเมตร และไอโซเทอริซิสรูปร่างที่แคบแสดงถึงการดูดซับเกิดการควบแน่นที่ช้า และ P/P<sub>0</sub> ของ P25 พบว่ามีค่าใกล้เคียง 1 บ่งชี้ว่ารูพรุนมีขนาดใหญ่ และผลสามารถสังเกตได้ว่าเมื่อเจือ Fe และ N

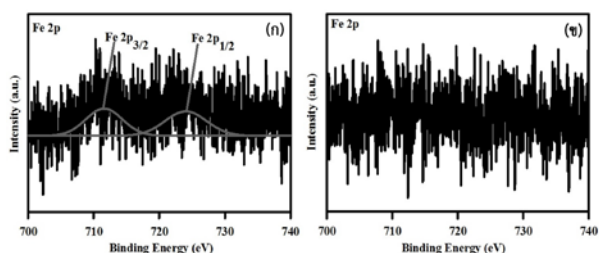
ทำให้พื้นที่ของไอโซเทอริซิสรูปร่างใหญ่ขึ้น ซึ่งแสดงถึงการมีปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นและขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลง [34] ผลการกระจายตัวขนาดรูพรุน BJH ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด คำนวณได้จากไอโซเทอมการคายซับของไนโตรเจน แสดงในรูปที่ 3 (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> มีค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดรูพรุนประมาณ 13.23 นาโนเมตร พบการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในวงกว้าง (2.1-23.7 นาโนเมตร) และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.23 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เมื่อมีการเจือเหล็กเส้นโค้งการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีการเปลี่ยนแปลงไปทางซ้ายเล็กน้อยแสดงให้เห็นว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเล็กลงซึ่งมีค่าประมาณ 8.18 นาโนเมตร พบการกระจายตัวขนาดรูพรุนในวงกว้าง (1.8-21.9 นาโนเมตร) [5, 35] และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.23 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา P25 ปริมาตรรูพรุนมีค่า 0.08 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ซึ่งมีค่าน้อยมาก จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา P25 มีค่าน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น



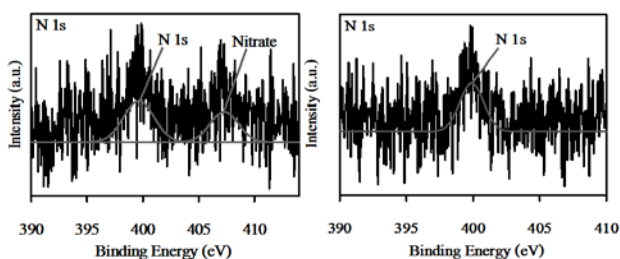
รูปที่ 3 (ก) ไอโซเทอมการดูดซับ-การคายไนโตรเจน และ (ข) การกระจายตัวขนาดรูพรุน BJH

การวิเคราะห์ XPS ดำเนินการเพื่อตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4 (ก) และ (ข) แสดง Fe 2p ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> ระดับเส้นพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) พบว่ามีสองจุดอยู่ที่ประมาณ 710 และ 724 อิเล็กตรอนโวลต์ สอดคล้องกับ Fe 2p<sub>3/2</sub> และ Fe 2p<sub>1/2</sub> ตามลำดับแสดงถึง Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sup>3+</sup>) เนื่องจากרכมีไอออนิกของ Fe<sup>3+</sup> และ Ti<sup>4+</sup> มีค่าใกล้เคียงกัน และ Fe<sup>3+</sup> สามารถรวมอยู่ในโครงสร้างของ TiO<sub>2</sub> เพื่อสร้างพันธะ Fe-O-Ti ในตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub>

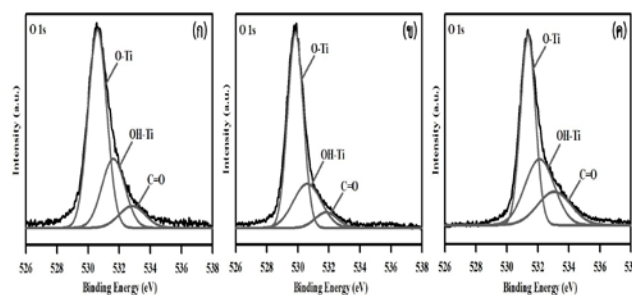
ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> ไม่พบพีคของ Fe เนื่องจากไม่มีการเจือเหล็ก [36-38] รูปที่ 5 (ก) และ (ข) ระดับเส้นพลังงานยึดเหนี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> พบยอดสูงสุดที่ประมาณ 399 และ 400 อิเล็กตรอนโวลต์ ถูกกำหนดเป็น N 1s ซึ่งสามารถเกิดการรวมตัวกับการออกซิไดซ์เป็นโครงสร้าง Ti-O-N ดังนั้นอะตอม N สามารถแทรกกระหว่างอะตอม O ในโครงสร้าง TiO<sub>2</sub> [5, 26, 34] รูปที่ 6 (ก) (ข) และ (ค) O 1s ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 พลังงานยึดเหนี่ยวของ O 1s พีคหลักอยู่ที่ประมาณ 530 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถอธิบายถึงผลึกโครงสร้างของออกซิเจนที่เชื่อมพันธะกับ Ti ในรูปแบบของ O-Ti [5, 38] รูปที่ 7 (ก) (ข) และ (ค) Ti 2p ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 พลังงานยึดเหนี่ยวของตัวอย่างทั้งหมดอยู่ที่ประมาณ 459 และ 465 อิเล็กตรอนโวลต์ ระบุถึง Ti 2p<sub>3/2</sub> และ Ti 2p<sub>1/2</sub> ของ Ti ตามลำดับ สอดคล้องกับ Ti<sup>4+</sup> ในโครงสร้าง TiO<sub>2</sub> [26, 38]



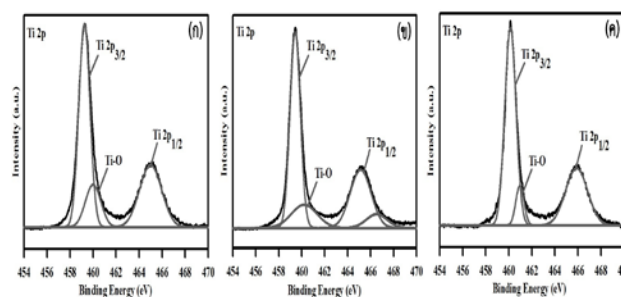
รูปที่ 4 XPS ของ Fe 2p (ก) 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ (ข) N-TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 5 XPS ของ N 1s (ก) 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ (ข) N-TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 6 XPS ของ O 1s (ก) 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> (ข) N-TiO<sub>2</sub> และ (ค) P25



รูปที่ 7 XPS ของ Ti 2p (ก) 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> (ข) N-TiO<sub>2</sub> และ (ค) P25

วิเคราะห์หาช่องว่างพลังงาน (Energy band-gap) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 ฟังก์ชันการดูดกลืนถูกคำนวณจากข้อมูลการสะท้อนของแสงโดยสมการ Kubelka-Munk แสดงในสมการที่ 3 [7]

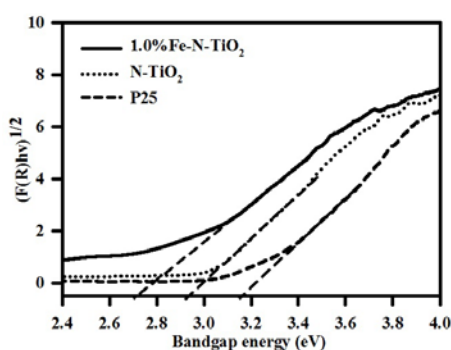
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

โดยที่ F(R) เป็นฟังก์ชันการดูดกลืน และ R คือการสะท้อนแสงที่วัดได้ ค่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้จากการประมาณเชิงเส้นที่ตัดกราฟไปที่ศูนย์ ของการพล็อต  $(F(R) \times h\nu)^{1/2}$  กับ  $h\nu$  ดังแสดงในรูปที่ 8 โดย  $h\nu$  คือช่องว่างพลังงานของแสงที่เกิดขึ้นใน eV  $h$  คือค่าคงที่ของ Planck (อิเล็กตรอนโวลต์·วินาที) และ  $\nu$  คือความถี่แสง (วินาที<sup>-1</sup>)

การอนุมานเชิงเส้นบ่งชี้ว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-N-TiO<sub>2</sub> ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเจือเหล็กเข้า

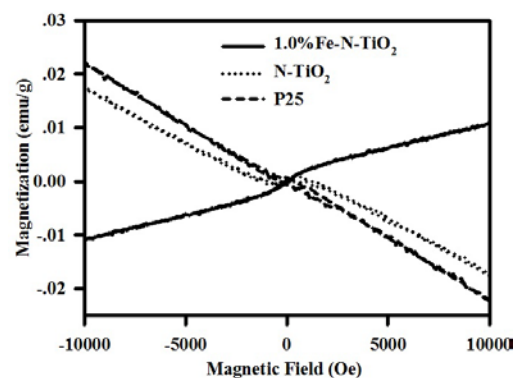


ไป ทำให้พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นน้อยลง จึงสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงช่วงของการดูดกลืนแสงของ  $\text{TiO}_2$  จากแสงยูวีไปยังแสงวิซิเบิล กล่าวคือการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถทำงานได้โดยไม่ต้องใช้พลังงานโฟตอนสูงและช่องว่างพลังงานที่ต้องการใช้สำหรับการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปสู่แถบคอนดักชันเมื่อฉายแสงวิซิเบิล รูปที่ 8 แสดงผลการลดลงของช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 มีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.70 2.94 และ 3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเจือเหล็กสามารถทำให้ช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์แคบลง [19]



รูปที่ 8 พล็อต Kubelka-Munk ของตัวอย่าง 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25

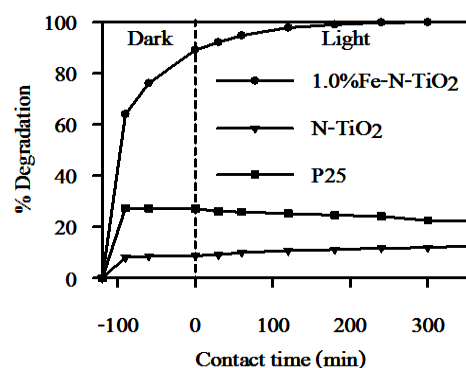
รูปที่ 9 แสดงฮิสเทรีซิสลูปแม่เหล็ก ผลบ่งชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> เป็นคุณสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก (Ferromagnetic) และมีค่าความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization) ประมาณ 0.011 emuต่อกรัม ซึ่งเป็นค่าน้อยเนื่องจากมีการเจือปริมาณเหล็กเพียงร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก แต่อาจจะส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับทำให้เกิดการดูดซับสีย้อมได้ดี [15]



รูปที่ 9 ฮิสเทรีซิสลูปแม่เหล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25

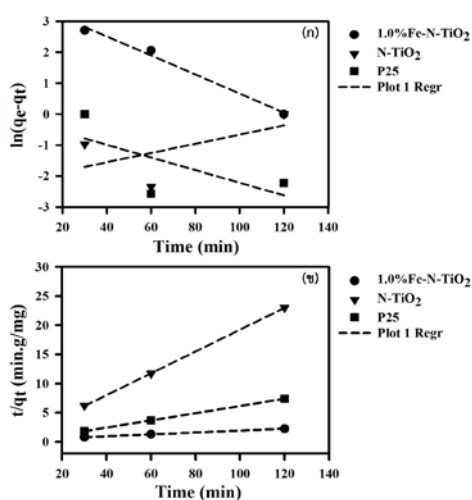
### 3.2 ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง และผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ผลการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเฟรต 120 สามารถคำนวณหาร้อยละการกำจัดสีย้อม (%Y) ได้จากสมการที่ 1 ผลการทดลองค่า STDEV ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> N-TiO<sub>2</sub> และ P25 คือ 4.28 1.79 และ 1.43 ตามลำดับ ผลการกำจัดสีย้อมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> สามารถดูดซับสีย้อมได้ประมาณร้อยละ 76 แสดงถึงความสามารถในการดูดซับสีย้อมที่สูงมาก และเมื่อมีการฉายแสงวิซิเบิลทำให้เปอร์เซ็นต์การกำจัดสีย้อมเพิ่มขึ้นต่อเนื่องจนถึงร้อยละ 99 ดังรูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือเหล็กมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีเจือเหล็ก (N-TiO<sub>2</sub>) และ P25



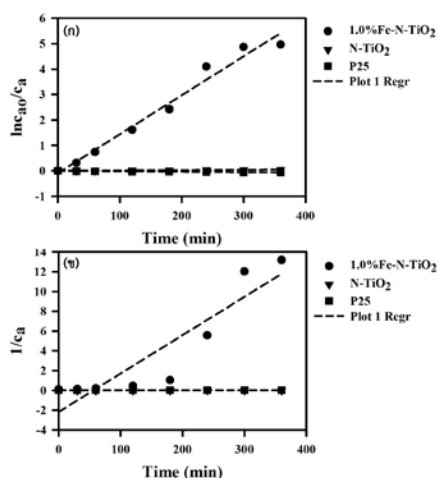
รูปที่ 10 การย่อยสลายสีย้อมรีแอคทีฟเฟรต 120 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ผลการคำนวณจากสมการที่ 2 และ 3 แสดงผลดังรูปที่ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีค่า  $R^2$  ของ Pseudo-second order มากกว่า Pseudo-first order แสดงให้เห็นว่าผลการทดลองสอดคล้องกับสมการ Pseudo-second order ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.99 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 1 สามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับระหว่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและสีย้อม มีการเลือกเกิดในการดูดซับ ซึ่งผลของการมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการดูดซับสีย้อมได้ดี และผลพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือเหล็กมีความสามารถในการดูดซับที่สูงมาก เนื่องจากมันเกิดการดูดซับทางเคมีที่มีการเกิดพันธะระหว่างประจุ ซึ่งเหล็กมีค่าออกซิเดชันสูงคือ Fe<sup>3+</sup> จึงเกิดการดูดซับได้ดีกับสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ที่เป็นประจุลบ และมีค่าความเป็นแม่เหล็กที่ช่วยส่งเสริมการดูดซับอีกด้วย ค่าความสามารถในการดูดซับที่ได้จากการคำนวณ ( $q_{e,cal}$ ) สมการ Pseudo-second order ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> พบว่ามีค่า 61.73 มิลลิกรัมต่อกรัม N-TiO<sub>2</sub> มีค่า 5.35 มิลลิกรัมต่อกรัม และ P25 มีค่า 16.18 มิลลิกรัมต่อกรัม ผลที่เกิดขึ้นได้รับการยืนยันชัดเจนว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเจือเหล็กมีประสิทธิภาพในการดูดซับสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ได้สูงมาก



รูปที่ 11 (ก) การดูดซับตามแบบจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม และ  
(ข) การดูดซับตามแบบจลนพลศาสตร์อันดับสองเทียม

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สมการที่ 4 เป็นการพล็อตระหว่าง  $\ln C_{A0}/\ln C_A$  กับ time แสดงการพล็อตเป็นเส้นตรงของ First-order reaction model ดังรูปที่ 12 (ก) แสดงเส้นตรงที่ดีที่สุด และ  $R^2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> คือ 0.97 และ 0.93 ตามลำดับ และ สมการที่ 5 เป็นการพล็อตระหว่าง  $1/C_A$  กับ time แสดงการพล็อตเป็นเส้นตรงของ Second-order reaction model ดังรูปที่ 12 (ข) ค่า  $R^2$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> และ N-TiO<sub>2</sub> คือ 0.84 และ 0.96 ตามลำดับ ผลทั้งสองสมการบ่งชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตาม First-order reaction model ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> พบว่าค่า  $R^2$  มีค่าใกล้เคียงกันจึงสามารถกล่าวได้ว่าเป็นไปตามแบบจำลองปฏิกิริยาทั้งสองแบบ ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> จะเป็นไปตามแบบจำลองปฏิกิริยาทั้งสองแบบ แต่มีค่า  $k$  น้อยมาก ซึ่งค่า  $k$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> ในสมการอันดับหนึ่งและสมการอันดับสอง คือ 0.0001 นาที่<sup>-1</sup> ( $k_1$ ) และ 0.000006 ลิตรต่อโมล นาที่ ( $k_2$ ) ตามลำดับ ปฏิกิริยาจึงเกิดได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือเหล็ก เนื่องจากค่า  $k$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> ในสมการอันดับหนึ่งและสมการอันดับสอง คือ 0.015 นาที่<sup>-1</sup> ( $k_1$ ) และ 0.039 ลิตรต่อโมล นาที่ ( $k_2$ ) ตามลำดับ เห็นได้ว่าค่า  $k_1$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%Fe-N-TiO<sub>2</sub> มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO<sub>2</sub> แสดงให้เห็นว่าการเจือเหล็กเข้าไปยังทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา P25 พบว่าค่า  $k$  เป็นศูนย์ แสดงว่าไม่เป็นไปตามแบบจำลองปฏิกิริยาทั้งสองแบบ เนื่องจากไม่มีการเกิดปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิล



รูปที่ 12 (ก) ปฏิกริยาอันดับหนึ่งของตัวเร่งปฏิกริยาในการย่อยสลาย และ (ข) ปฏิกริยาอันดับสองของตัวเร่งปฏิกริยาในการย่อยสลาย

#### 4. สรุปผลการศึกษา

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกริยาดัวยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ โดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการเจือเหล็ก (1.0% Fe-N-TiO<sub>2</sub>) ตัวเร่งปฏิกริยาที่ไม่เจือเหล็ก (N-TiO<sub>2</sub>) และไททาเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (P25) ในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการเจือเหล็กมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังพบสถานะออกซิเดชัน Fe<sup>3+</sup> และมีค่าความเป็นแม่เหล็กเล็กน้อย จึงทำให้มีความสามารถในการดูดซับที่สูง ซึ่งดูดซับสีย้อมได้ถึงร้อยละ 76 การดูดซับเป็นไปตามสมการจลนศาสตร์การดูดซับแบบจำลองอันดับสองเทียม และการเจือเหล็กในตัวเร่งปฏิกริยาทำให้ช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกริยาลดลงเหลือ 2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกริยาภายใต้แสงวิซิเบิล และผลของการเกิดปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการเจือเหล็กเป็นไปตามแบบจำลองปฏิกริยาอันดับหนึ่ง และมีประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมรีแอคทีฟเรด 120 ทั้งการดูดซับและการเกิดปฏิกริยาได้ถึงร้อยละ 99 ที่เวลา 8 ชั่วโมง

#### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุนอุดหนุนการทำงานวิจัย ศูนย์การจัดกาสิ่งแวดลอมและของเสียอันตรายและคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น การวัดค่าความเป็นแม่เหล็กโดย

เครื่อง Versalab (VSM) และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย การวัด X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (BL5.3: SUT-NANOTEC-SLRI XAS Beamline)

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] Wang C, Wu T. TiO<sub>2</sub> nanoparticles with efficient photocatalytic activity towards gaseous benzene degradation. *Ceramics International*. 2015; 41(2): 2836–2839.
- [2] Wu CH. Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO<sub>2</sub>-based systems. *Dyes and Pigments*. 2008; 77(1): 31–38.
- [3] Naghibi S, Faghihi Sani MA, Madaah Hosseini HR. Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. *Ceramics International*. 2014; 40(3): 4193–4201.
- [4] Liu G, Han C, Pelaez M, Zhu D, Liao S, Likodimos V, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanotechnology*. 2012; 23(29): 294003.
- [5] Suwannaruang T, Kamonsuangkasem K, Kidkhunthod P, Chirawatkul P, Saiyasombat C, Chanlek N, et al. Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO<sub>2</sub> with various calcination temperatures. *Materials Research Bulletin*. 2018; 105(May): 265–276.
- [6] Hassan ME, Liu G, Omer EOM, Goja AM, Acharya S. Silver embedded C-TiO<sub>2</sub> exhibits improved photocatalytic properties with potential application in waste water treatment. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018; 0–6.

- [7] Komatsuda S, Asakura Y, Vequizo JJM, Yamakata A, Yin S. Enhanced photocatalytic NO<sub>x</sub> decomposition of visible-light responsive F-TiO<sub>2</sub>/(N,C)-TiO<sub>2</sub> by charge transfer between F-TiO<sub>2</sub> and (N,C)-TiO<sub>2</sub> through their doping levels. *Applied Catalysis B Environmental*. 2018; 238(July): 358–364.
- [8] Gar Alalm M, Samy M, Ookawara S, Ohno T. Immobilization of S-TiO<sub>2</sub> on reusable aluminum plates by polysiloxane for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water. *Journal of Water Process Engineering*. 2018; 26(November): 329–335.
- [9] Jaiswal R, Bharambe J, Patel N, Dashora A, Kothari DC, Miotello A. Copper and Nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. *Applied Catalysis B Environmental*. 2015; 168–169: 333–341.
- [10] Selvaraj A, Sivakumar S, Ramasamy AK, Balasubramanian V. Photocatalytic degradation of triazine dyes over N-doped TiO<sub>2</sub> in solar radiation. *Research on Chemical Intermediates*. 2013; 39(6): 2287–2302.
- [11] Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Cho MH. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*. 2016; 40(4): 3000–3009.
- [12] Barkul RP, Koli VB, Shewale VB, Patil MK, Delekar SD. Visible active nanocrystalline N-doped anatase TiO<sub>2</sub> particles for photocatalytic mineralization studies. *Materials Chemistry and Physics*. 2016; 173(January): 42–51
- [13] Asahi R, Morikawa T, Irie H, Ohwaki T. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chemical Reviews*. 2014; 114(19): 9824–9852.
- [14] Razali NA, Othman SA. Synthesis and Characterization of Nitrogen Doped with Titanium Dioxide at Different Calcination Temperature by using Sol-Gel Method. *Journal of Science and Technology*. 2017; 9(3): 124–130.
- [15] Majeed Khan MA, Siwach R, Kumar S, Alhazaa AN. Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> for photodegradation of methylene blue. *Optics and Laser Technology*. 2019; 118(March): 170–178.
- [16] Hinojosa-Reyes M, Camposeco-Solis R, Ruiz F, Rodríguez-González V, Moctezuma E. Promotional effect of metal doping on nanostructured TiO<sub>2</sub> during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and naproxen sodium as pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019; 100(December 2018): 130–139.
- [17] Jaihindh DP, Verma A, Chen CC, Huang YC, Dong CL, Fu YP. Study of oxidation states of Fe- and Co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic energy materials and their visible-light-driven photocatalytic behavior. *International of Journal Hydrogen Energy*. 2019; 15892–15906.
- [18] Karafas ES, Romanias MN, Stefanopoulos V, Binas V, Zachopoulos A, Kiriakidis G, et al. Effect of metal doped and co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts oriented to degrade indoor/outdoor pollutants for air quality improvement. A kinetic and product study using acetaldehyde as probe molecule. *Journal of Photochemistry Photobiology A Chemistry*. 2019; 371(November 2018): 255–263.
- [19] Moradi H, Eshaghi A, Hosseini SR, Ghani K. Fabrication of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under

- visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016; 32: 314–319.
- [20] Khan H, Swati IK. Fe<sup>3+</sup>-doped Anatase TiO<sub>2</sub> with d-d Transition, Oxygen Vacancies and Ti<sup>3+</sup> Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2016; 55(23): 6619–6633.
- [21] Rivera KKP, de Luna MDG, Suwannaruang T, Wantala K. Photocatalytic degradation of reactive red 3 andalachlor over uncalcined Fe–TiO<sub>2</sub> synthesized via hydrothermal method. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57(46): 22017–22028.
- [22] Zou M, Xiong F, Ganeshraja AS, Feng X, Wang C, Thomas T, et al. Visible light photocatalysts (Fe,N) : TiO<sub>2</sub> from ammonothermally processed, solvothermal self-assembly derived Fe-TiO<sub>2</sub> mesoporous microspheres. *Materials Chemistry and Physics*. 2017; 195: 259–267.
- [23] Aphairaj D, Wirunmongkol T, Niyomwas S, Pavasupree S, Limsuwan P. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes derived from a natural leucosene mineral by the hydrothermal method. *Ceramics International*. 2014; 40(7 PART A): 9241–9247.
- [24] Suwannaruang T, Wantala K. Single-step uncalcined N-TiO<sub>2</sub> synthesis, characterizations and its applications onalachlor photocatalytic degradations. *Applied Surface Science*. 2016; 380(January): 257–267.
- [25] Xu C, Zhang Y, Chen J, Lin J, Zhang X, Wang Z, et al. Enhanced mechanism of the photo-thermochemical cycle based on effective Fe-doping TiO<sub>2</sub> films and DFT calculations. *Applied Catalysis B Environmental*. 2017; 204(December 2018): 324–334.
- [26] Yao Y, Sun M, Yuan X, Zhu Y, Lin X, Anandan S. One-step hydrothermal synthesis of N/Ti<sup>3+</sup> co-doping multiphasic TiO<sub>2</sub>/BiOBr heterojunctions towards enhanced sonocatalytic performance. *Ultrason Sonochem*. 2018; 49(May): 69–78.
- [27] Fiorenza R, Bellardita M, Scirè S, Palmisano L. Effect of the addition of different doping agents on visible light activity of porous TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Molecular Catalysis*. 2018; 455(May): 108–120.
- [28] Yun HJ, Lee DM, Yu S, Yoon J, Park HJ, Yi J. Effect of valence band energy on the photocatalytic performance of N-doped TiO<sub>2</sub> for the production of O<sub>2</sub> via the oxidation of water by visible light. *Journal Molecular Catalysis A Chemical*. 2013; 378(November 2013): 221–226.
- [29] Safari M, Talebi R, Rostami MH, Nikazar M, Dadvar M. Synthesis of iron-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of reactive Orange16. *Journal of Environmental Health Science Engineering*. 2014; 12(1): 1–8.
- [30] Sood S, Umar A, Mehta SK, Kansal SK. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015; 450: 213–223.
- [31] Kalantari K, Kalbasi M, Sohrabi M, Royaei SJ. Enhancing the photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using visible light responsive Fe and N co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*. 2017; 43(1): 973–981.
- [32] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, Olivier JP, Rodriguez-reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *IUPAC Technical Report*. 2015;87:1051–1069.
- [33] Suwannaruang T, Kidkhunthod P, Chanlek N,

- Soontaranon S. Applied Surface Science High anatase purity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater. *Applied Surface Science*. 2019; 478(October 2018): 1–14.
- [34] Zhang K, Wang X, Guo X. Preparation of highly visible light active Fe–N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst by fast sol–gel method. *Journal of Nanopartical Research*. 2014; 16(2): (1-9)
- [35] Abbas N, Shao GN, Haider MS, Imran SM, Park SS, Kim HT. Sol–gel synthesis of TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems: Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and their photocatalytic properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016; 39(2016): 112-120
- [36] Liang R, Shen L, Jing F, Qin N, Wu L. Preparation of MIL–53 (Fe)–Reduced Graphene Oxide Nanocomposites by a Simple Self–Assembly Strategy for Increasing Interfacial Contact: Efficient Visible-Light Photocatalysts. *Applied Materials Interfaces* 2018; 53(April 2015): 9507-9515.
- [37] Moura KO. Tuning the surface anisotropy in Fe-doped NiO nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry* 2013; 6(November): 352-357.
- [38] Bharti B, Kumar S, Lee H, Kumar R. Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Nature Publishing Group*. 2016; (August): 1-12.