



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น

โดย อ.ดร. บุรภัทร์ อินทริย์สังวร  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

1 มิถุนายน 2557

สัญญาเลขที่ MRG5580134

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น

อ.ดร. บวรภัทร์ อินทรีย์สังวร  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย  
สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## Abstract

---

**Project Code : MRG5580134**

**Project Title : Development of Novel TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with reactant–shape selective property**

**Investigator : Dr. Burapat Inceesungvorn**

**E–mail Address : binceesungvorn@gmail.com**

**Project Period : 2 years**

Novel TiO<sub>2</sub>-based composites with improved selectivity and photoactivity toward degradation of organic compounds under visible light irradiation have successfully been prepared in this present work. Since TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis is known to be governed by the free radical mechanism (hydroxyl radical), the photocatalysis over TiO<sub>2</sub> generally operates in a non-selective manner. In addition, the material is also inactive under visible light, thus limiting its practical application under solar irradiation. Therefore, to overcome such problem, modification of TiO<sub>2</sub> is needed.

This work presents the modification of TiO<sub>2</sub> based on molecular imprinting technique in order to obtain the selectivity toward reactant molecule. Photocatalytic results show that specific surface area of the imprinted TiO<sub>2</sub> rather than the shape of the imprinting molecule is the main factor governing the observed activity. Further investigation has been performed in order to improve the selective property and enhance the photocatalytic activity under visible light irradiation. This has been done by doping TiO<sub>2</sub> with Ni and forming a heterostructured photocatalyst. The results clearly show that the hybrid catalyst provides a significant enhancement in both selectivity and photoactivity of the TiO<sub>2</sub>.

**Keywords : TiO<sub>2</sub>; Photocatalysis; Visible light; Composite**

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5580134

ชื่อโครงการ : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดใหม่ที่มี

คุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น

ชื่อนักวิจัย : อ.ดร. บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร

E-mail Address : binceesungvorn@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดใหม่ที่มีส่วนประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีความจำเพาะเลือกและสามารถเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิลได้ดีขึ้นถูกสังเคราะห์ขึ้นในงานวิจัยนี้ เป็นที่ทราบกันดีว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคอลลทำให้ขาดความจำเพาะเลือกต่อการเข้าทำปฏิกิริยา อีกทั้งยังพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถตอบสนองต่อแสงช่วงวิซิเบิลได้ จึงทำให้มีประสิทธิภาพการเร่งต่ำ และไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง ดังนั้นจึงควรปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะเลือกต่อสารตั้งต้นและให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงช่วงวิซิเบิลสูงขึ้นด้วย

งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติดังกล่าวของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยเทคนิคโมเลกุลลอกแบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการเร่ง ในขณะที่รูปร่างของโมเลกุลลอกแบบไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตาม ผลงานวิจัยเพิ่มเติมบ่งชี้ว่าการปรับปรุงความจำเพาะเลือกและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงช่วงวิซิเบิลสามารถทำได้โดยการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะนิกเกิลและการสังเคราะห์เป็นสารคอมโพสิต

คำหลัก : ไทเทเนียมไดออกไซด์; ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง; แสงวิซิเบิล; สารคอมโพสิต

# บทที่ 1

## บทนำ

งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยทำการสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  ด้วยเทคนิค molecular imprinting ซึ่งมีกรดคาร์บอกซิลิกสามชนิดที่มีหมู่แอลคิลต่างกันเป็นโมเลกุลต้นแบบ คือ ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid อย่างไรก็ตาม พบว่า imprinted  $\text{TiO}_2$  ที่ได้ยังไม่สามารถเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้ดีเท่าที่ควร อีกทั้งยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิลต่ำ ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงทำการปรับปรุงความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมโดย

1) ทำการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วย Ni เพื่อให้สามารถเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้ดีขึ้น และทำการสังเคราะห์เป็นสารคอมโพสิตกับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบ ในที่นี้เลือกใช้  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  ผลการทดลองในส่วนนี้แสดงในบทที่ 3

2) ทำการสังเคราะห์สารคอมโพสิตระหว่าง imprinted  $\text{TiO}_2$  กับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบ ในที่นี้เลือกใช้  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ผลการทดลองในส่วนนี้แสดงในบทที่ 4

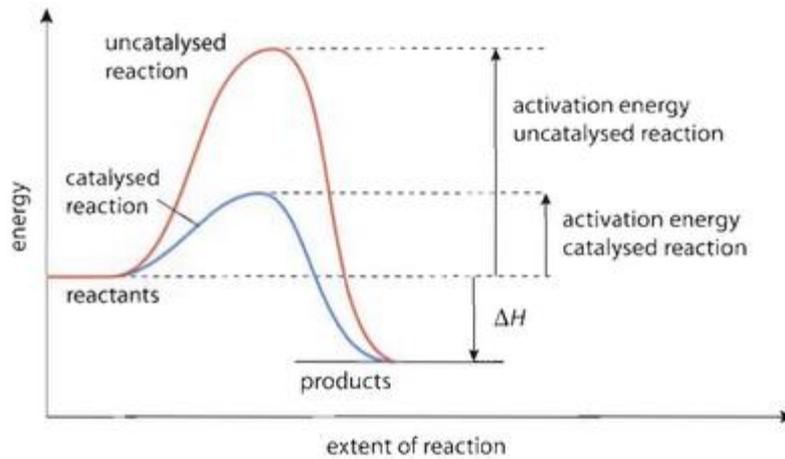
### 1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.1.1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดรูพรุนจำเพาะกับรูปร่างสารตั้งต้น
- 1.1.2 เพื่อทดสอบความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกับสารตั้งต้นที่มีรูปร่างต่างๆ
- 1.1.3 เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงวิซิเบิล

### 1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 1.2.1 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process)

เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากการกระตุ้นด้วยแสง จึงมักเรียกว่า Photocatalyst โดยจะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา ซึ่งเกิดการกระตุ้นได้โดยการถ่ายทอดพลังงานที่มีมากกว่าพลังงานช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy)



รูป 1.1 การเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง จะมีพลังงานกระตุ้นลดลงแต่พลังงานของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ยังเท่าเดิม

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีองค์ประกอบ ดังนี้

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)
- 2) พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวแคตาลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน หรือ ตัวออกซิแดนท์ อื่นๆ

### 1.2.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการเร่งด้วยแสงนั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (photon energy) มากพอที่จะทำปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการ 1.1

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

(1.1)

เมื่อ  $E$  คือ พลังงานควอนตัม (quantum energy) (จูล)

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) =  $6.625 \times 10^{-34}$  (จูล/วินาที)

$\nu$  คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์)

λ คือ ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

c คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.997 \times 10^8$  (เมตร/วินาที)

ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.2 eV กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงจะเกิดขึ้นได้ ซึ่งในกรณีนี้ช่วงของแสงจะตกอยู่ในช่วง UV ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร แต่เนื่องจากแสงอาทิตย์ที่ส่งมายังพื้นผิวโลกมีช่วงแสงที่เป็น UV ในปริมาณน้อยมาก ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์หรือการค้นหาคณะตัวใหม่ ที่สามารถตอบสนองต่อช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) เพื่อให้สามารถใช้งานภายใต้แสงอาทิตย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

### 1.2.3 ชนิดของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

- 1) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียว (homogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว) เช่นการย่อยสลาย 2,4 dinitrotoluene โดยใช้  $UV/H_2O_2$
- 2) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบต่างสถานะ (heterogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-chlorophenol โดยใช้  $UV/TiO_2$

### 1.2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่

- 1) โลหะตัวนำ (transition metal) เช่น ทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล เป็นต้น
- 2) สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

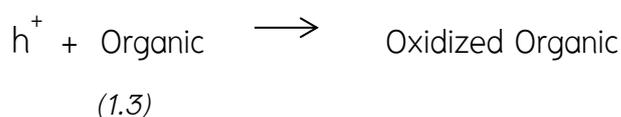
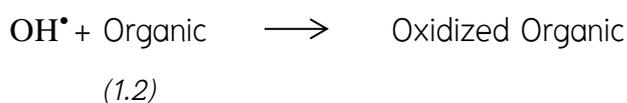
ในโลหะตัวนำจะมีวาเลนซ์แบนด์ (valence band) และคอนดักชันแบนด์ (conduction band) ติดกัน แต่ในสารกึ่งตัวนำวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์จะไม่ติดกัน โดยเกิดเป็นช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง ( $h^+$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณวาเลนซ์แบนด์จะเกิดโฮล (hole,  $h^+$ ) ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในวาเลนซ์แบนด์

เช่นเดียวกับกับอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน – โฮล (electron – hole pairs,  $e^- / h^+$ ) สามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างวาเลนส์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายและรวดเร็ว เนื่องจากไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน จึงเป็นสาเหตุให้  $e^- / h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่าย ในทางตรงกันข้ามการรวมตัวกันใหม่ของ  $e^- / h^+$  ในสารกึ่งตัวนำนั้นเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานกั้นอยู่ ทำให้คู่  $e^- / h^+$  อยู่แยกจากกันได้นาน ข้อแตกต่างของช่องว่างแถบพลังงานของโลหะตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ขึ้นอยู่กับ ระดับช่องว่างแถบพลังงาน โดยสารกึ่งตัวนำจะมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 1–4 eV ส่วนฉนวนจะมีช่องว่างแถบพลังงานมากกว่า 4 eV

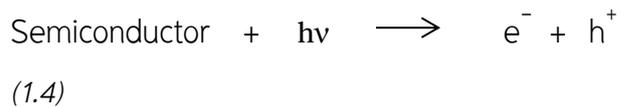
### 1.2.5 กลไกการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน จะเกิดอิเล็กตรอนในคอนดักชันแบนด์ และอิเล็กตรอนนี้จะเคลื่อนจากคอนดักชันแบนด์ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ในขณะที่วาเลนส์แบนด์ซึ่งมี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) กับให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัด มีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ ( $O_2$ ) ออกซิเจนนี้ จะเป็นตัวรับ  $e^-$  เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ได้เป็น superoxide radical ( $O_2^{\cdot-}$ ) ทำปฏิกิริยาต่อ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $OH^{\cdot}$  ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ เช่นเดียวกับกับ  $h^+$  ที่วาเลนส์แบนด์ซึ่งสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้เช่นกัน ดังสมการ 1.2 และ 1.3 ตามลำดับ ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) และน้ำ ได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังสมการ 1.5 และสมการ 1.6 ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดซับบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคัล (สมการ 1.7), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) (สมการ 1.8) และไฮดรอกซิลเรดิคัล (สมการ 1.9) การเกิดเรดิคัลต่างๆในขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแสดงดังต่อไปนี้

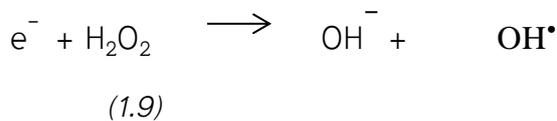
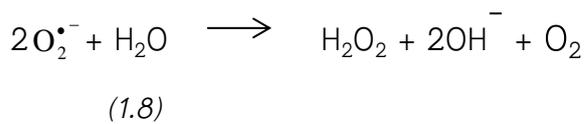
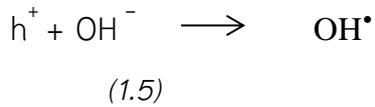
การบำบัดสารอินทรีย์



การกระตุ้น



การเกิดเรดิคอลล จาก  $e^-/h^+$



$h^+$  คือ โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (Valence Band Hole)

$e^-$  คือ อิเล็กตรอน (Electron)

$OH^\bullet$  คือ ไฮดรอกซิลเรดิคอลล (Hydroxyl Radical)

$O_2^{\bullet-}$  คือ ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอลล (Superoxide Ion Radical)

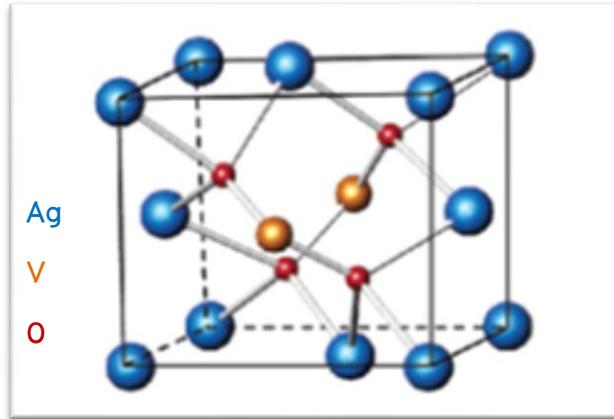
### 1.3 ข้อมูลพื้นฐานของสาร

#### 1.3.1 ซิลเวอร์วานาเดต (Silver vanadate, $Ag_3VO_4$ )

สารประกอบซิลเวอร์วานาเดตมีสูตรและโครงสร้างแตกต่างกันไป ดังนี้  $Ag_3VO_4$  ,  $AgVO_3$  ,  $Ag_2V_4O_{11}$  และ  $Ag_4V_2O_7$  โดยโครงสร้างที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้คือ  $Ag_3VO_4$  เท่านั้น เพราะมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วงที่เหมาะสม และมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง

#### โครงสร้างผลึก (crystal structure)

$Ag_3VO_4$  มีโครงสร้างแบบ monoclinic ที่โดย  $Ag^+$  จัดเรียงตัวแบบ face-centered cubic และมี  $O^{2-}$  สร้างพันธะกับ  $Ag^+$  3 อะตอม และ  $V^{5+}$  1 อะตอม เป็นรูปร่าง tetrahedron



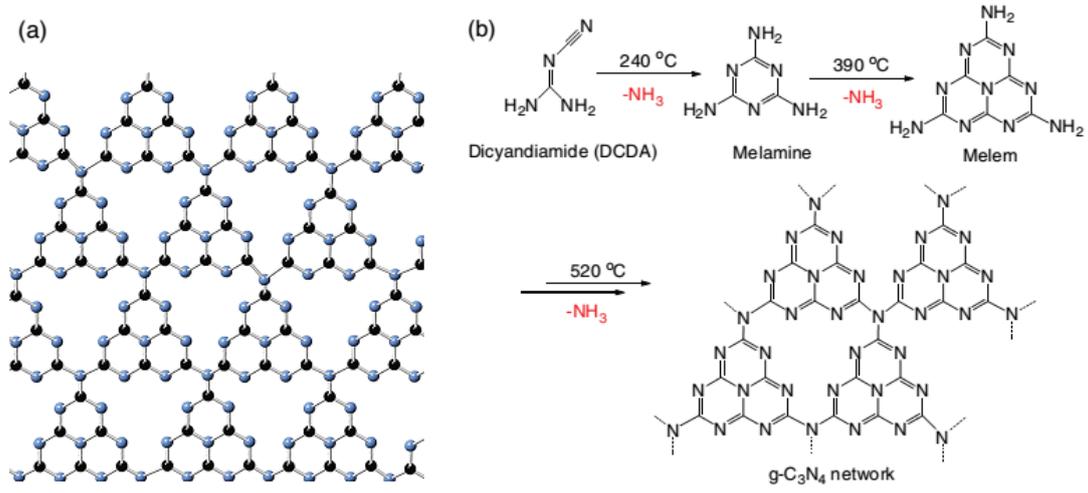
รูปที่ 1.2 โครงสร้างของซิลเวอร์วานาเดต

**สมบัติทางกายภาพของซิลเวอร์วานาเดต**

ชื่อ	:	silver vanadate หรือ silver vanadium oxide
สูตรโมเลกุล	:	$\text{Ag}_3\text{VO}_4$
สถานะ	:	ผงของแข็ง
สี	:	ส้มปนเหลืองเข้ม
น้ำหนักโมเลกุล	:	438.55 g/mol
แลกทิกซพารามิเตอร์	:	$a = 8.73 \text{ \AA}$ , $b = 6.71 \text{ \AA}$ และ $c = 6.51 \text{ \AA}$
สมบัติการนำไฟฟ้า	:	สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า
ช่องว่างแถบพลังงาน	:	2.20 eV

**1.3. แกรฟิติคคาร์บอนไนไตรด์ (graphitic carbon nitride, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)**

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา thermal condensation and polymerization ของสารตั้งต้นหลายประเภทเช่น dicyandiamide หรือ melamine ช่องว่างแถบพลังงานของสารขึ้นกับ degree of polymerization โดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.42–5 eV พันธะใน g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ประกอบด้วย carbon three-coordinated ( $\text{sp}^2$  hybridized) กับ 2 two-coordinated N ดังรูป 1.3



รูป 1.3 การสังเคราะห์ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## บทที่ 2

### วิธีการทดลอง

#### 2.1 การเตรียม molecular imprinted $\text{TiO}_2$

(1) ละลาย Titanium isopropoxide 20 มิลลิลิตรและ imprinting molecule (ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid) ใน absolute ethanol 250 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ใส่ลงในถุง cellophane membrane

(2) จากนั้นนำถุง cellophane แช่ในสารละลายผสม 1:1 (v/v) ethanol/DI water ปริมาตร 400 มิลลิลิตร ที่มี  $\text{NH}_4\text{OH}$  อยู่ 1.76 wt%

(3) ให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 70–80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(4) ปั่นเหวี่ยงและล้างตะกอนที่ได้จนกระทั่งสารละลายมี pH = 7

(5) อบแห้งและแคลไซน์ที่ 400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

(6) ได้อนุภาค imprinted  $\text{TiO}_2$  ลักษณะเป็นผงสีขาวนวลดังรูป 2.1



รูป 2.1 molecular imprinted  $\text{TiO}_2$

#### 2.2 การเตรียม g- $\text{C}_3\text{N}_4$

(1) ชั่ง melamine 3 กรัม ใส่ลงใน alumina crucible

(2) แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ Ar

(3) แคลไซน์ต่อ ที่อุณหภูมิ 520 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

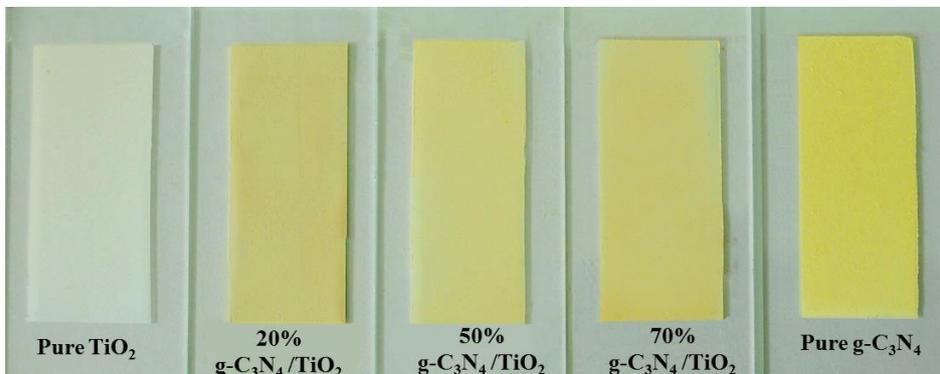
(4) ได้ผล g- $\text{C}_3\text{N}_4$  สีเหลืองดังรูป 2.2



รูป 2.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 2.3 การเตรียม g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite

- (1) นำ imprinted TiO<sub>2</sub> ที่ได้จากข้อ 2.1 มาผสมกับ melamine ในอัตราส่วนที่ต้องการ
- (2) ทำตามขั้นตอนที่ (2) และ (3) ในข้อ 2.2
- (3) ได้ผง g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite ที่มีสีเหลืองอ่อน โดยความอ่อนของสีขึ้นอยู่กับปริมาณ TiO<sub>2</sub> ที่ใส่ ดังรูป 2.3



รูป 2.3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite

### 2.4 การเตรียม Ni-doped TiO<sub>2</sub>

- (1) ละลาย Titanium isopropoxide 20 มิลลิลิตร, CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni · 4H<sub>2</sub>O ในสัดส่วนโมลของ Ti:Ni คือ 1:0.25, 1:0.5 และ 1:1 โมล และ imprinting molecule (ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid) ใน absolute ethanol 250 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ใส่ลงในถุง cellophane membrane
- (2) ทำตามขั้นตอนที่ (2) ถึง (6) ในข้อ 2.1
- (3) ได้ผง g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> สีเหลืองดังรูป 2.4



รูป 2.4 Ni-doped TiO<sub>2</sub>

## 2.5 การเตรียม Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

(1) ละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดต 0.1913 กรัม ลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 มิลลิลิตร

(2) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.0616 กรัม ลงในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 10 มิลลิลิตร

(3) ผสมสารละลายข้อ (1) และ (2) เข้าด้วยกัน โดยควบคุมให้สารละลายผสมมีอุณหภูมิต่ำ

(4) ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4.00 โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร ปรับพีเอชของสารละลายผสมให้เท่ากับ 9.00–13.00

(5) กวนสารละลายเป็นเวลา 14 ชั่วโมง

(6) เหยียงสารละลายและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนสารละลายมีพีเอชประมาณ 7.00

(7) อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

(8) ได้ผงของซิลเวอร์วานาเดตสีส้มปนน้ำตาลดังรูป 2.5



รูป 2.5 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

## 2.6 การเตรียม Ni-doped $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composite

(1) นำ Ni-doped  $\text{TiO}_3$  ทั้งสามอัตราส่วนในข้อ 2.5 มาผสมกับสารละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดต ในข้อ 2.6 (1)

(2) ทำตามขั้นตอนที่ (2) ถึง (7) ในข้อ 2.5

(3) ได้ผง Ni-doped  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  สีน้ำตาลเหลืองดังรูป 2.6



รูป 2.6 Ni-doped  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{VO}_4$

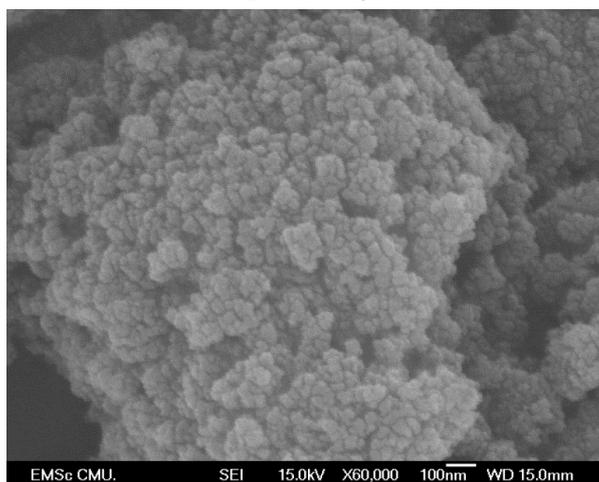
## บทที่ 3

### ผลการทดลอง Ni-doped TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

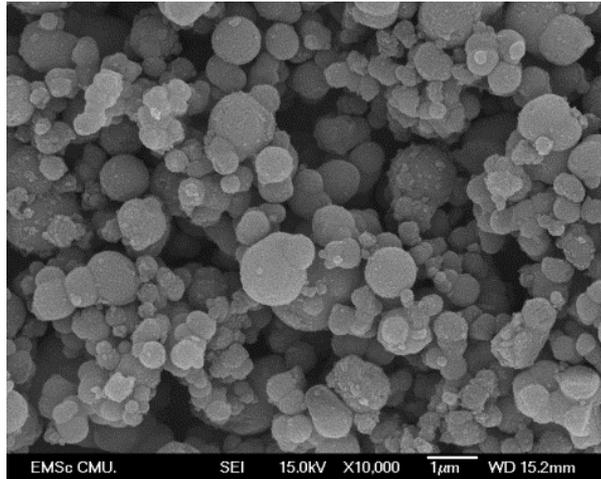
Molecular imprinted TiO<sub>2</sub> ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี membrane-assisted sol-gel method โดยอาศัยโมเลกุลลอกแบบคือ ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid ผลการสังเคราะห์บ่งชี้ว่า ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่ได้คือ cellophane membrane, ปริมาณน้ำ, ชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นตัวทำละลาย, pH ของสารละลายนอกถุง cellophane และชนิดของโมเลกุลลอกแบบ อย่างไรก็ตามพบว่า อนุภาค imprinted TiO<sub>2</sub> ที่ได้มีความจำเพาะเลือกต่อสารต้นต้นต่ำ และมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิชิเปิลต่ำซึ่งไม่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงคุณสมบัติดังกล่าวโดยการเจือด้วย Ni และสังเคราะห์เป็นสารคอมโพสิตกับ Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า ความจำเพาะเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชนิดของสารตั้งต้นเปลี่ยนไปเมื่อทำการเจือด้วย Ni โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะกับ methyl orange มากกว่า methylene blue, ethanoic acid และ phenol นอกจากนี้ยังพบว่า ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิชิเปิลเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการคอมโพสิตกับ Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ผลการทดลองแสดงดังต่อไปนี้

#### 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์

##### 3.1.1 ผลของกระดาษเซลโลเฟนที่มีต่อรูปร่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้



(ก)



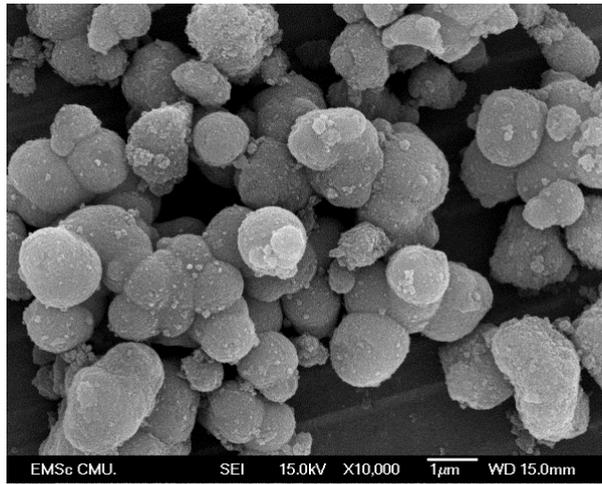
(ข)

รูป 3.1 (ก) อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมเมื่อไม่ใช้กระดาษเซลโลเฟน (ข)  
อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมเมื่อใช้กระดาษเซลโลเฟน

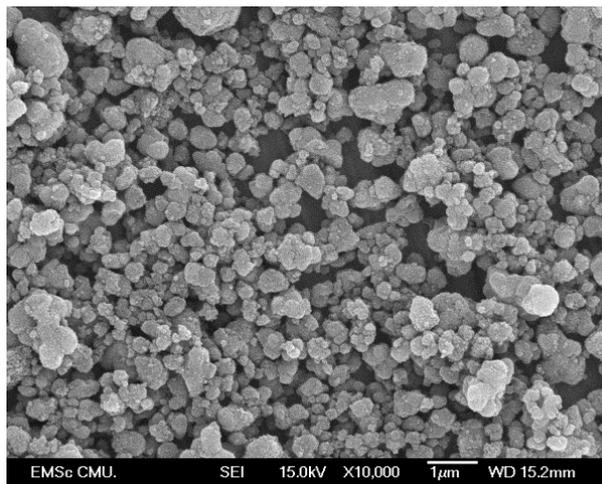
จากรูป 3.1 พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อใช้กระดาษเซลโลเฟนในการสังเคราะห์ แต่เมื่อไม่ใช้กระดาษเซลโลเฟน อนุภาคจะมีรูปร่างไม่แน่นอนและเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากกระดาษเซลโลเฟนทำหน้าที่เหมือนเยื่อเลือกผ่าน ดังนั้นจึงช่วยชะลอการเคลื่อนที่ของ  $\text{NH}_4^+$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  จากนอกถุงให้เข้าสู่ในถุงซึ่งมีสารตั้งต้นของ Ti ทำให้เกิดปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation ของ Ti precursor อย่างช้าๆ ทำให้อนุภาคไม่จับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน

### 3.1.2 ผลของปริมาณ น้ำ ที่ใช้ในการสังเคราะห์

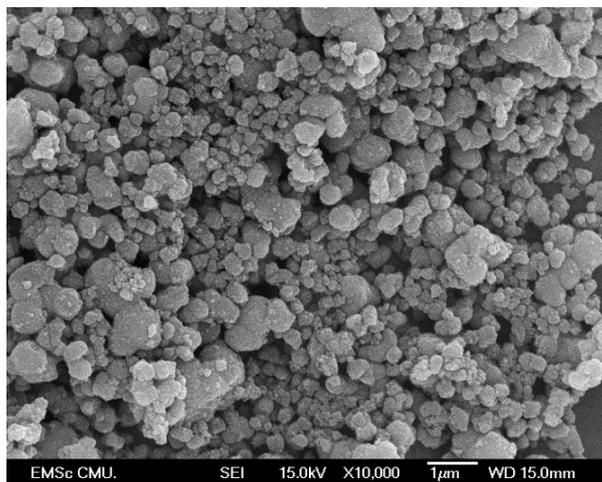
ทำการศึกษาผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค โดยใช้สัดส่วนน้ำ  $\text{H}_2\text{O}$ /isopropanol เป็น 40:360, 50:350, 200:200 ผลการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณน้ำมากขึ้นขนาดอนุภาคที่ได้จะเล็กลง ทั้งนี้เพราะปริมาณน้ำที่มาก ทำให้อัตราการเกิดไฮโดรไลซิสสูงขึ้น จึงเกิดเป็น primary particle ได้มากขึ้นด้วย



(ก)



(ข)

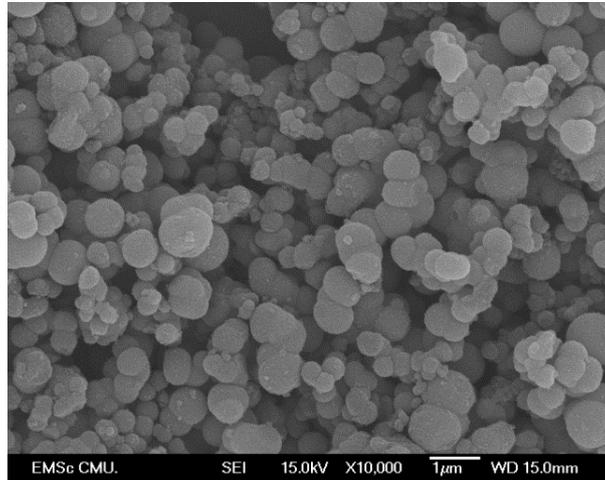


(ค)

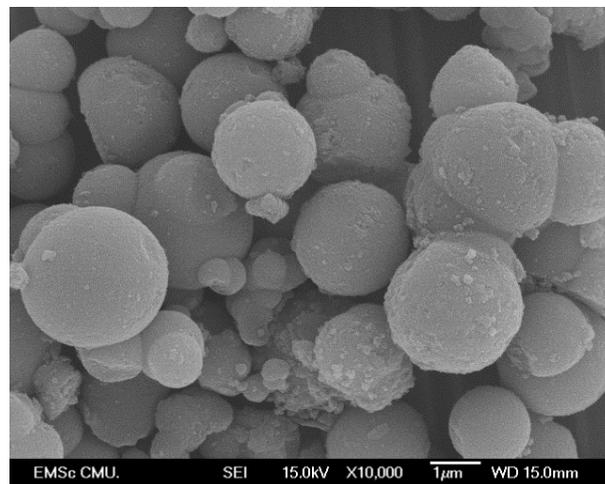
รูป 3.2 อนุภาคโพลีเอทิลีนไดออลไดอะครีเลตที่เตรียมโดยใช้ H<sub>2</sub>O/isopropanol ที่อัตราส่วน (v/v) (ก) 40:360, (ข) 50:350 และ (ค) 200:200

### 3.1.3 ผลของชนิด alcohol ที่ใช้เป็นตัวทำละลาย

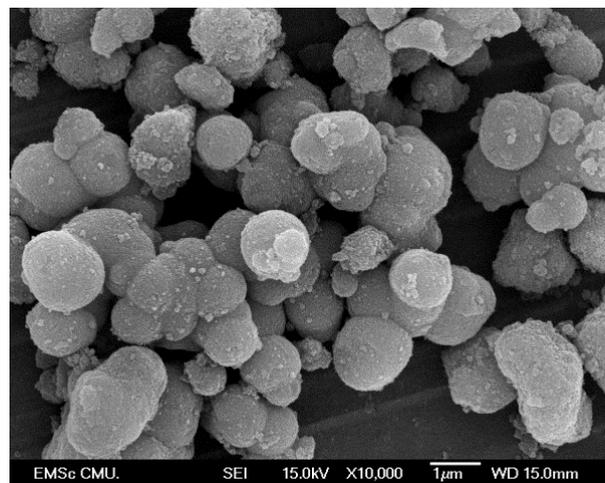
ทำการศึกษาชนิดของ alcohol ที่ใช้เป็นตัวทำละลายต่างกัน 4 ชนิด คือ methanol, ethanol, isopropanol และ n-butanol พบว่า เมื่อใช้ methanol เป็นตัวทำละลาย อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จะมีขนาดเล็กที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจาก methanol มีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุด ทำให้ความเกาะเกาะในการเข้าทำปฏิกิริยา alcoholysis น้อยกว่าโมเลกุลอื่นๆ



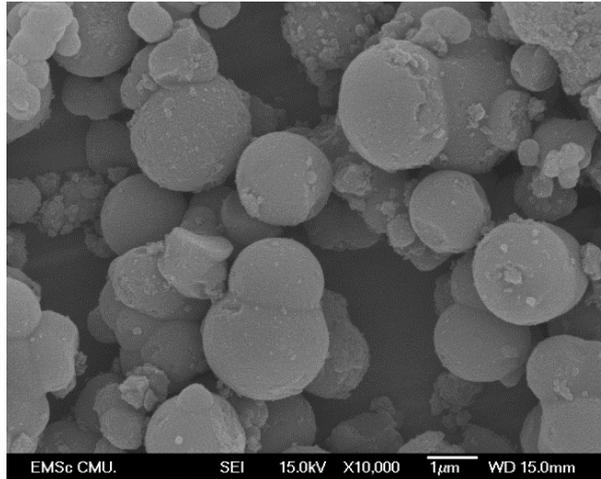
(ก)



(ข)



(ค)

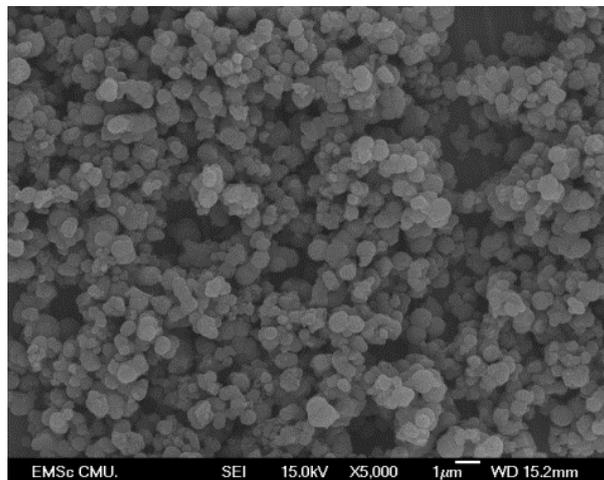


(ง)

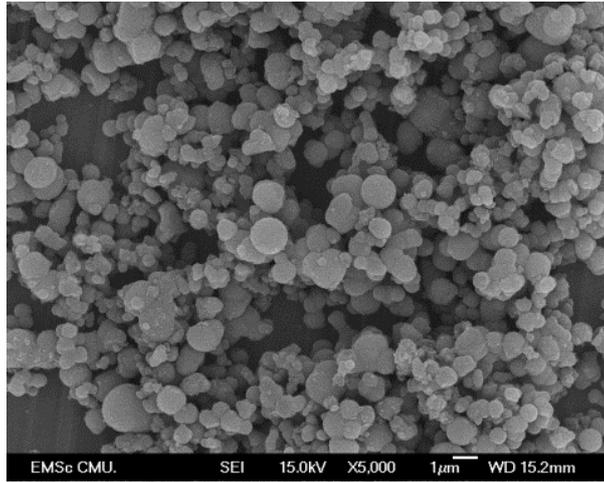
รูป 3.3 อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ตัวทำละลายเป็น (ก) methanol (ข) ethanol (ค) isopropanol และ (ง) n-butanol

### 3.1.4 ผลของ pH ของสารละลาย

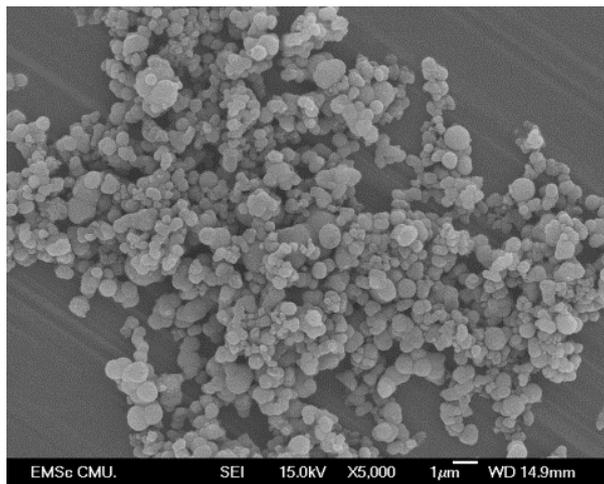
ทำการศึกษา pH ของสารละลายในขั้นตอนการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ pH 3, 6, 10 และ 11 โดยใช้ con.  $\text{HNO}_3$  และ conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  เป็นตัวปรับ pH พบว่า อนุภาคมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อสารละลายมี pH เท่ากับ 11 ทั้งนี้อาจเนื่องจากความเป็นเบสสูงทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation ได้ดี นอกจากนี้ผล XRD ยังแสดงว่า เมื่อ pH สารละลายสูงขึ้น จะเกิด anatase ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น ในขณะที่ pH ต่ำ จะมี brookite เกิดขึ้นปนอยู่กับ anatase



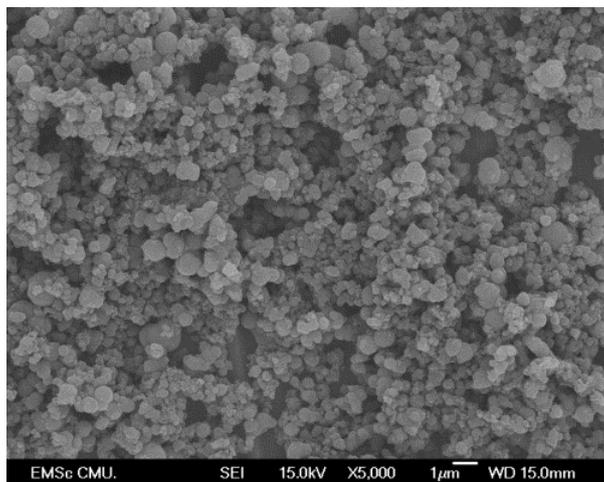
(ก)



(ข)



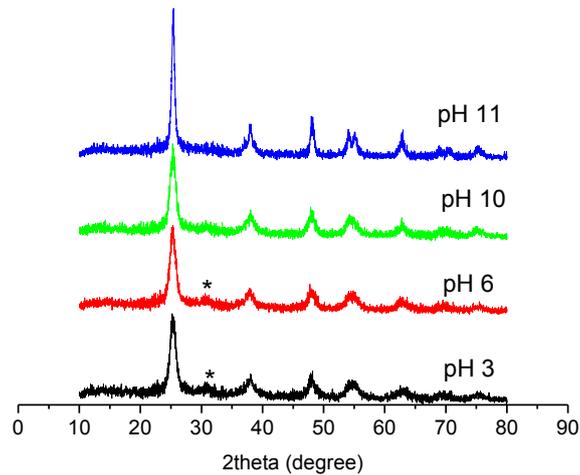
(ค)



(ง)

รูป 3.4 อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในสารละลาย pH (ก) 3 (ข) 6 (ค)

10 ละ (ง) 11



รูป 3.5 XRD ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในสารละลาย pH ต่างๆ

### 3.1.5 ผลของชนิดของโมเลกุลลอกแบบ

ทำการศึกษาผลของ template molecule เพื่อใช้เป็นโมเลกุลลอกแบบที่ต่างกันสามชนิด คือ ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid พบว่า กรดทั้งสามมีผลต่อพื้นที่ผิวของ อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่ไม่มีผลต่อความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของ anatase มากนัก โดย octanoic acid ให้พื้นที่ผิวน้อยที่สุดดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 พื้นที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อใช้โมเลกุลลอกแบบต่างกัน

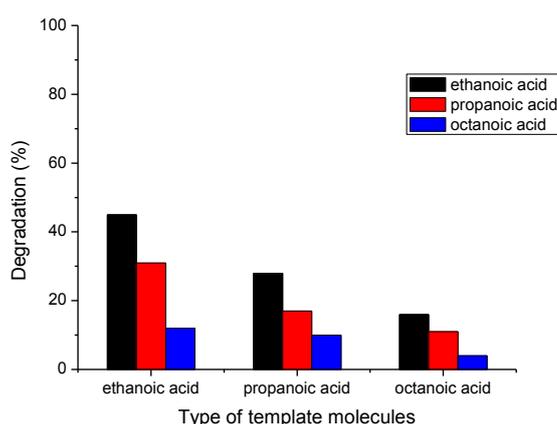
ชนิดโมเลกุลลอกแบบ	พื้นที่ผิว ( $m^2/g$ )
Ethanoic acid	245.6
Propanoic acid	201.3
Octanoic acid	167.8

### 3.2 การทดสอบความจำเพาะเลือกต่อรูปร่างโมเลกุลสารตั้งต้น

ทำการศึกษาความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จากปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่มีรูปร่างโมเลกุลต่างกัน โดยสารอินทรีย์ที่เลือกใช้เป็นสารชนิดเดียวกับโมเลกุลต้นแบบคือ ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid พบว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากโมเลกุลลอกแบบ ethanoic acid มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสง UV (Phillips 18 W) มากที่สุด อย่างไรก็ตาม

ประสิทธิภาพในการย่อยสลายยังค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจต้องปรับปรุงให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการย่อยสลายสารภายใต้แสงวิซิเบิลได้ จึงจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง

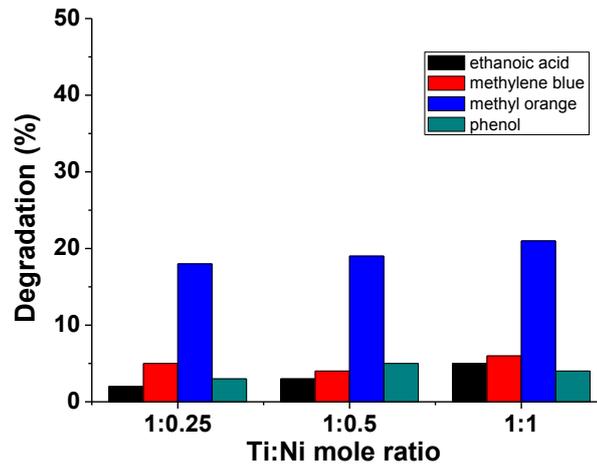
จากรูป 3.6 พบว่า อนุภาคที่เตรียมโดยใช้ ethanoic acid สามารถย่อยสลายกรดทุกชนิดได้ดี แสดงว่าโมเลกุลลอกแบบที่เลือกใช้ ไม่มีผลต่อความจำเพาะเลือกต่อรูปร่างโมเลกุลสารตั้งต้น ปัจจัยสำคัญที่น่าจะมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาน่าจะมาจากพื้นที่ผิวที่สูงมากของอนุภาคเตรียมโดยใช้ ethanoic acid เป็นโมเลกุลลอกแบบ นอกจากนี้ยังพบปัญหาความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของ suspension ที่ใช้ทดสอบ photocatalytic activity เมื่อใช้ octanoic acid เป็นสารตั้งต้นในการย่อยสลาย ดังนั้นจึงอาจทำให้การดูดซับของ octanoic acid บนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ไม่เพียงพอ และส่งผลให้ความสามารถในการย่อยสลายตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง



รูป 3.6 ผลการย่อยสลาย ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid ภายใต้แสง UV โดยใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากโมเลกุลลอกแบบ 3 ชนิดคือ ethanoic acid, propanoic acid และ octanoic acid

### 3.3 การปรับปรุงความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาโดยการเจือด้วย Ni

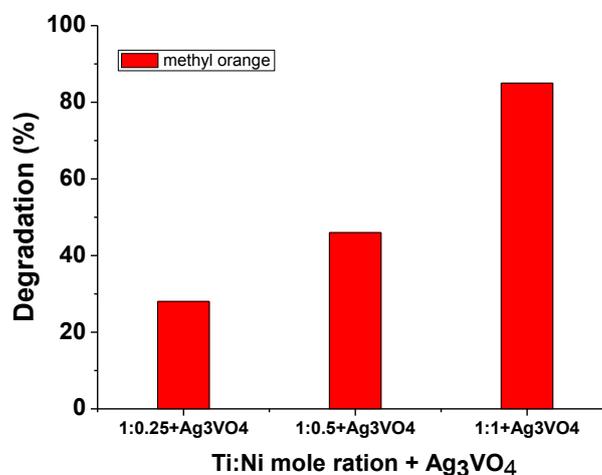
ทำการเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วย Ni ในอัตราส่วนโมลระหว่าง Ni:Ti คือ 1:0.25, 1:0.5 และ 1:1 และทดสอบความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้แสงวิซิเบิลได้ผลดังรูป 3.7 จากรูปพบว่าเมื่อเจือ  $\text{TiO}_2$  ด้วย Ni ทำให้ความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาต่อสารอินทรีย์ตั้งต้นเปลี่ยนไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถย่อยสลาย methyl orange ได้ดีที่สุด อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิลยังค่อนข้างต่ำ ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยการสังเคราะห์เป็นสารคอมโพสิตกับ  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$



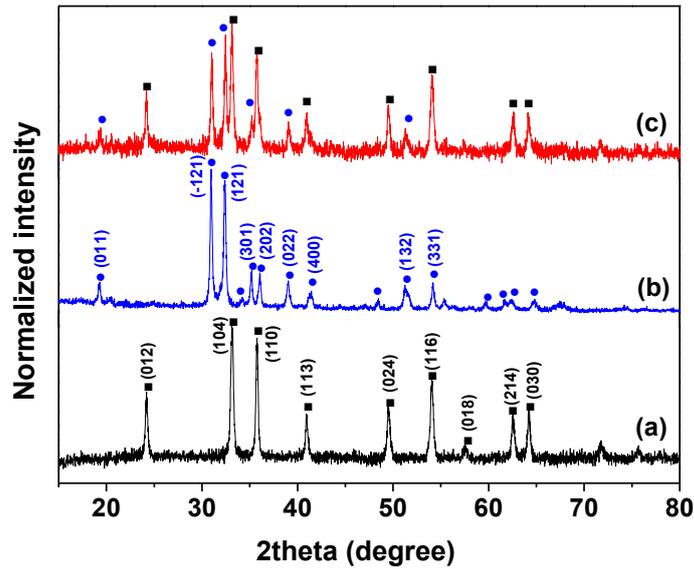
รูป 3.7 ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆภายใต้แสงวิชิเปิลของ Ni-doped TiO<sub>2</sub> ที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ ในเวลา 3 ชั่วโมง

### 3.4 การปรับปรุงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการสังเคราะห์สารคอมโพสิต Ni-doped TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

รูป 3.8 แสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการคอมโพสิต Ni-doped TiO<sub>2</sub> กับ Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยที่อัตราส่วน Ti:Ni = 1:1 mole ratio ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย methyl orange สูงสุด จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูป 3.9) พบว่า Ni-doped TiO<sub>2</sub> ที่อัตราส่วน Ti:Ni = 1:1 mole นั้นมีโครงสร้างเป็น NiTiO<sub>3</sub> โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตรงกับ JCPDS file no. 33-0960 ส่วน Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตรงกับ JCPDS file no. 43-0542 และ Ni-doped TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของทั้ง NiTiO<sub>3</sub> และ Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

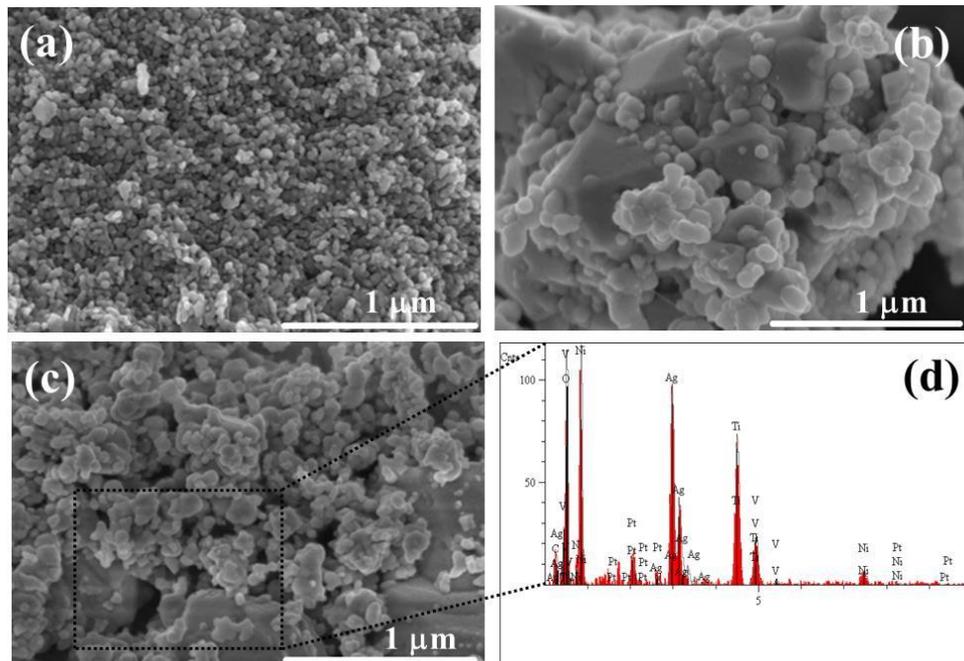


รูป 3.8 ประสิทธิภาพการย่อยสลาย methyl orange ภายใต้แสงวิชิเปิลของ Ni-doped TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ในเวลา 3 ชั่วโมง



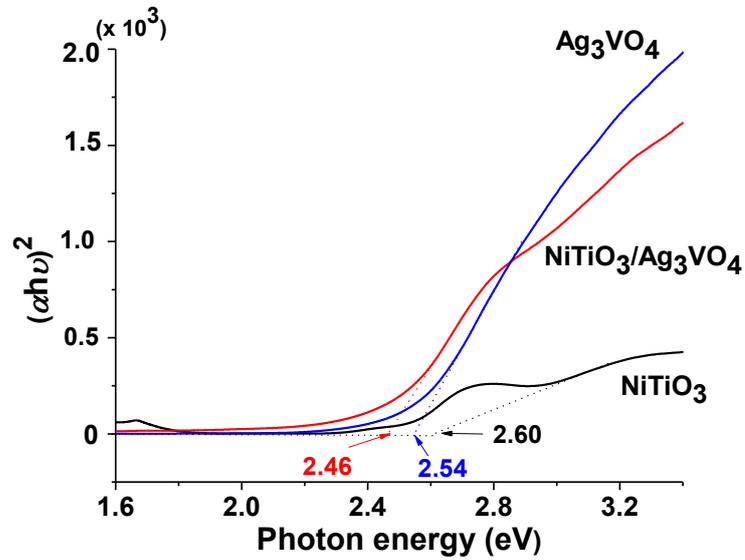
รูป 3.9 XRD patterns ของ a) Ni-doped  $\text{TiO}_2$  ที่อัตราส่วนโมล 1:1 b)  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  และ c) Ni-doped  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  composite

ผลการวิเคราะห์ FESEM ดังรูป 3.10 (a) แสดงให้เห็นว่า  $\text{NiTiO}_3$  ที่ได้ มีรูปร่างคล้ายทรงกลม และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 80–120 nm ส่วน  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  (รูป 3.10 (b)) มีรูปร่างไม่แน่นอน อนุภาคเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนอยู่ในช่วง 0.5–1.8  $\mu\text{m}$  ส่วนสารคอมโพสิต (รูป 3.10 (c)) จะพบอนุภาค  $\text{NiTiO}_3$  กระจายตัวปกคลุมพื้นผิว  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  ผลการวิเคราะห์ EDX ดังรูป 3.10 (d) แสดงสัญญาณจากธาตุ Ni, Ti, O, Ag และ V ของสารคอมโพสิต

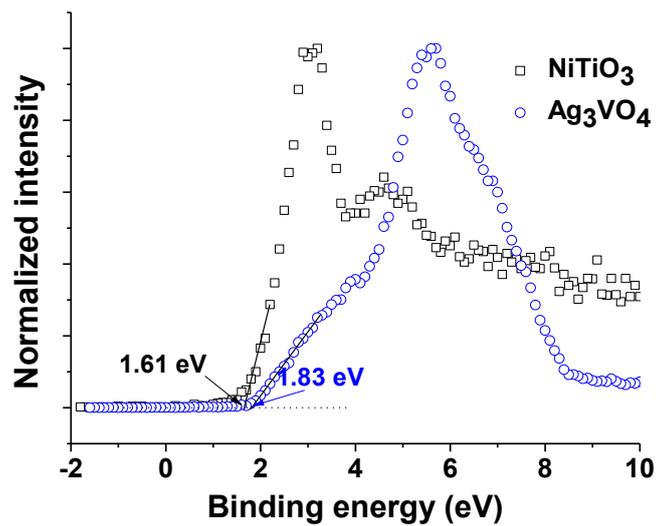


รูป 3.10 FESEM images ของ a)  $\text{NiTiO}_3$ , b)  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , c)  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  composite และ d) EDX spectrum ของ c)

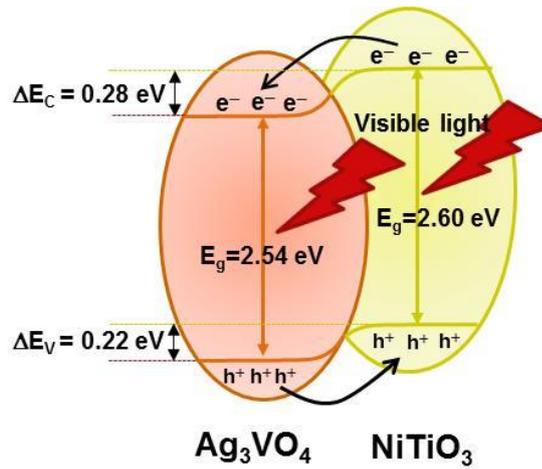
ผลการวิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  และ  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  composite ดังรูป 3.11 พบว่า สารทั้งสามมีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.60, 2.54 และ 2.46 eV ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์ valence band (VB)-XPS พบว่า VB ของ  $\text{NiTiO}_3$  และ  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  มีค่าเท่ากับ 1.61 และ 1.83 eV ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถเขียนแสดง energy band diagram ของสารคอมโพสิตได้ดังรูป 3.13



รูป 3.11 ช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  และ  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  composite

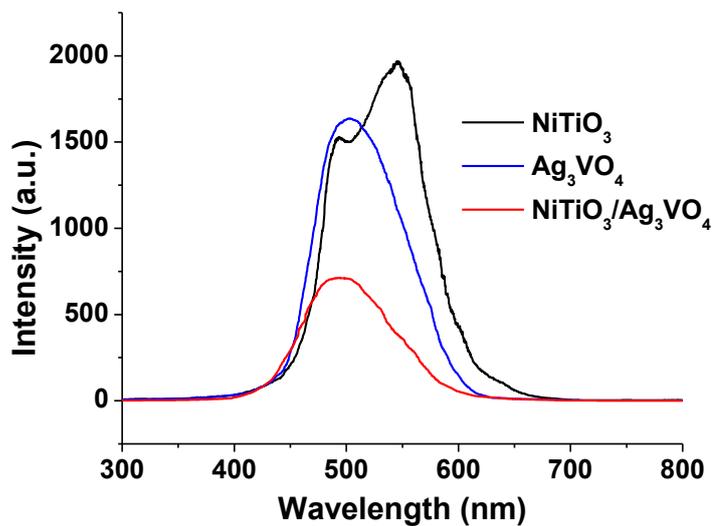


รูป 3.12 VB-XPS spectra



รูป 3.13 Energy band diagram ของ NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite

รูป 3.13 แสดงให้เห็นว่า NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite ที่ได้เป็น type II heterojunction ซึ่งทำให้เกิดการถ่ายโอน electron และ hole ระหว่าง สารทั้งสอง ณ รอยต่อของสารทั้งสองได้ดี จึงทำให้อัตราการรวมตัวกันของ electron-hole ลดลง และส่งผลให้ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงขึ้นมากด้วย ผลการวิเคราะห์ photoluminescence spectra ดังรูป 3.14 ยืนยันสมมติฐานดังกล่าวข้างต้น เนื่องจากพบว่า electron-hole recombination rate ของ NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite น้อยกว่า Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> และ NiTiO<sub>3</sub> ตามลำดับ



รูป 3.14 PL spectra ของ NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> และ NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite

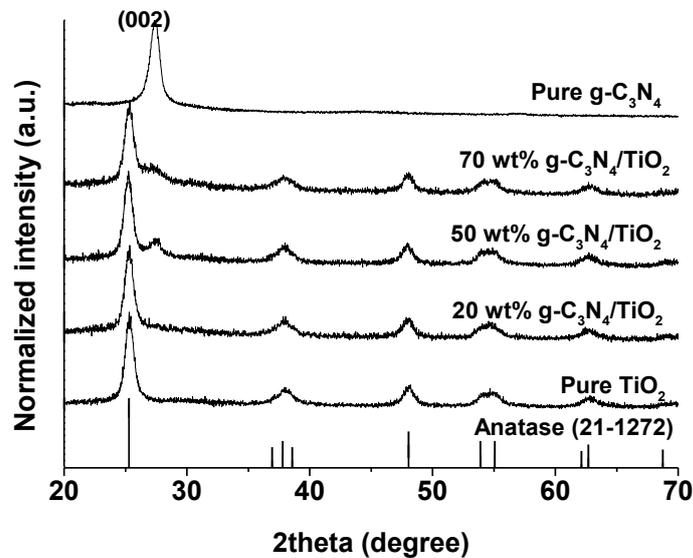
## บทที่ 4

### ผลการทดลอง $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ imprinted  $\text{TiO}_2$  ที่ได้จากบทที่ 3 บ่งชี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยายังขาดความจำเพาะเลือกต่อสารตั้งต้นและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิชิเบิลต่ำอีกด้วย ดังนั้นจึงทำการปรับปรุงคุณสมบัติทั้งสองโดยการสังเคราะห์สารคอมโพสิตระหว่าง  $\text{TiO}_2$  กับ  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ได้ผลดังแสดงต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

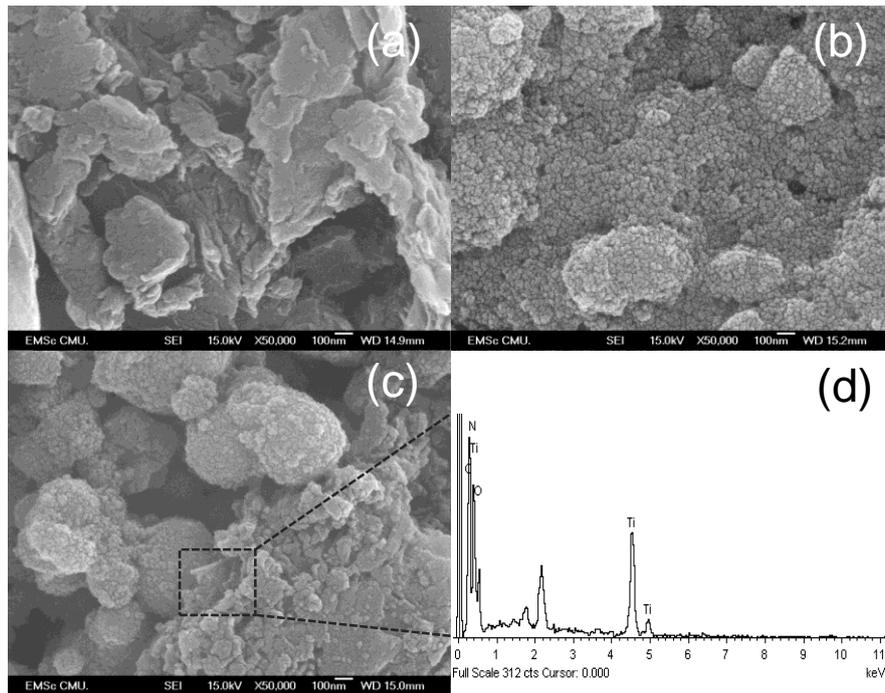
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เมื่อปริมาณ  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ในวัสดุคอมโพสิตเพิ่มมากขึ้น จะปรากฏพีคการหักเหแสง x-ray อันเนื่องมาจาก  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  มากขึ้น



รูป 4.1 XRD diffraction peaks ของ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  และ  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FESEM

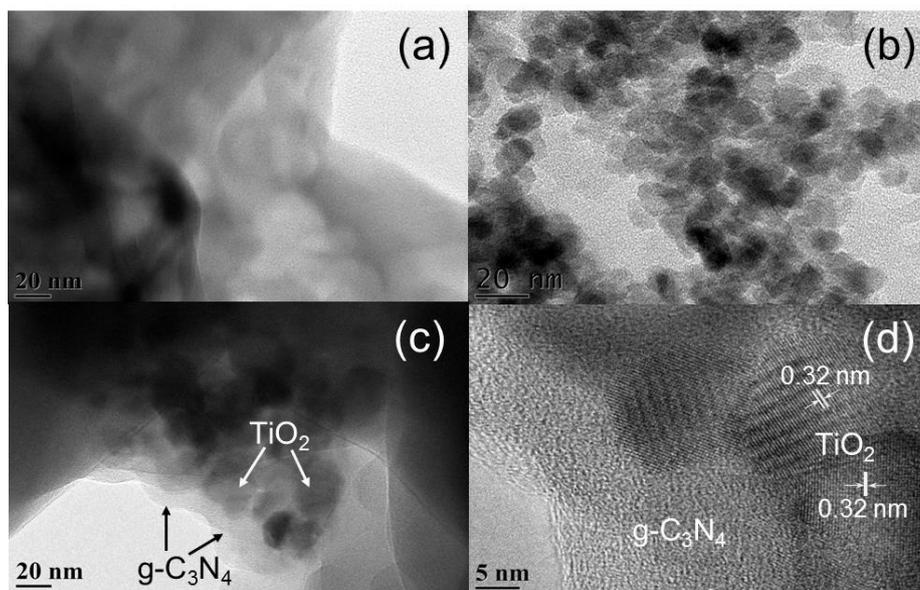
รูป 4.2 แสดงว่า  $\text{TiO}_2$  มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดต่างๆกัน และรวมกลุ่มกันเป็นกระจุกอนุภาคขนาดใหญ่ ในขณะที่  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  มีลักษณะเป็นแผ่นซึ่งซ้อนทับกันหลายชั้น ส่วนคอมโพสิต  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  จะมีลักษณะทั้งทรงกลมของ  $\text{TiO}_2$  และแผ่นของ  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  อยู่ปนกันโดยสามารถยืนยันลักษณะของสารคอมโพสิตได้จากการวิเคราะห์ EDX spectrum ซึ่งแสดงสัญญาณของธาตุ Ti, O, C และ N



รูป 4.2 FESEM images of a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , b)  $\text{TiO}_2$  และ (e) 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites.

### 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

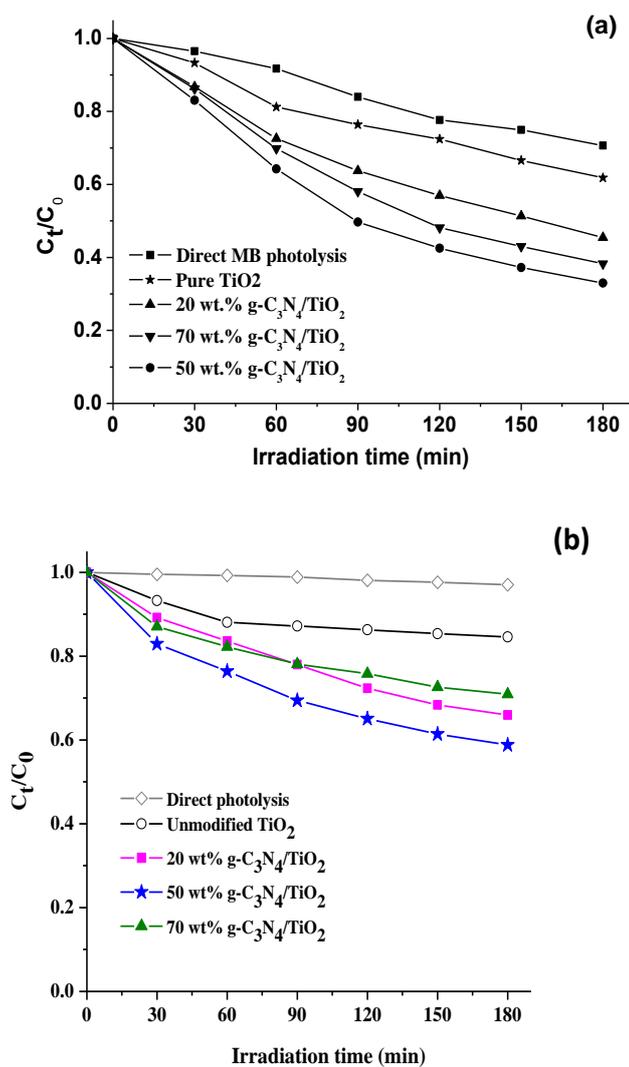
จากรูปจะเห็นว่า  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  มีลักษณะเป็นแผ่น ในขณะที่  $\text{TiO}_2$  มีลักษณะเป็นทรงกลม ส่วนคอมโพสิต  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  มีลักษณะของทั้งสองอย่างปนกัน ซึ่งสอดคล้องกับผล FESEM ดังรูป 4.2



รูป 4.3 TEM images ของ a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c) 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  และ d) HRTEM ของ c)

#### 4.4 ผลการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิชิเบิล

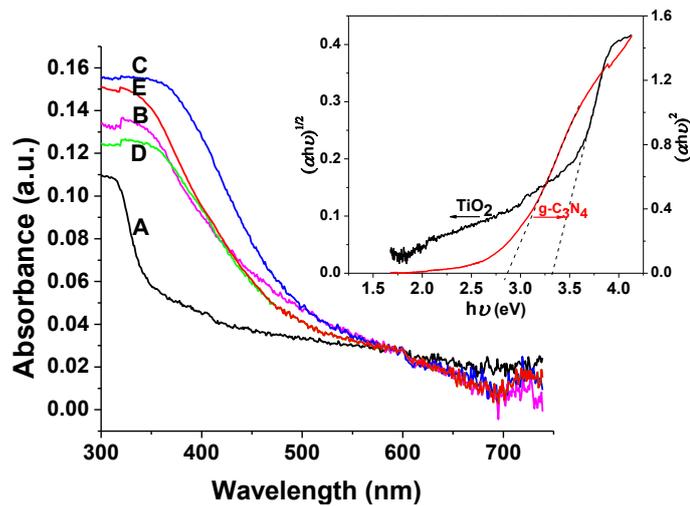
ทำการทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบื้องต้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบฟิล์มเพื่อให้ง่ายต่อการแยกและนำกลับมาใช้ใหม่ และศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการย่อยสลายสารอินทรีย์จำพวก anionic dye ในที่นี้ใช้ methylene blue (MB) และ methyl orange (MO) ดังรูป 4.4 พบว่า คอมโพสิตที่สัดส่วน 50 wt%  $g-C_3N_4/TiO_2$  ให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุด โดยสามารถย่อยสลาย MB ได้ดีกว่า MO และการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตสามารถปรับปรุงให้ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ  $TiO_2$  ให้ดีขึ้นได้



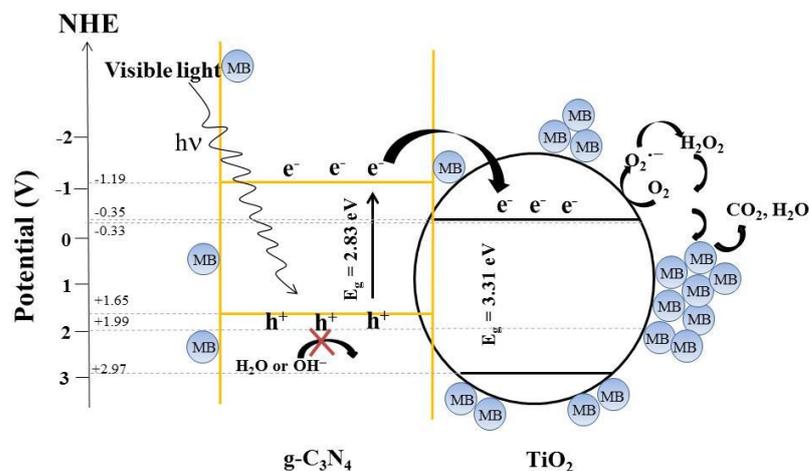
รูป 4.4 a) MB photolysis และประสิทธิภาพการย่อยสลาย MB ของ  $TiO_2$ ,  $g-C_3N_4$  และ  $g-C_3N_4/TiO_2$  composite films และ (b) MO photolysis และประสิทธิภาพการย่อยสลาย MO ของ  $TiO_2$ ,  $g-C_3N_4$  และ  $g-C_3N_4/TiO_2$  composite films

#### 4.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารคอมโพสิต

การวิเคราะห์หาช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{TiO}_2$  และ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ดังรูป 4.5 พบว่ามีค่าเท่ากับ 3.31 และ 2.83 eV ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  มีช่องว่างแถบพลังงานแคบที่สุดเมื่อเทียบกับสารคอมโพสิตที่อัตราส่วนอื่นๆ ซึ่งอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด จากการวิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงานทำให้สามารถเขียน energy band diagram และ electron-hole transfer ได้ดังรูป 4.6



รูป 4.5 UV-vis DRS spectra และ band gap energy ของ (A)  $\text{TiO}_2$ , (B) 20 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , (C) 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , (D) 70 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  and (E)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  films, รูป Inset แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  and  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy ( $h\nu$ ) ของ  $\text{TiO}_2$  และ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  films



รูป 4.6 electron-hole transfer at  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  interface

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า สามารถปรับปรุงคุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาของ imprinted  $\text{TiO}_2$  ต่อชนิดของสารตั้งต้นได้โดยการเจือด้วย Ni โดยพบว่า Ni-doped  $\text{TiO}_2$  เลือกที่จะทำปฏิกิริยากับ methyl orange มากกว่า ethanoic acid, methylene blue และ phenol อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิลยังค่อนข้างต่ำ คณะผู้วิจัยจึงทำการปรับปรุงประสิทธิภาพโดยการสังเคราะห์เป็นสารคอมโพสิตกับ  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของสารคอมโพสิต  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  สูงกว่า  $\text{NiTiO}_3$  และ  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  นอกจากนี้ยังพบว่า การสังเคราะห์สารคอมโพสิตระหว่าง imprinted  $\text{TiO}_2$  กับ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิซิเบิลให้สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามคอมโพสิตนี้ ยังขาดความจำเพาะเลือกต่อชนิดของสารตั้งต้น เนื่องจากสามารถย่อยสลายทั้ง methylene blue และ methyl orange ได้ดีใกล้เคียงกัน

#### ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการย่อยสลายโดยเทคนิค GC, HPLC
2. ควรทำการทดสอบประสิทธิภาพและความจำเพาะเลือกของ  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  ต่อสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ เช่น ethanoic acid และ phenol เพื่อเปรียบเทียบกับ  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$

## Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ 2 เปเปอร์
  - Natkritta Boonprakob, Natda Wetchakun, Sukon Phanichphant, David Waxler, Peter Sherrell, Andrew Nattestad, Jun Chen, **Burapat Inceesungvorn\***, “Enhanced visible–light photocatalytic activity of g–C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films”, J Colloid Interface Sci 2014; 417:402–9. (impact factor 2014 = 3.172)
  - **Burapat Inceesungvorn\***, Thidarin Teeranunpong, J. Nunkaew, Sarunya Suntalelat, Doldet Tantraviwat, “Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light”, Catal Commun 2014, *in press*.  
(doi: 10.1016/j.catcom.2014.05.015) (impact factor 2014 = 2.915)

\*\*ผลงานตีพิมพ์ดังแนบในภาคผนวก

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
  - เชิงพาณิชย์  
ไม่มี
  - เชิงนโยบาย  
ไม่มี
  - เชิงสาธารณะ  
มีความร่วมมือกับ ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Chachoengsao 24000, Thailand)
  - เชิงวิชาการ  
สร้างบัณฑิตใหม่ระดับปริญญาเอก คือ นางสาวณัฐกฤติตา บุญประกอบ
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)  
ไม่มี

**ผลงานตีพิมพ์ในวารสาร  
วิชาการระดับนานาชาติ**

## Accepted Manuscript

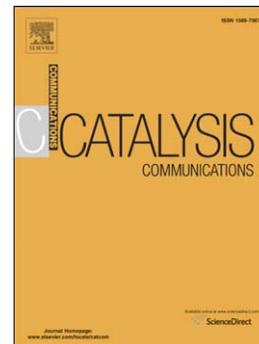
Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light

Burapat Inceesungvorn, Thidarin Teeranunpong, J. Nunkaew, Sarunya Suntalelat, Doldet Tantraviwat

PII: S1566-7367(14)00196-4  
DOI: doi: [10.1016/j.catcom.2014.05.015](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.015)  
Reference: CATCOM 3909

To appear in: *Catalysis Communications*

Received date: 4 April 2014  
Revised date: 18 May 2014  
Accepted date: 19 May 2014



Please cite this article as: Burapat Inceesungvorn, Thidarin Teeranunpong, J. Nunkaew, Sarunya Suntalelat, Doldet Tantraviwat, Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light, *Catalysis Communications* (2014), doi: [10.1016/j.catcom.2014.05.015](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.05.015)

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

# Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Composite with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light

Burapat Inceesungvorn<sup>a,\*</sup>, Thidarin Teeranunpong<sup>a</sup>, J. Nunkaew<sup>b</sup>, Sarunya Suntalelat<sup>c</sup>,  
Doldet Tantraviwat<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.*

<sup>b</sup>*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.*

<sup>c</sup>*Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Chachoengsao 24000, Thailand.*

## Corresponding Author

\*Email address: [bincesungvorn@gmail.com](mailto:bincesungvorn@gmail.com)

Phone: +66 81 9930337, Fax: +66 53 892277

## Abstract

A novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite with type-II band alignment was prepared using a modified Pechini/precipitation method. FESEM image of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterostructure reveals the dispersion of small NiTiO<sub>3</sub> particles on the Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> surfaces, indicating the close interfacial connection between NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>. The heterojunction shows remarkably higher photocatalytic activity than pure NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> due to an increase in light harvesting efficiency and an efficient electron–hole separation being induced by the suitably matching conduction and valence band levels. Based on the VB-XPS and UV–vis

DRS results, a possible electron–hole transfer mechanism at the  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  interface is proposed.

**Keywords:** Heterojunction; Composite; Nickel titanate; Silver vanadate; Visible light

## 1. Introduction

Over the past decades, semiconductor photocatalysis has been regarded as an ideal green technology for the removal of organic pollutants from wastewater and hydrogen production from water splitting [1, 2]. Various visible-light-induced semiconductors such as  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , and  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  have presented good photocatalytic performance for organic compound transformations and organic pollutant degradations [3-6]. Recently, titanium-based perovskite oxides such as  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{CoTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$  have shown promising efficiencies in photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ , production of  $\text{O}_2$  and degradation of organic dyes under visible light irradiation [7–10].

Nickel titanate ( $\text{NiTiO}_3$ ) has an ilmenite structure in which both Ni and Ti prefer octahedral coordination with alternating cation layers occupied by Ni and Ti alone [9]. The band gap energy of  $\text{NiTiO}_3$  is found in the range of 2.14–2.50 eV depending on its morphology, size and preparation method [9–11]. The material is reported to be highly stable under light illumination and in oxidizing environment which are crucial for the photocatalysis application [9, 10]. However, due to its narrow band gap energy, low quantum efficiency is observed when using  $\text{NiTiO}_3$  as a single phase photocatalyst.

In contrast to a single phase semiconductor, a heterostructured semiconductor is beneficial to the improved photocatalytic performance due to its synergistic effects such as enhanced light harvesting, improved photostability, efficient charge separation and

accelerated electron–hole transfer via heterojunction [5, 12]. To achieve such desired coupling effects, the two constituent semiconductors should have matching band energy levels, requisite band gap energy and close interfacial contact [13, 14]. Numerous composites such as  $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  [3],  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  [6] and  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [15] have shown superior photodecomposition of organic pollutants compared to their corresponding individual materials. However, there are few examples of heterojunction based on  $\text{NiTiO}_3$  [15, 16]. Herein, we report the preparation and characterization of a novel  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  heterojunction for the first time. Photocatalytic activity of this coupled system was also evaluated.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparation of $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ heterostructure

$\text{NiTiO}_3$  was synthesized by the modified Pechini method similar to that previously reported [17]. In brief, 0.01 mol of  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)$  (97%, Aldrich), 0.01 mol of  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98%, Aldrich) and 0.06 mol of citric acid (99.5%, Merck) were dissolved in 100 ml of absolute ethanol and stirred for 1 h. The mixture was heated in an oven at 70–80 °C for 2 days to produce a sticky, gel-like precursor. The gel precursor was then calcined at 600 °C for 4 h to finally obtain chartreuse colored particles. Pure  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$  was synthesized at room temperature by the precipitation method. Typically, 0.005 mol of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (99%, Ajax finechem) and 0.015 mol of  $\text{AgNO}_3$  ( $\geq 99\%$ , Aldrich) were separately dissolved in 70 ml and 10 ml of deionized water, respectively. Upon addition of the  $\text{AgNO}_3$  solution into the vanadate precursor solution, yellow precipitates were immediately formed.

The suspension pH was adjusted to  $13.0 \pm 0.2$  using 4 M solution of NaOH (97%, RCI Labscan). The precipitate was aged at room temperature for 14 h, washed with deionized water, and dried at 70 °C overnight. The preparation of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite was similar to that of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, except that 1.0 g of the pre-synthesized NiTiO<sub>3</sub> was added into the vanadate precursor solution before adding the AgNO<sub>3</sub> solution.

## 2.2 Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a Rigaku MiniFlex II diffractometer using Cu K $\alpha$  radiation (1.54 Å). Field emission scanning electron micrographs (FESEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectra were recorded on Hitachi S4700 and I-XRF system (550i), respectively. Band gap energy of the material was investigated by UV–vis diffuse reflectance spectrophotometer (UV–vis DRS, Lambda 650S) equipped with a Harrick Praying Mantis™ diffuse reflectance chamber. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed using a Kratos Axis ULTRA<sup>DLD</sup> instrument equipped with a monochromatic source (Al K $\alpha$  X-rays at 1.4 keV). All peaks in XPS spectra were calibrated with C 1s peak at 285 eV. Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement was carried out using an Autosorb 1 MP, Quantachrome analyzer with N<sub>2</sub> adsorption isotherm. Photoluminescence (PL) measurement was carried out on AvaSpec-2048TEC-USB2-2 spectrophotometer with an excitation wavelength of 345 nm.

## 2.3 Photocatalytic experiments

The photocatalytic activity of the material was studied via the degradation of MO under visible light illumination ( $\lambda > 400$  nm). A 50 W Halogen lamp (Phillips, an intensity of  $\sim 640$  W/m<sup>2</sup>) equipped with a 400 nm cut-off filter was used as a light source. In a typical run, 0.1 g of catalyst was dispersed in an aqueous MO solution ( $1 \times 10^{-5}$  M, 100 ml). Prior to light irradiation, the catalyst was stirred under the dark for 1 h to obtain adsorption-desorption equilibrium. At a given time interval, 2 ml samples were taken from the reaction solution and the amount of MO was determined by Shimadzu UV-1601 spectrophotometer at 465 nm. As a comparison, MO photolysis and the photocatalytic activity of the physical mixture of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> were also evaluated under the same experimental conditions.

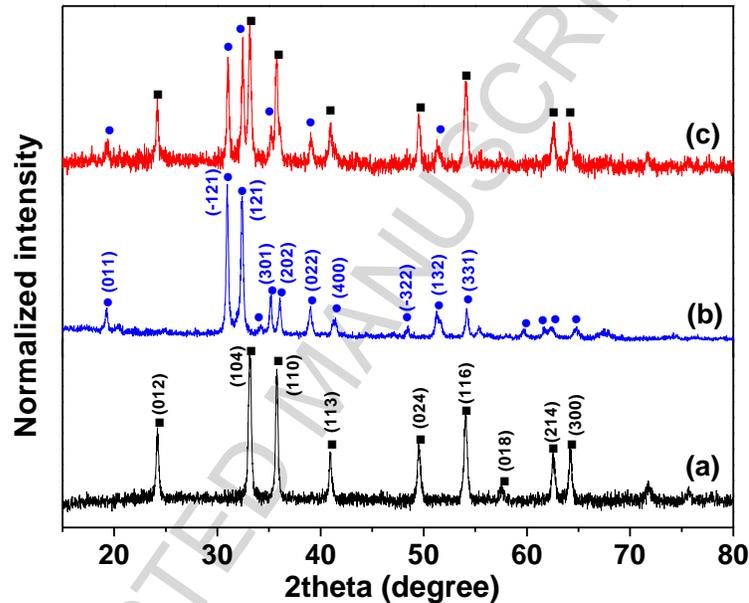
### 3. Results and discussion

#### 3.1 Crystal phase and microstructure analysis

XRD patterns of NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite are shown in Fig. 1. The diffraction peaks of pure NiTiO<sub>3</sub> at  $2\theta$  of 24.1°, 33.1°, 35.7°, 40.9°, 49.5°, 54.0°, 57.5°, 62.5° and 64.1° correspond to the (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) and (300) crystal planes of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> (JCPDS no. 33-0960) [9,10]. The peaks of pure Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> at 19.2°, 30.9°, 32.4°, 35.1°, 35.9°, 38.9°, 41.4°, 48.3°, 51.2° and 54.1° could be ascribed to the (011), (-121), (121), (301), (202), (022), (400), (-322), (132) and (331) reflections of monoclinic Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (JCPDS no. 43-0542) [18]. The XRD pattern of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite displays the diffraction peaks from both NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

phases. No diffraction peaks from any other impurities are detected, confirming the high purity of this composite.

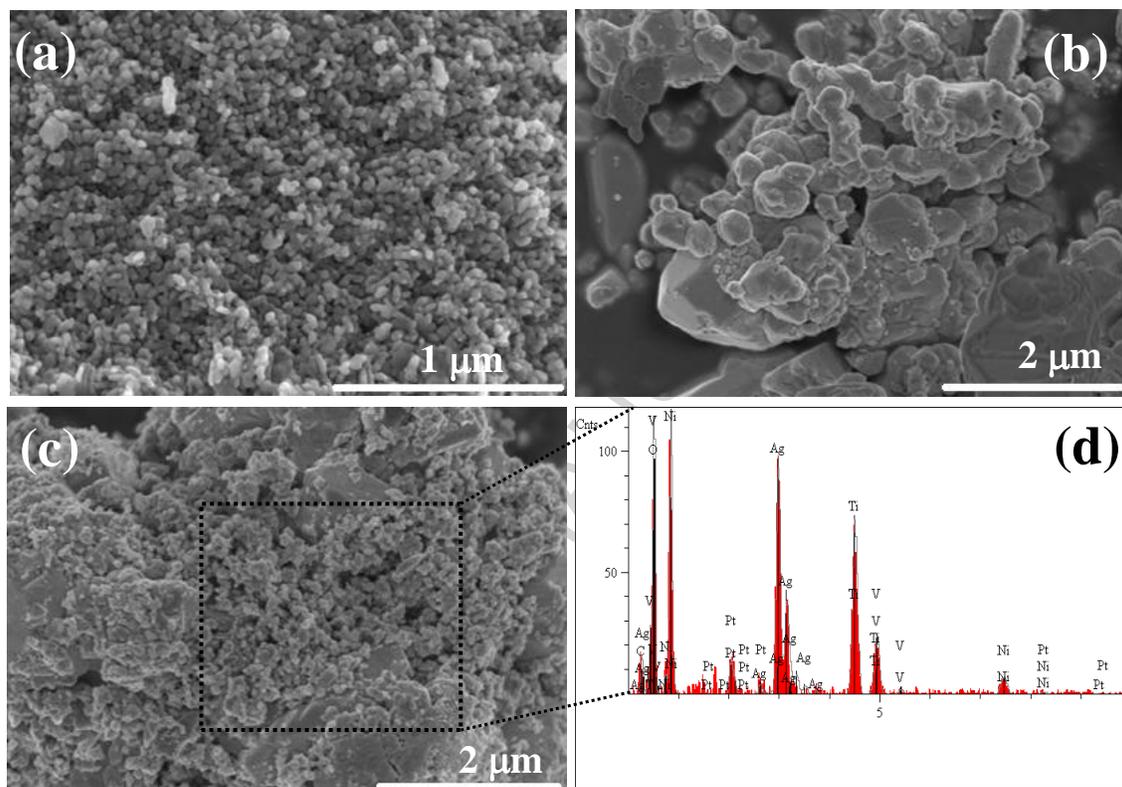
[Fig. 1, single column fitting image]



**Fig. 1.** XRD patterns of (a) NiTiO<sub>3</sub>, (b) Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (c) NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite.

Morphology of the samples was examined by FESEM. Pure NiTiO<sub>3</sub> (Fig. 2(a)) presents as agglomerates of small particles with sizes in the range of 80–120 nm whereas pure Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (Fig. 2(b)) appears as irregular shaped aggregates with the sizes of 0.5–1.8 μm. The FESEM image of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite (Fig. 2(c)) shows the dispersion of small NiTiO<sub>3</sub> particles on the Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> surfaces, indicating the close interfacial connection between NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>. The EDX spectrum of the heterojunction (Fig. 2(d)) indicates the presence of Ni, Ti, Ag, V and O elements as expected. Unfortunately, transmission electron microscopy image of the composite could not be characterized due to the damage of beam-sensitive Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> specimen.

[Fig. 2, single column fitting image]



**Fig. 2.** FESEM images of (a) NiTiO<sub>3</sub>, (b) Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (c) NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite together with (d) the corresponding EDX spectrum of (c).

### 3.2 XPS and UV-vis DRS analysis

The information on the chemical state of the elements was obtained from XPS study. The signals for Ni 2p and Ti 2p of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite are lower than those of pure NiTiO<sub>3</sub>, indicating a decrease in Ni and Ti surface concentrations in the composite sample. From Fig. 3(a), the peaks at 855.5 and 873.1 eV of NiTiO<sub>3</sub> correspond to the Ni 2p<sub>3/2</sub> and Ni 2p<sub>1/2</sub>, respectively. The peak positions and the spin-orbit splitting value of 17.6 eV indicate the presence of Ni<sup>2+</sup> [10, 19]. The shift of Ni 2p<sub>3/2</sub> peak to the higher binding

energy (855.7 eV) with an order of 0.2 eV, is observed for NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite, suggesting an electronic interaction between NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> phases. Ti 2p spectrum for NiTiO<sub>3</sub> presents the binding energies at 458.2 eV for Ti 2p<sub>3/2</sub> and 464.0 eV for Ti 2p<sub>1/2</sub>. The spin-orbit splitting value of 5.8 eV for Ti 2p is typical for Ti<sup>4+</sup> [19]. The same positive shift of 0.2 eV is found for the Ti 2p<sub>3/2</sub> peak of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterostructure, supporting the above assumption. The XPS and FESEM results confirm the formation of composite with chemically bound interfaces between NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> rather than a physical mixture of the two separate phases.

To determine the band energy diagram of the NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction, the valence band (VB) maximum and band gap energy of pure NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> have been investigated. As seen from Fig. 3(c), the VB positions of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> relative to Fermi level can be obtained from the linear extrapolation of the leading edges of the VB-XPS spectra and are found to be 1.61 and 1.83 eV, respectively. However, since the work function of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> were not characterized, the exact energy positions of band edges could not be determined [20, 21]. Fig. 3(d) presents the plot between  $(\alpha h\nu)^2$  and photon energy for band gap determination. NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> have the band gap energies ( $E_g$ ) of 2.60, 2.54 and 2.46 eV, respectively. The band gap energies of pure NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> are similar to the reported values [17, 19, 22]. The decrease in  $E_g$  for the NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterostructure could be advantageous for the enhanced photocatalytic performance by increasing light-harvesting efficiency. According to the  $E_g$  and VB values of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, the conduction band positions are calculated to be -0.99 and -0.71 eV, respectively. Therefore, the conduction band ( $\Delta E_C$ ) and valence band

( $\Delta E_V$ ) offsets between NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> are found to be 0.28 and 0.22 eV, respectively. The band structure of this novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction is also proposed in Fig. 4(b).

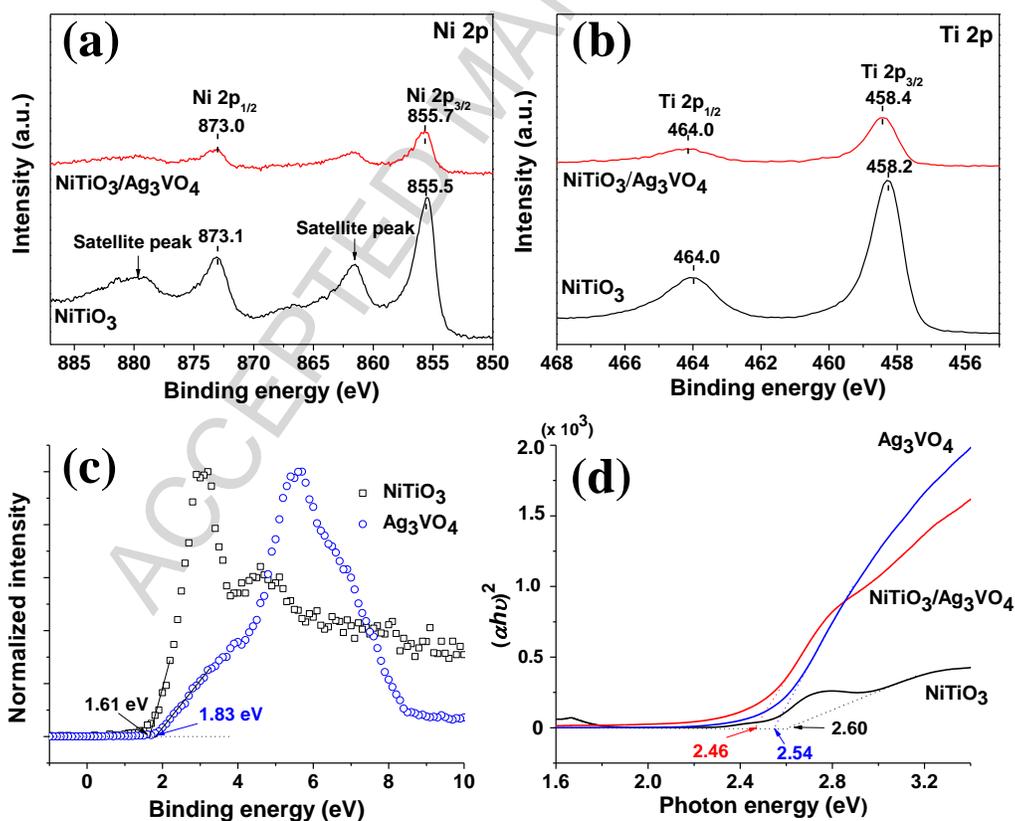
Fig. 4(a) shows the photocatalytic degradation of MO under the visible light irradiation. Almost no change is observed when MO is exposed to light, suggesting that MO photolysis can be neglected. The NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction exhibits significantly higher photocatalytic performance than pure NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> as expected. The heterostructure clearly provides superior catalytic activity compared to the mixture of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, thus confirming the need of intimate contact between the two coupled materials for an improved photocatalytic performance.

The BET specific surface areas (SSA) of NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, heterostructured NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and mixed NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> are 26.70, 7.47, 21.80 and 22.51 m<sup>2</sup>/g, respectively. The SSA of NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> is not the highest, yet this composite provides the best activity. Therefore, the SSA is likely not a main factor governing the observed photocatalytic activity in this study.

With the data from VB-XPS and UV–vis DRS studies, the approximate band energy diagram with a possible photoinduced electron–hole transfer mechanism at the NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> interface is proposed in Fig. 4(b). The band structure indicates that NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite is a type-II heterojunction, for which the photogenerated charge carriers are effectively separated. The potential difference between corresponding band positions promotes the electron–hole transfer via close interfacial connection, thus increasing the life time of photogenerated charge carriers so that the photocatalytic activity

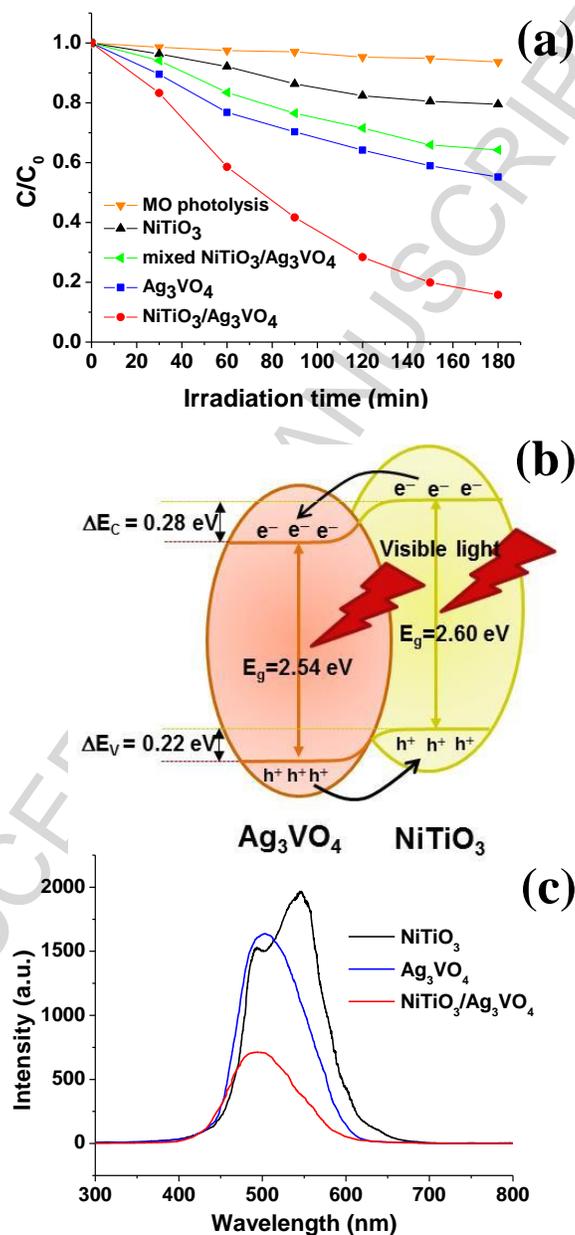
could be improved [23]. This assumption is supported by a significant decrease in PL intensity for the NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction (Fig. 4(c)) which indicates an efficient suppression of electron–hole recombination rate upon coupling NiTiO<sub>3</sub> with Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>. Based on the obtained results, the enhanced photoactivity of this novel heterostructure is mainly attributed to a decrease in band gap energy and an improved electron–hole separation due to the suitably matching conduction and valence band levels.

**[Fig. 3, double column fitting image]**



**Fig. 3.** Comparisons of high-resolution XPS spectra for (a) Ni 2p and (b) Ti 2p, (c) VB-XPS spectra of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (d) the plot between  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy of NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterostructure.

[Fig. 4, single column fitting image]



**Fig. 4.** (a) Photocatalytic degradation of MO under visible light illumination, (b) a proposed electron-hole transfer mechanism at the  $\text{NiTiO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$  interface and (c) comparisons of PL spectra.

#### 4. Conclusions

The novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite with type-II band alignment was successfully synthesized by a modified Pechini/precipitation method. Enhanced photocatalytic activity of the heterojunction under visible light illumination is ascribed mainly to an increase in light harvesting ability and an improved electron–hole separation efficiency. The band energy diagram together with a possible photogenerated electron–hole separation and transport processes of this coupled system is proposed.

#### Acknowledgements

This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE) Grant (MRG5580134); the National research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center. The authors also thank Prof. Chris Hardacre and Dr. Sarayute Chansai from Queen's University, Belfast for UV–vis DRS measurements.

#### References

- [1] J.S. Jang, H.G. Kim, J.S. Lee, *Catal. Today* 185 (2012) 270–277.
- [2] W. Jia, B. Jia, F. Qu, X. Wu, *Dalton. Trans.* 42 (2013) 14178–14187.
- [3] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A.I. Minett, J. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3718–3723.
- [4] P. Eskandari, F. Kazemi, Z. Zand, *J. Photochem. Photobiol. A* 274 (2014) 7–12.
- [5] N. Boonprakob, N. Wetchakun, S. Phanichphant, D. Waxler, P. Sherrell, A. Nattestad, J. Chen, B. Inceesungvorn, *J. Colloid Interface Sci.* 417 (2014) 402–409.

- [6] J. Wang, H. Ruan, W. Li, D. Li, Y. Hu, J. Chen, Y. Shao, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13935–13943.
- [7] Q. D. Truong, J.-Y. Liu, C.-C. Chung, Y.-C. Ling, *Catal. Commun.* 19 (2012) 85–89.
- [8] Y. Qu, W. Zhou, H. Fu, *Chem. Cat. Chem.* 6 (2014) 265–270.
- [9] X. Shu, J. He, D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4750–4753.
- [10] Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, S. Du, X. Meng, G. Tian, K. Pan, G. Wang, H. Fu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16471–16476.
- [11] Y. Ni, X. Wang, J. Hong, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1797–1801.
- [12] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, *Energy. Environ. Sci.* 2 (2009) 1231–1257.
- [13] H.G. Kim, P.H. Borse, J.S. Jang, E.D. Jeong, O.-S. Jung, Y.J. Suh, J.S. Lee, *Chem. Commun.* 39 (2009) 5889–5891.
- [14] X. Zhang, L. Zhang, T. Xie, D. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7371–7378.
- [15] S.B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D.-J. Jang, W.I. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1822–1830.
- [16] Y. Qu, W. Zhou, L. Jiang, H. Fu, *RSC Adv.* 3 (2013) 18305–18310.
- [17] Y.-J. Ling, Y.-H. Chang, W.-D. Yang, B.-S. Tsai, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 789–794.
- [18] C. Shifu, Z. Wei, L. Wei, Z. Huaye, Y. Xiaoling, C. Yinghao, *J. Hazardous Mater.* 172 (2009) 1415–1423.
- [19] G. Yang, W. Chang, W. Yan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 69 (2014) 473–479.
- [20] C.-H. Chen, J. Shieh, H.-Y. Liao, J.-J. Shyue, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34(2014)1523–1535.

- [21] Y. Tian, B. Chang, Z. Yang, B. Zhou, F. Xu, X. Dong, RSC Advances 4 (2014) 4187–4193.
- [22] C.-M. Huang, K.-W. Cheng, G.-T. Pan, W.-S. Chang, T. C.-K. Yang, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 148–152.
- [23] A. Tang, Y. Jia, S. Zhang, Q. Yu, X. Zhang, Catal. Commun. 50 (2014) 1–4.

ACCEPTED MANUSCRIPT

## List of Figure Captions

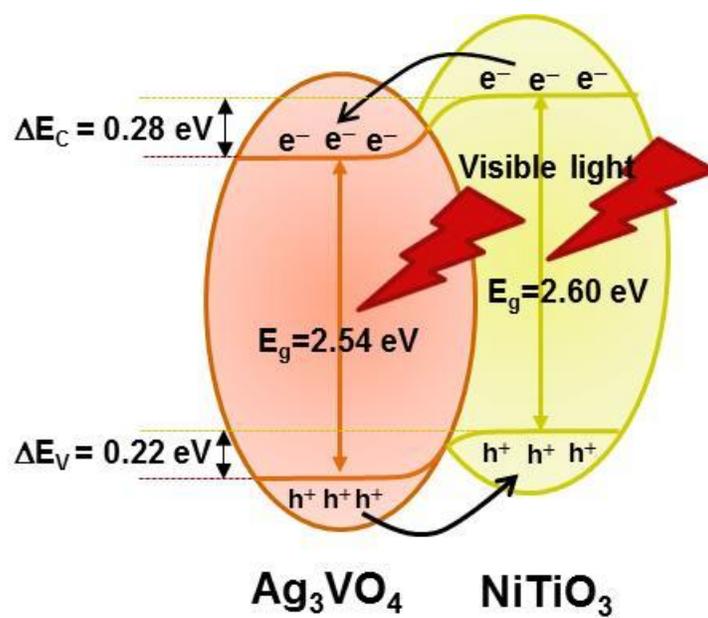
**Fig. 1.** XRD patterns of (a) NiTiO<sub>3</sub>, (b) Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (c) NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite.

**Fig. 2.** FESEM images of (a) NiTiO<sub>3</sub>, (b) Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (c) NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite together with (d) the corresponding EDX spectrum of (c).

**Fig. 3.** Comparisons of high-resolution XPS spectra for (a) Ni 2p and (b) Ti 2p, (c) VB-XPS spectra of NiTiO<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and (d) the plot between  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy of NiTiO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterostructure.

**Fig. 4.** (a) Photocatalytic degradation of MO under visible light illumination, (b) a proposed electron-hole transfer mechanism at the NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> interface and (c) comparisons of PL spectra.

## Graphical abstract



ACCEPTED

**Research highlights**

- Novel NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composite with type-II band alignment is successfully prepared.
- XPS and FESEM confirm the formation of composite with chemically bound interfaces.
- High photoactivity of the composite is due to an efficient separation of e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> pairs.
- Possible e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> transfer mechanism at NiTiO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> interface is proposed.



## Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films



Natkritta Boonprakob<sup>a</sup>, Natda Wetchakun<sup>b</sup>, Sukon Phanichphant<sup>c</sup>, David Waxler<sup>d</sup>, Peter Sherrell<sup>e</sup>, Andrew Nattestad<sup>e</sup>, Jun Chen<sup>e</sup>, Burapat Inceesungvorn<sup>f,\*</sup>

<sup>a</sup> Nanoscience and Nanotechnology Program, Graduated School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>b</sup> Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>c</sup> Materials Science Research Centre, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>d</sup> Department of Mechanical, Material and Mechatronic, Faculty of Engineering, University of Wollongong, NSW 2522, Australia

<sup>e</sup> Intelligent Polymer Research Institute, ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, Australian Institute of Innovative Materials, University of Wollongong, NSW 2522 Australia

<sup>f</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 August 2013

Accepted 26 November 2013

Available online 4 December 2013

#### Keywords:

Titanium dioxide

Graphitic carbon nitride

Photocatalysis

Visible light

### ABSTRACT

Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue (MB) using graphitic carbon nitride/titanium dioxide (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) catalyst films has been demonstrated in this present work. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites were prepared by directly heating the mixture of melamine and pre-synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles in Ar gas flow. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites were varied as 0, 20, 50 and 70 wt%. It was found that the visible-light-induced photocatalytic degradation of MB was remarkably increased upon coupling TiO<sub>2</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the best degradation performance of ~70% was obtained from 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading content. Results from UV–vis absorption study, Electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy suggest that the improved photoactivity is due to a decrease in band gap energy, an increased light absorption in visible light region and possibly an enhanced electron–hole separation efficiency as a result of effective interfacial electron transfer between TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film. Based on the obtained results, the possible MB degradation mechanism is ascribed mainly to the generation of active species induced by the photogenerated electrons.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Over the last few decades, the semiconductor-based photocatalysis has emerged as an alternative and environmentally benign wastewater treatment technology due to its destructive ability toward a wide range of inorganic and organic pollutants. To date, a large number of semiconductors such as ZnO, CdS, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> have found to be active photocatalysts for photodegradation of various organic contaminants [1–5]. Among them, TiO<sub>2</sub> has been one of the promising photocatalysts due to its low cost, non-toxicity and long-term stability [6–8]. However, its large band gap energy of ~3.2 eV and the high recombination rate of electron–hole pairs in excited TiO<sub>2</sub> have hindered its practical application [9,10]. Therefore, much effort has been devoted to extend the light absorption of TiO<sub>2</sub> into visible light region as well as to reduce the photogenerated charge recombination. Various strategies have been proposed to obtain the TiO<sub>2</sub> with such properties including doping with metallic and/or non-metallic elements [11–14] and

forming heterojunctions with other narrow band gap semiconductors [15,16].

Coupling TiO<sub>2</sub> with visible light-sensitized semiconductors has shown to be beneficial to the improvement of photocatalytic performance due to the synergistic effect such as enhanced light harvesting, improved photostability and efficient photoexcited charge separation [17]. To achieve such desired coupling effect, close interfacial connection between the two semiconductors with appropriate conduction and valence band levels is necessary, so that spatially smooth charge transfer *via* heterojunction can proceed [18].

Recently, the metal-free graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) has attracted considerable attention as a potential visible light photocatalyst due to its high thermal and chemical stabilities together with its moderate band gap energy of ~2.7–2.8 eV depending on the degree of thermal condensation [19,20]. The delocalized conjugated  $\pi$  structure of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> also offers a relatively slow charge recombination and a rapid photoinduced charge separation in the electron transfer process [21], thus making this material a sensitizer candidate for the design of efficient visible-light-driven photocatalyst. Therefore, coupling g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with TiO<sub>2</sub> may be a suitable approach to achieve the improved charge separation and the

\* Corresponding author. Fax: +66 53 892277.

E-mail address: [bincesungvorn@gmail.com](mailto:bincesungvorn@gmail.com) (B. Inceesungvorn).

enhanced light harvesting ability of the TiO<sub>2</sub> semiconductor. The application of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a sensitizer in a composite photocatalyst has previously been investigated. For example, Wang et al. [21] prepared g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO hybrid photocatalyst with a higher activity in methylene blue (MB) degradation than either a single phase of ZnO or g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In addition, the excellent antiphotocorrosion ability was also observed from this composite material. Therein, the performance enhancement and the photocorrosion inhibition were attributed to the high separation efficiency of photogenerated charges. Yan et al. [22] reported that the coupling of TaON with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> can increase the photocatalytic degradation of rhodamine B due to an improved electron–hole separation which results from the appropriate band structures of the composite photocatalyst. The organic–inorganic composite of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> with superior photocatalytic H<sub>2</sub> production rate was also observed by Chai et al. [17]. The authors ascribed such improved H<sub>2</sub> evolution to the direct migration of electrons from g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Pt/TiO<sub>2</sub> via close interface and the effective separation of photogenerated charge carriers due to the synergistic effect.

In this study, a series of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst films with different g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading contents have been investigated for their photodegradation activities toward MB under visible-light illumination ( $\lambda > 400$  nm). The possible mechanism for the enhancement of photocatalytic performance over the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructured photocatalyst was also proposed.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Titanium isopropoxide (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Pur. 97%), melamine (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, Pur. 99%) and other chemicals (analytical grade purity) were purchased from Aldrich and used without further purification. Deionized (DI) water was used throughout this study.

### 2.2. Catalyst preparation

Pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by membrane-assisted sol-gel method [23,24]. Briefly, a 20 ml of titanium tetraisopropoxide (TTIP) was dissolved in 250 ml of absolute ethanol. The mixture was loaded into a cellophane membrane pouch and then placed in a clear solution of 1:1 (v/v) ethanol/DI water containing 1.76 wt% of NH<sub>4</sub>OH. The solution was stirred and heated at 70–80 °C for 1 h, after which the suspension was then centrifuged, washed with DI water until pH 7 was obtained and dried at 60 °C for 24 h. The dried TiO<sub>2</sub> powder was then calcined under static air at 400 °C for 3 h.

The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample was prepared by directly heating melamine under a flow of Ar gas as described elsewhere [20]. In brief, 3 g of melamine powder was placed in a semiclosed alumina crucible with a quartz cover. The crucible was then put into a quartz tube reaction chamber and heated at 500 °C for 2 h in a flow of Ar. The sample was further heated at 520 °C for 2 h. Afterward, the obtained yellow polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was ground into powder.

The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite catalysts were prepared by mixing the pre-synthesized TiO<sub>2</sub> with different weight percentages of melamine (the nominal contents of 20, 50 and 70 wt%) in ethanol. The slurry mixture was stirred at room temperature for 3 h and sonicated for 1 h to obtain the homogeneous mixing. The sample was dried in an oven at 60 °C for 24 h and subjected to the heat treatment under the same conditions as those of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 2.3. Characterization

To identify the crystalline phase of the obtained materials, X-ray diffraction (XRD) experiments were performed on a GBC

EMMA 0133 X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation of 0.15406 nm, at a scanning speed of 4°/min. The morphology and microstructure of the photocatalyst films were examined by field emission scanning electron microscope (FESEM, JSM 6335F) equipped with energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer and transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM 2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a Nicolet 510 FTIR spectrometer using conventional KBr pellets. Thermogravimetric (TG) analysis was done on TA instrument Q10 DSC. The experiment temperature ranged from 20 °C to 800 °C at a constant heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> in air. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement was performed using PHOIBOS 100 hemispherical energy analyzer (SPECS) equipped with Al, K $\alpha$  radiation in the fixed analyzer transmission mode. All peaks in XPS spectra have already been calibrated with C 1s peak at 285 eV. UV–vis absorption spectra of all photocatalyst films were analyzed by Shimadzu UV–3600 spectrophotometer equipped with an integrating sphere assembly. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurement was carried out using an Autosorb 1 MP, Quantachrome analyzer with N<sub>2</sub> adsorption isotherm.

### 2.4. Preparation of photocatalyst films

Photocatalyst films were prepared by doctor blade coating technique [25]. Typically, 1 g of the as-synthesized powders was mixed with 40  $\mu$ l of acetic acid, 15  $\mu$ l of Triton X100, and 0.5 ml of Milli Q water. The slurry was ground and sonicated to break up large agglomerates. The film was then prepared on a glass slide (2.00  $\times$  5.00 cm) and the film thickness determined by a Veeco Dektak 6 M stylus profilometer was 13.0  $\pm$  2.0  $\mu$ m. Finally, the prepared film was annealed at 300 °C for 1 h under static air.

### 2.5. Photocatalytic experiments

The photocatalytic activities of catalyst films were evaluated by the decomposition of methylene blue (MB) under visible light illumination ( $\lambda > 400$  nm). A 50 W Halogen lamp (an intensity of  $\sim$ 640 W/m<sup>2</sup>) equipped with a 400 nm cut-off filter was used as a light source. In a typical run, an aqueous MB solution (15 ml, 10 mg L<sup>-1</sup>) was added into a batch reactor containing photocatalyst film. The solution pH was adjusted to  $\sim$ 7.0 by using 0.1 M NaOH or 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Prior to light irradiation, the film was kept under the dark for 30 min to achieve adsorption-desorption equilibrium. At given time intervals, 2 ml samples were taken from the reaction solution and the amount of MB was determined by a

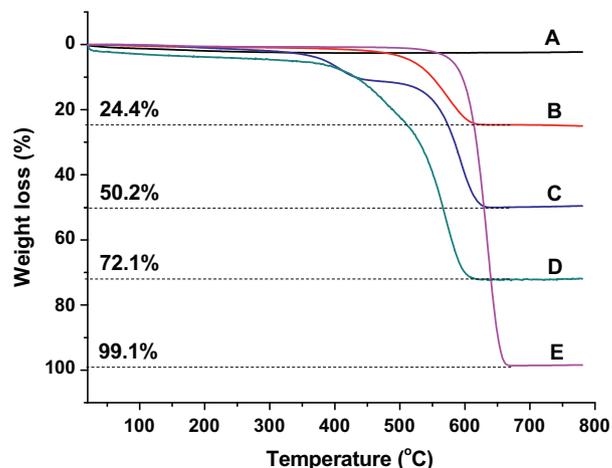


Fig. 1. TG thermograms of (A) pure TiO<sub>2</sub>, (B) 20 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, (C) 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, (D) 70 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and (E) pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

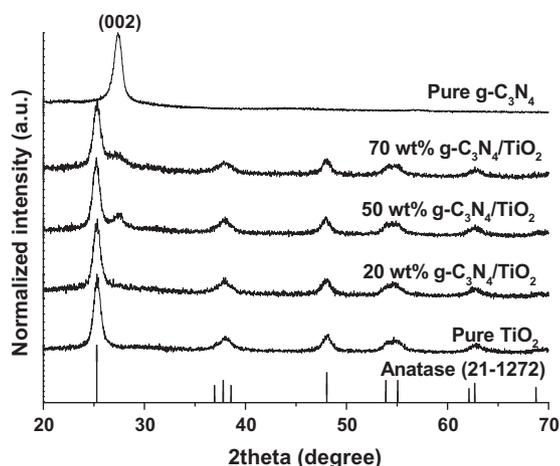


Fig. 2. XRD patterns of pure TiO<sub>2</sub>, pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites.

Shimadzu UV-1601 spectrophotometer at 664 nm which corresponds to the characteristic absorption peak of MB. Then, the collected sample was put back into the reactor and the light was then irradiated again.

For comparison, MB photolysis was also investigated under the same experimental conditions. Investigation on the stability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> film was carried out for five successive experiments, using a fresh MB solution for each catalytic run. After each run, the film was washed with deionized water and subsequently annealed at 300 °C for 1 h.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. TG analysis

To determine the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents in the final products, thermogravimetric analysis was performed from 20 °C to 800 °C in air. As

shown in Fig. 1, pure TiO<sub>2</sub> shows almost no weight loss in the temperature range of study. However, pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presents the rapid weight loss from 550 °C to 670 °C, indicating the sublimation and/or decomposition of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The weight of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites decreases rapidly at the temperature above 500 °C. At the end of the analysis, total combustion of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is attained. Therefore, the weight loss can be directly related to the amount of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the composite. The results from TG study indicate that the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contents in the respective composites correspond to the nominal values.

#### 3.2. Crystal phase and microstructure analysis

Powder XRD patterns of pure TiO<sub>2</sub>, pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites are shown in Fig. 2. The diffraction peak of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at  $2\theta$  of  $\sim 27.4^\circ$  is the characteristic of interlayer stacking of conjugated aromatic system, indexed as the (002) diffraction plane for graphitic materials [26]. The calculated interplanar distance of aromatic units is  $\sim 0.33$  nm which is in good agreement with the previous reports [27–29]. The peaks of pure TiO<sub>2</sub> at 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1° and 62.7° correspond to the (101), (004), (200), (105), (211) and (204) crystal planes of anatase TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1272) [23]. The XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites show no obvious diffraction peak attributable to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> when the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content is less than 50 wt%; however the composites with higher g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading clearly display the diffraction peak of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at  $\sim 27.4^\circ$ . It can also be seen that the relative peak intensity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gradually improves upon increasing the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content.

Morphology and microstructure of the catalyst films were examined by FESEM and TEM. Fig. 3 shows FESEM micrographs of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pure TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig. 3a) appears as aggregated irregular particles whereas pure TiO<sub>2</sub> (Fig. 3b) presents as agglomerates of small spherical-like particles. The FESEM image (Fig. 3c) of 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> together with the corresponding EDX spectrum (Fig. 3d) reveals the agglomeration morphology and the attachment of the TiO<sub>2</sub>

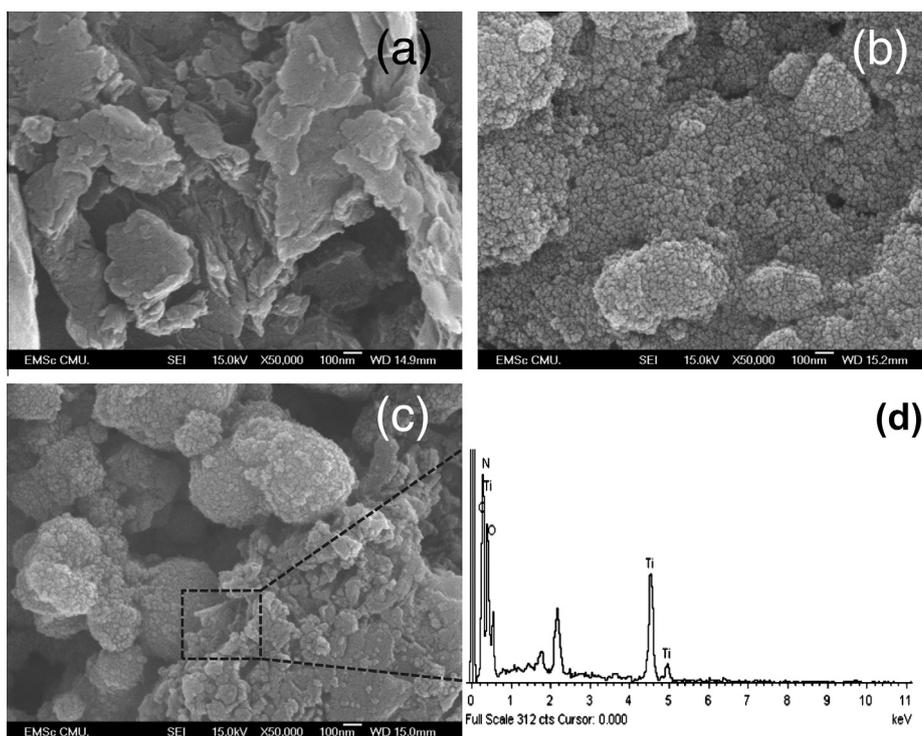


Fig. 3. FESEM images of (a) pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) pure TiO<sub>2</sub> and (c) 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films and (d) the corresponding EDX spectrum of (c).

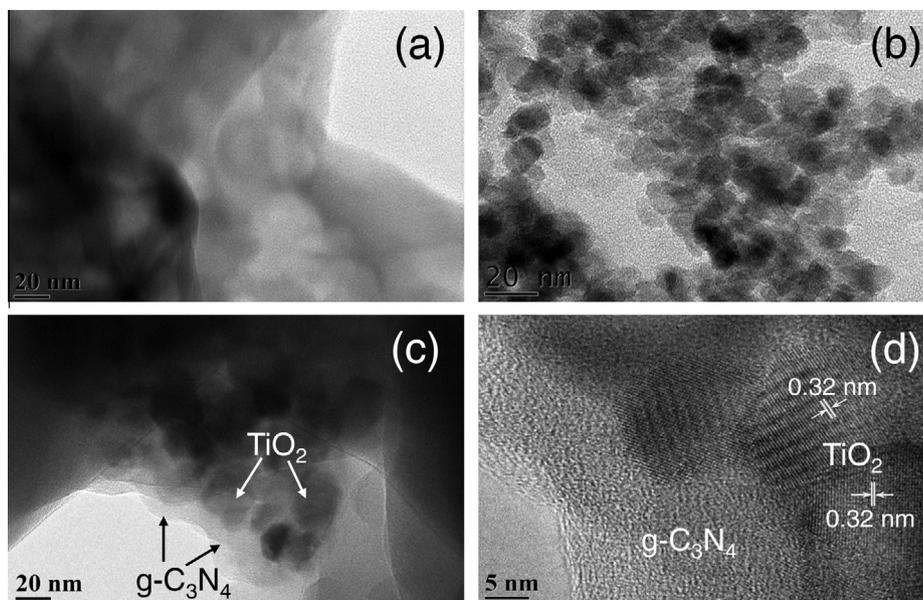


Fig. 4. TEM micrographs of (a) pure  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b) pure  $\text{TiO}_2$  and (c,d) 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite.

particles on the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  surfaces. Fig. 4 shows the TEM micrographs of pure  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , pure  $\text{TiO}_2$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites. It can be seen that  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Fig. 4a) displays 2D lamellar structure whereas pure  $\text{TiO}_2$  (Fig. 4b) shows spherical particles with an average particle size of 13.7 nm. For the 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite (Fig. 4c), the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are found embedded in the  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  lamellar structure. The corresponding HRTEM image (Fig. 4d) clearly reveals the close interfacial connections between  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles as well as the lattice spacing of 0.32 nm, corresponding to the (101) plane of anatase  $\text{TiO}_2$ . These observations together with the SEM result in Fig. 3c suggest the formation of heterojunction between  $\text{TiO}_2$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  which would be an ideal system to achieve the improved electron-hole separation via smooth charge transfer process [29].

### 3.3. FTIR analysis

FTIR spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites with different  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  contents are presented in Fig. 5. Pure  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  shows characteristic IR peaks similar to those of the previous results [17,21,22,30,31]. The peak at  $1640\text{ cm}^{-1}$  is assigned to C–N stretching vibration mode, while those at  $1247$ ,  $1325$  and  $1408\text{ cm}^{-1}$  are associated with C–N heterocycle stretching of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [17,21]. The peak at  $808\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the characteristic breathing mode of triazine units [21]. A broad band in the range of  $3150\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the stretching vibration modes of terminal NH groups [30]. Pure  $\text{TiO}_2$  shows characteristic broad absorption band at  $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  [17]. It can be clearly seen that the main characteristic peaks of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$  appeared in all  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  samples suggesting the formation of a composite between  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$  [32].

### 3.4. XPS analysis

XPS measurement was carried out to obtain the information on oxidation state and surface chemical composition of the samples. Survey spectra in Fig. 6a indicate the peaks of Ti, O, C, and N in the 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite and the peaks of Ti, O and C in the pure  $\text{TiO}_2$ . The C 1s XPS spectrum of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  sample (Fig. 6b) displays four peaks centering at 285.0, 286.4, 288.5 and 294.0 eV. The peak at 285.0 eV can be ascribed to C–C and/or adventitious carbon, and the peaks at 286.4 and 288.5 eV can be

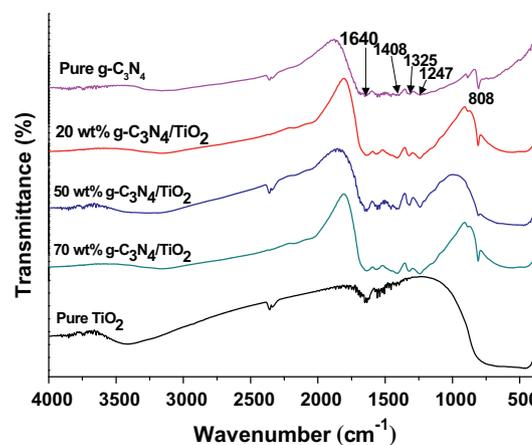
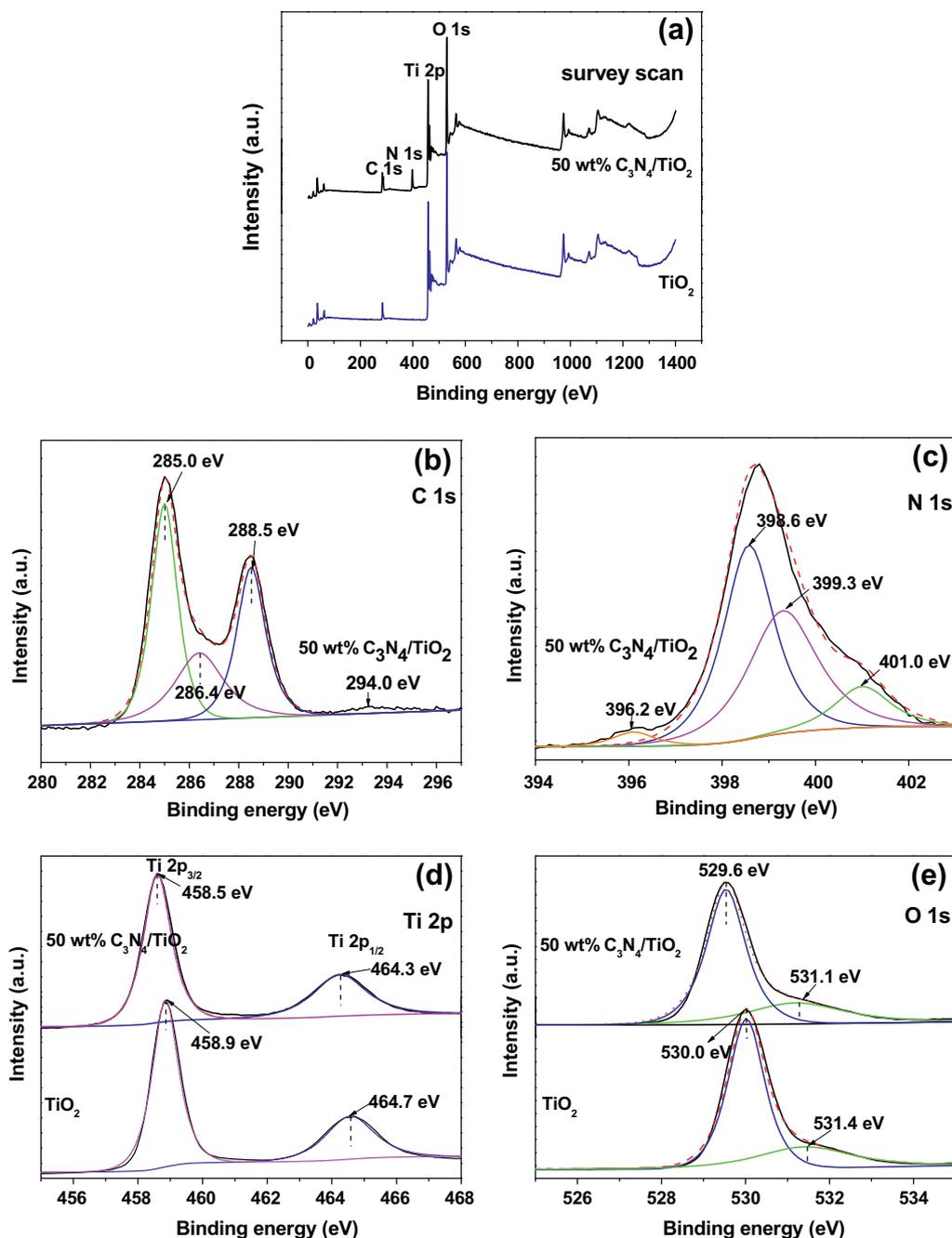


Fig. 5. FTIR spectra of pure  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , pure  $\text{TiO}_2$  and  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites.

assigned to C–N–C and C–(N)<sub>3</sub> groups of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [33,34], respectively. Another C 1s peak found at higher energy ca. 294.0 eV is attributed to carbon in aromatic rings attached to terminal uncondensed  $\text{NH}_2$  species [34]. The regional spectrum of N 1s for  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  also presents in Fig. 6c. The spectrum can be deconvoluted into four peaks, ascribable to O–Ti–N in  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  at 396.2 eV [35], C–N=C at 398.6 eV [36], N–(C)<sub>3</sub> at 399.3 eV [17,34,36] and –NH<sub>2</sub> or =NH of uncondensed terminal amino groups at 401.0 eV [37].

Fig. 6d shows Ti 2p spectra of pure  $\text{TiO}_2$  in comparison with that of 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ . The binding energy values of Ti 2p<sub>3/2</sub> and Ti 2p<sub>1/2</sub> at 458.9 and 464.7 eV, respectively can be ascribed to Ti<sup>4+</sup> species in the form of  $\text{TiO}_2$  clusters [33]. However, the shift of 0.4 eV to the lower binding energies of 458.5 and 464.3 eV, respectively, is observed for the 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ . This negative shift could be ascribed to an enhanced partial electron transformation to Ti and an increased electron density on Ti [38] as a consequence of the electronegativity effect due to the electronic interactions between Ti and possibly N atom as supported by the peak of O–Ti–N in N 1s region. The O 1s spectrum (Fig. 6e) of pure  $\text{TiO}_2$  can be fitted into two peaks, and the binding energies of 530.0 and 531.4 eV can be ascribed to oxygen in  $\text{TiO}_2$  and surface hydroxyls, respectively



**Fig. 6.** (a) Survey scan of  $\text{TiO}_2$  and 50 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite and high-resolution spectra for: (b) C 1s and (c) N 1s of 50 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ; (d) Ti 2p and (e) O 1s of 50 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  in comparison with those of  $\text{TiO}_2$ .

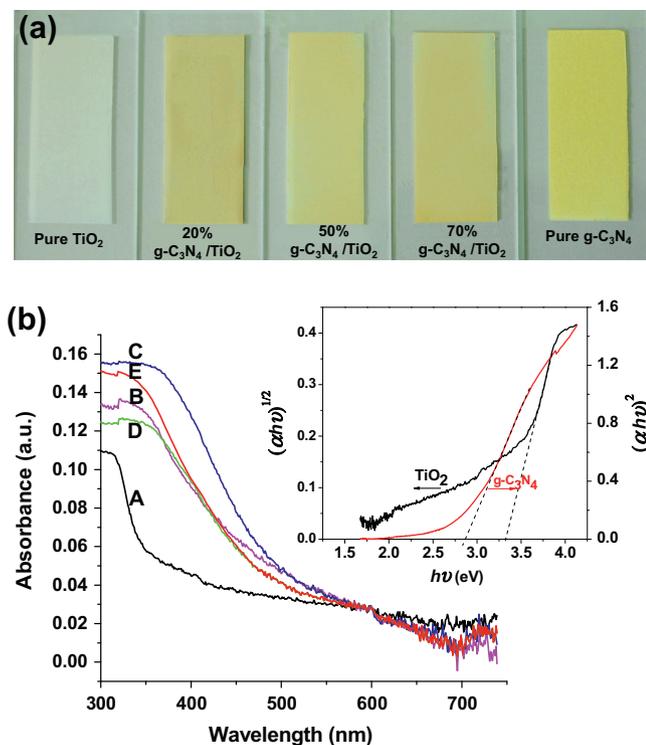
[17,38]. In comparison with pure  $\text{TiO}_2$ , the negative shift of the main O 1s to 529.6 eV, with an order of  $\sim 0.4$  eV, is observed for the  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  sample. This shift is the same order as that found in the case of Ti 2p peak position, suggesting the incorporation of nitrogen in  $\text{TiO}_2$  lattice [38]. The XPS results together with those from SEM, TEM and FTIR studies clearly reveal the formation of composite material with the chemically bound interfaces between  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$  rather than a physical mixture of two separate  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$  phases.

### 3.5. UV–vis absorption spectra

The optical properties of the photocatalyst films were investigated by UV–vis absorption spectroscopy. As seen from Fig. 7a, the film color changes from opaque white to bright yellow as the

amount of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  loading increased from 0 to 100 wt%. The optical spectra of the films (Fig. 7b) present the absorption onsets at  $\sim 375$  nm and  $\sim 490$  nm for pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , respectively. Superior light absorption intensity compared with pure  $\text{TiO}_2$  is found from all  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite films. Additionally, upon loading  $\text{TiO}_2$  with  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , the light absorption region of  $\text{TiO}_2$  could be further extended to longer wavelength and the highest red shift appearing at  $\sim 540$  nm is found from 50 wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  sample. These observations suggest that the composite catalyst could provide an efficient utilization of visible light, thus producing more electron–hole pair, which would be beneficial to a photocatalytic process. The band gap energy ( $E_g$ ) of a semiconductor can be determined by:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

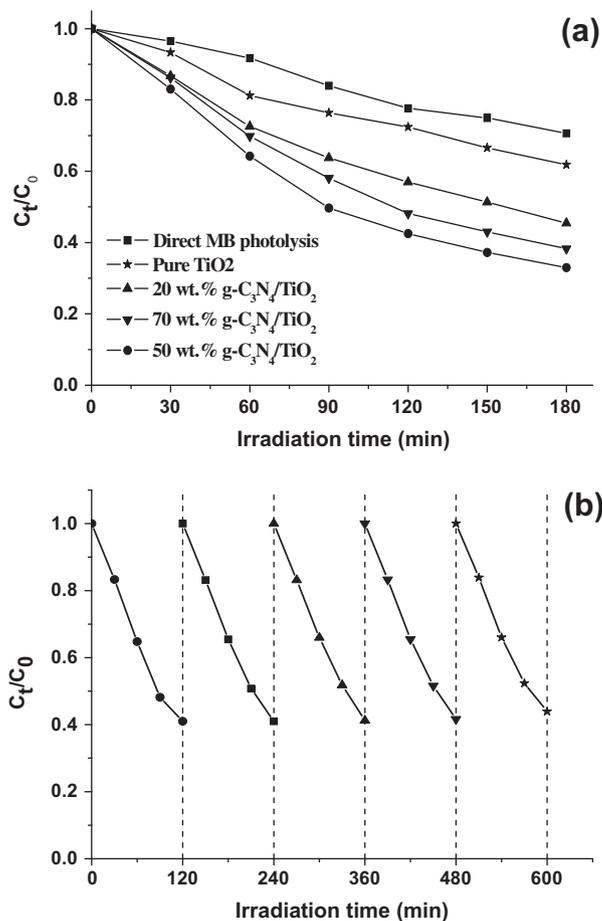


**Fig. 7.** (a) Photocatalyst films and (b) UV–vis absorption spectra of (A) pure TiO<sub>2</sub>, (B) 20 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, (C) 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, (D) 70 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and (E) pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films. Inset is  $(\alpha h\nu)^2$  and  $(\alpha h\nu)^2$  vs. photon energy ( $h\nu$ ) plot of pure TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, respectively.

where  $A$  is a proportionality constant,  $h\nu$  is photon energy,  $h$  is Planck's constant,  $\nu$  is the frequency of vibration, and  $\alpha$  is an absorption coefficient. The value of  $n$  depends on the type of optical transition of the semiconductor ( $n = 1/2$  for direct transition and  $n = 2$  for indirect transition). For g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>, the  $n$  values of  $1/2$  and  $2$  are used, respectively [39–41]. Therefore, as can be seen from the inset of Fig. 7b, the corresponding band gap values of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> are found to be 2.83 and 3.31 eV, respectively.

### 3.6. Photocatalytic activities of the photocatalyst films

The photocatalytic activities of the obtained films were evaluated by measuring the decolorization of MB under visible light irradiation ( $\lambda > 400$  nm). As a comparison, direct photolysis and photocatalytic degradation of MB over pure TiO<sub>2</sub> were also carried out under identical conditions. Unfortunately, MB degradation activity over pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film was not obtained due to the problems with film-peeling off. As seen from Fig. 8a, the blank test without any catalyst shows the MB degradation of ~28% whereas the pure TiO<sub>2</sub> film provides ~35% degradation within 3 h of irradiation. The photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, however, is much better than that of the pure TiO<sub>2</sub> sample, although at high g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> concentration the activity decreases slightly, suggesting an optimum g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content of 50 wt%. The 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> film can degrade MB by 68% which is almost twice higher than that of pure TiO<sub>2</sub>. The improved photocatalytic activity observed from the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> films might be partially ascribed to the red-shift of the light absorption range and the strong light absorption intensity of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites as evidenced from the UV–vis study in Fig. 7b. Another possible reason responsible for the significant enhancement of the photocatalytic performance can be attributed to an improved charge separation efficiency of photogenerated electron–hole pairs due to the suitably matching conduction and



**Fig. 8.** (a) MB photolysis and photocatalytic degradation over pure TiO<sub>2</sub>, pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films and (b) cycling runs using 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> film (the initial MB concentration of 10.0 mg/L).

valence band levels and the close interfacial connection between TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the composite material [17,21,22]. Note that the decrease in BET specific surface area (SSA) with the increase in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading content is observed. The SSA of pure TiO<sub>2</sub> is 120 m<sup>2</sup>/g whereas that of pure g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is 6 m<sup>2</sup>/g. Upon increasing the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading to 20, 50 and 70 wt%, the surface area decreases to 91, 49 and 31 m<sup>2</sup>/g, respectively. Therefore, the SSA is likely not a main factor governing the observed photocatalytic activity. Since the 50 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite provides the best performance, this sample is selected for the following long-term stability experiments which will be an advantage for practical applications. The cyclic experiments (Fig. 8b) indicate only ~5% deactivation after five cycles, suggesting good stability and recyclability of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite film during MB photodegradation reaction.

A proposed mechanism for electron–hole separation and transport at the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> interfaces under visible light irradiation is illustrated in Fig. 9. Based on the UV–vis results in Fig. 7b, the conduction band (CB) and valence band (VB) potentials of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> can be determined using [42]:

$$E_{CB}^0 = \chi - E^C - 1/2E_g \quad (2)$$

where  $\chi$  is the Sanderson electronegativity of the semiconductor ( $\chi$  is 4.73 eV [26] and 5.81 eV [38] for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>, respectively),  $E^C$  is the scaling factor relating the hydrogen electrode scale (NHE) to absolute vacuum scale (AVS) (~4.5 eV vs. AVS for 0 V vs. NHE) [42] and  $E_g$  is the band gap of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2.83 eV) and TiO<sub>2</sub> (3.31 eV) obtained in this study. The calculated CB and VB

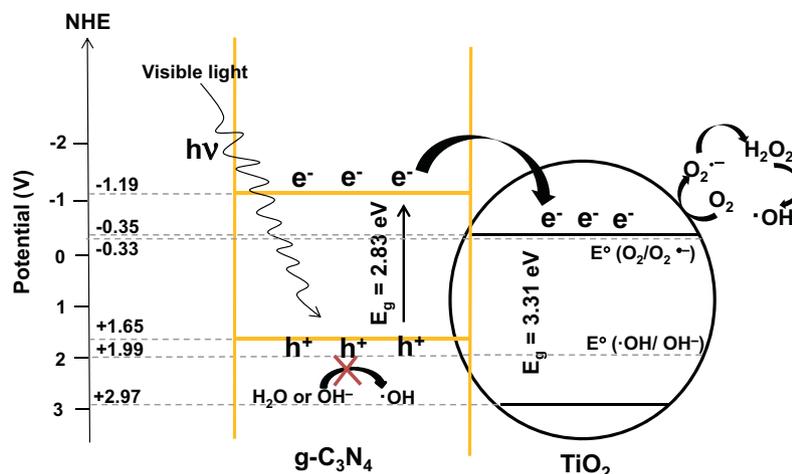


Fig. 9. Proposed mechanism for the photoexcited electron–hole separation and transport processes at the  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  interface under visible light irradiation.

potentials of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  are  $-1.19$  and  $1.65$  V, and of  $\text{TiO}_2$  are  $-0.35$  and  $2.97$  V, respectively. According to the obtained band gap energies, only  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  can be activated under the visible light illumination, resulting in the photogenerated electrons in the CB and holes in the VB of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Because the CB edge potential of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $-1.19$  V) is more negative than that of  $\text{TiO}_2$  ( $-0.35$  V), the electrons in  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  can transfer easily to the CB of  $\text{TiO}_2$  possibly via close interfacial connections [17,22] as supported by the SEM and TEM results, while the holes remain in the VB of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . This direct electron transfer from  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  to  $\text{TiO}_2$  could reduce the probability of electron–hole recombination [40], leading to efficient charge separation and the improvement of photocatalytic activity as seen in Fig. 8a.

Since the CB potential of  $\text{TiO}_2$  ( $-0.35$  V) is more negative than the standard redox potential  $E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-})$ ,  $-0.33$  V [43], the electrons accumulated in the CB of  $\text{TiO}_2$  can be transferred to adsorbed oxygen molecules yielding  $\text{O}_2^{\cdot-}$  which then further react to finally produce active  $\cdot\text{OH}$  radical as follows [29]:



Consequently, the generated  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  acting as effective oxidants will react with the MB molecules, producing  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  as final products. However, since the standard redox potential  $E^0(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-)$ ,  $1.99$  V [43] is more positive than the VB position of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $1.65$  V), the photoinduced holes in the VB of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  cannot oxidize  $\text{OH}^-$  or  $\text{H}_2\text{O}$  to form  $\cdot\text{OH}$ . This suggests that the photogenerated hole is not a main effective species for the MB degradation in this study. Based on the above observations and discussion, the possible MB degradation mechanism is ascribed mainly to the generation of active species induced by the photogenerated electrons. More detailed studies to fully understand the mechanism are presently being conducted.

#### 4. Conclusions

The  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composite films with different  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  weight percentages have successfully been prepared by direct heating of melamine in the presence of preformed  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The improved MB degradation activity under visible light irradiation

was observed from all  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  photocatalyst films with the 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  showing the best photocatalytic activity. Significantly, the photocatalytic performance of 50 wt%  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  increased almost twice in comparison with pure  $\text{TiO}_2$ . Such an enhanced photocatalysis is ascribed to the strong light absorption intensity, the red-shift of light absorption range of the  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  composites and possibly the improved electron–hole separation efficiency originated from the suitably matching conduction and valence band potentials between  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  and  $\text{TiO}_2$ . Cyclic experiments also indicate the reusability and high stability of the obtained films. Based on the results obtained in this study, the possible photocatalytic mechanism of  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction catalyst under visible light irradiation is proposed.

#### Acknowledgments

This research was supported by Thailand's Office of the Higher Education Commission, Uttaradit Rajabhat University; The institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST); the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (CHE) Grant (MRG5580134); Graduated school, Chiang Mai University; the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center. The assistance from Jianjian Lin of ISEM and Dr. Tony Romeno of Electron Microscopy Center and ANFF, University of Wollongong for BET SSA and SEM are also acknowledged. In addition, Dr. Chen would like to thank UoW International Linkage Grant to support this international student exchange program.

#### References

- [1] M. Faisal, S.B. Khan, M. Rahman, A. Jamal, M.M. Abdullah, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7515.
- [2] F. Liu, X. Shao, J. Wang, S. Yang, H. Li, X. Meng, X. Liu, M. Wang, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 327.
- [3] M. Shahid, I. Shakir, S.J. Yang, D.J. Kang, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 619.
- [4] K. Sayama, H. Hayashi, T. Arai, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environ.* 94 (2010) 150.
- [5] A.A. Vega, G.E. Imoberdorf, M. Mohseni, *Appl. Catal. A: Gen.* 405 (2011) 120.
- [6] D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M.A. Malati, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 91.
- [7] A. Gora, B. Toepfer, V. Puddu, G.L. Puma, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 1.
- [8] S. Hu, F. Li, Z. Fan, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 248.
- [9] R.L. Narayana, M. Matheswaran, A.A. Aziz, P. Saravanan, *Desalination* 269 (2011) 249.
- [10] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C.L. Korzeniewski, S. Wang, Z. Fan, *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3944.
- [11] F. Lin, D.M. Jiang, X.M. Ma, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 375.

- [12] J. Xu, Y.H. Ao, D.G. Fu, C.W. Yuan, *Colloid. Surf. A* 334 (2009) 107.
- [13] S.Z. Chen, P.Y. Zhang, D.M. Zhuang, W.P. Zhu, *Catal. Commun.* 5 (2004) 677.
- [14] F. Dong, W.R. Zhao, Z.B. Wu, *Nanotechnology* 19 (2008) 365607.
- [15] R. Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello, *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 47.
- [16] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, J. Wan, *Energy Procedia*. 16 (2012) 598.
- [17] B. Chai, T. Peng, J. Mao, K. Li, L. Zan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16745.
- [18] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503.
- [19] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1609.
- [20] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou, *Langmuir* 25 (2009) 10397.
- [21] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2922.
- [22] S.C. Yan, S.B. Lv, Z.S. Li, Z.G. Zou, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1488.
- [23] N. Boonprakob, N. Wetchakun, S. Phanichphant, J. Chen, B. Inceesungvorn, *Adv. Mater. Res.* 622623 (2013) 883.
- [24] N. Wetchakun, S. Phanichphant, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 343.
- [25] A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr, Y.B. Cheng, U. Bach, *Nanotechnology* 19 (2008) 295304.
- [26] L. Ge, C. Han, J. Liu, Y. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 409 (2011) 215.
- [27] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Katanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* 8 (2009) 76.
- [28] L. Ge, C. Han, *Appl. Catal. B: Environ.* 117 (2012) 268.
- [29] W. Liu, M. Wang, C. Xu, S. Chen, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 386.
- [30] Y. Zhao, Z. Liu, W. Chu, L. Song, Z. Zhang, D. Yu, Y. Tian, S. Xie, L. Sun, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1777.
- [31] N.E. Mircescu, M. Oltean, V. Chis, N. Leopold, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 165.
- [32] H. Yan, H. Yang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) L26.
- [33] X. Zhou, F. Peng, H. Wang, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10323.
- [34] C. Miranda, H. Mansilla, J. Yáñez, G. Colón, *J. Photochem. Photobiol. A* 253 (2013) 16.
- [35] R.P. Vitiello, J.M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 544.
- [36] Y. Zhang, J. Liu, G. Wu, W. Chen, *Nanoscale* 4 (2012) 5300.
- [37] K. Minsik, S. Hwang, J.-S. Yu, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1656.
- [38] G.-S. Shao, T.-Y. Ma, X.J. Zhang, T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6754.
- [39] S. Ngamta, N. Boonprakob, N. Wetchakun, K. Ounnunkad, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, *Mater. Lett.* 105 (2013) 76.
- [40] Y. He, J. Cai, T. Li, Y. Wu, Y. Yi, M. Luo, L. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14729.
- [41] M. Yang, Q. Huang, X. Jin, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 600.
- [42] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543.
- [43] X.L. Fu, W.M. Tang, L. Ji, S.F. Chen, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 170.