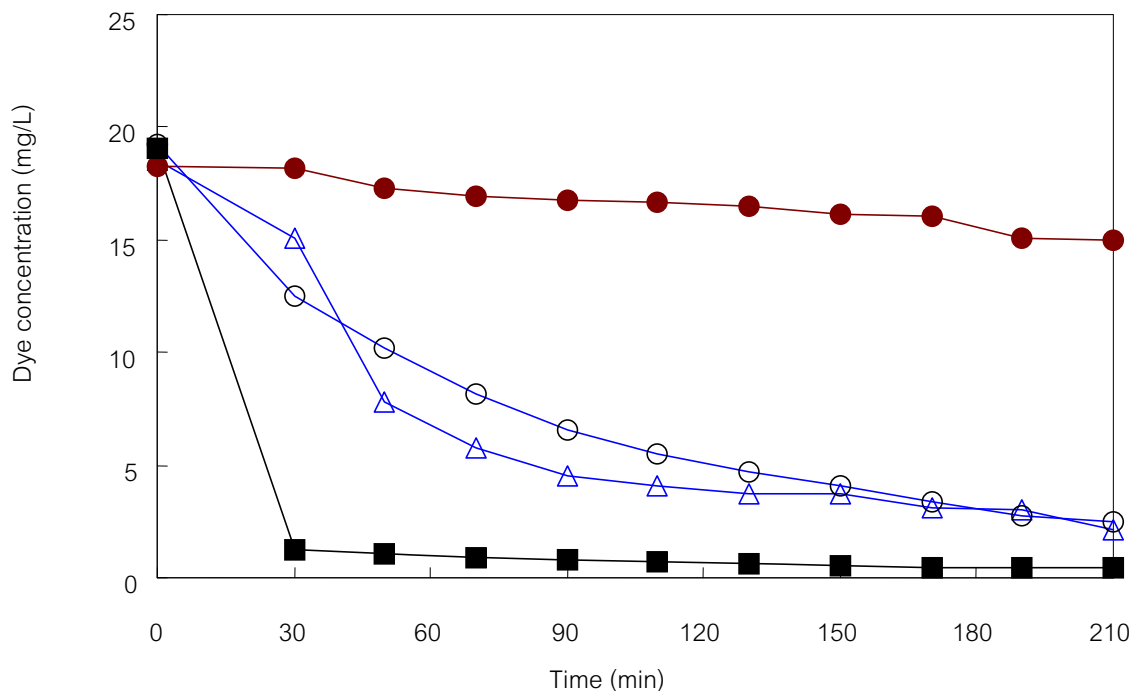


ผลการทดลองการเกิดการออกซิเดชันด้วยกระบวนการใช้แสงร่วมของสีเมทิลีนบลูให้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 14 จากรูปที่ 14 พบว่า การลดลงของความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูขึ้นกับกระบวนการดูดซับ และ/หรือกระบวนการเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสง ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (การทดลอง Blank) การลดลงของสีเมทิลีนบลูเกิดจากการย่อยสลายด้วยตัวเองเนื่องจาก สีเมทิลีนบลูสามารถดูดกลืนแสงแบล็กไลต์ได้ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากชั้น π ไปสู่ชั้น π^* อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายในน้ำ ทำให้เกิดเป็น hydroxyl radical



รูปที่ 14 เส้นความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูในระหว่างการเกิดการออกซิเดชันด้วยกระบวนการใช้แสงร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เมื่อ ● blank; △ TiO₂; ■ K₂Ti₄O₉.2.2H₂O and ○ HT

ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น K₂Ti₄O₉.2.2H₂O เมื่อทำการทดลองในที่มืด (ก่อนเปิดไฟ 30 นาที) พบว่าความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูในสารละลายมีค่าลดลงมากที่สุด เมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า K₂Ti₄O₉.2.2H₂O สามารถดูดซับสีเมทิลีนบลูได้ดี ซึ่งเมื่อนำตัวอย่าง K₂Ti₄O₉.2.2H₂O หลังการทดลองไปวัดลักษณะ XRD พบว่า พีคที่ตำแหน่ง $2\theta =$

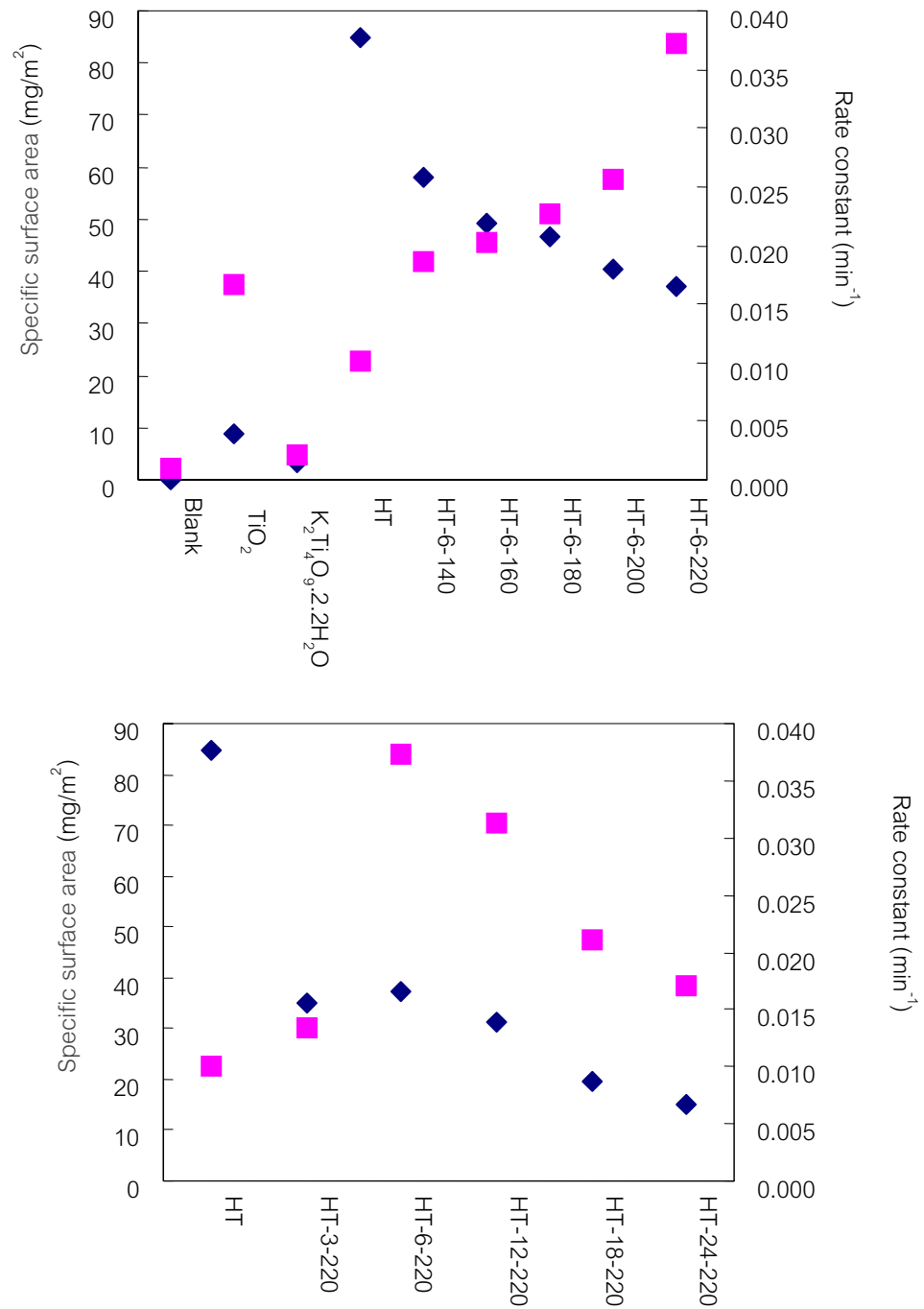
8.2° มีลักษณะกว้างและความเข้มของพีคมีค่าลดลง ซึ่งแสดงว่า สีเมทิลีนบลเกิดการแทรกตัวในชั้นของสารประกอบ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ ขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับการทดลองของ Cardoso et al. (2004) ซึ่งได้เปรียบเทียบการดูดซับโลหะ Cu^{2+} , Co^{2+} และ Ni^{2+} โดยใช้สารประกอบ $K_2Ti_4O_9$ และ $H_2Ti_4O_9$ ซึ่งจากการทดลองพบว่า สารประกอบ $K_2Ti_4O_9$ มีความสามารถในการดูดซับไอออนของโลหะได้ด้วยกว่าสารประกอบ $H_2Ti_4O_9$ เมื่อเปิดไฟพบว่า ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลลดลงเล็กน้อย แสดงถึงความสามารถของการย่อยสลายด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสงของ สารประกอบ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ มีค่าต่ำ ในทางตรงกันข้าม กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น TiO_2 หรือ HT พบว่า กระบวนการดูดซับสีเมทิลีนบลบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีค่าต่ำ และเมื่อเปิดไฟ พบว่า ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลมีค่าลดลง แสดงถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสง

การหาค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเร่งร่วมด้วยแสงสามารถใช้กฎอัตราอันดับหนึ่งเทียมได้ ซึ่งนิยมใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการนี้ (Li et al., 2006) ซึ่งสามารถแสดงได้ตามสมการ (30) ดังนี้

$$C_M = C_{MO} e^{-k_1 t} \quad (30)$$

เมื่อค่า k_1 เป็นค่าคงที่ปฏิกิริยา C_{MO} และ C_M เป็นความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลเริ่มต้นและที่เวลา t ใดๆ ตามลำดับ ซึ่งค่าคงที่ปฏิกิริยาสามารถหาได้จากการใช้มุมในรูปที่ 14 และนำค่าที่ได้จากการคำนวณมาเขียนในรูปที่ 15

จากรูปที่ 14 พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $HT > TiO_2 > K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O > Blank$ ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการย่อยสลายสีสังเคราะห์ด้วยสารประกอบ Hydrogen titanate (Zhu et al., 2004) ในขณะที่ค่าคงที่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำไฮโดรเทอร์มอล ในขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลง ดังรูป 14(a) การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ปฏิกิริยาแสดงถึงการเกิดผลึกของอนาเทสที่ดีขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งสอดคล้องกับผลการของ XRD (รูป 9) TEM (รูป 11) และ พื้นที่ผิวจำเพาะ (รูป 14(a)) สำหรับค่าคงที่ปฏิกิริยาของตัวอย่างที่ทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลจาก 3 ชั่วโมง ถึง 6 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้น ค่าคงที่ปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ทั้งนี้อาจเนื่องมา



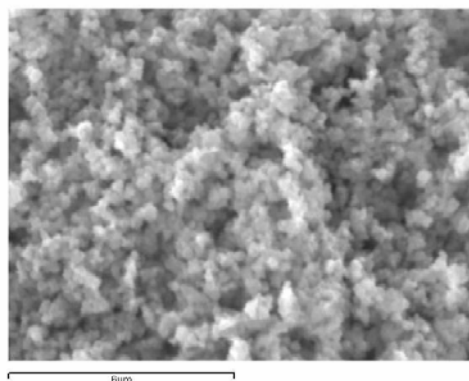
รูปที่ 15 ค่าคงที่ปฏิกิริยาและค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่สภาวะต่างๆ
เมื่อ ■ เป็นค่าคงที่ปฏิกิริยา และ ◆ เป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ

จาก ในช่วงการไฮโดรเทอร์มอลระหว่าง 3 - 6 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคอาเทสเกาะติดที่เส้นใยของ HT ทำให้ในระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลที่เกิดขึ้นของนาเทสสามารถเกิดการเคลื่อนที่ไปยังเส้นใยของ HT ได้ (Tawkaew et al., 2001) ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถยับยั้งกระบวนการรีคอมบิเนชันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลได้ เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล พบว่า การสลายตัวของเส้นใย HT ไปเป็นนาเทส มากขึ้น ซึ่งดูได้จากอัตราส่วนระหว่างค่า I_A/I_H (รูปที่ 12) ที่เพิ่มขึ้น อาจทำให้การยับยั้งกระบวนการรีคอมบิเนชันเกิดได้ไม่ดี

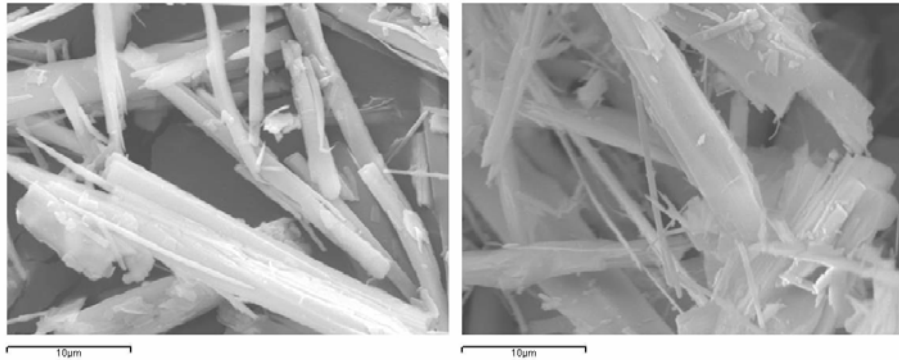
การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ที่มีการเติมโลหะเงิน

การเตรียมสารประกอบที่มีการเติมโลหะเงินสามารถทำได้โดยการนำสารตัวอย่างจำนวน 10 กรัม มาแขวนลอยในสารละลาย $AgNO_3$ จำนวน 500 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลต่อลิตร แล้วทำการฉายแสงแบล็กไลต์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งจะได้สารประกอบที่มีการเติมโลหะเงิน ในขณะที่ ตัวอย่าง HT/500-Ag คือ ตัวอย่าง HT ที่มีการเติมโลหะเงิน ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปเติมโลหะเงิน

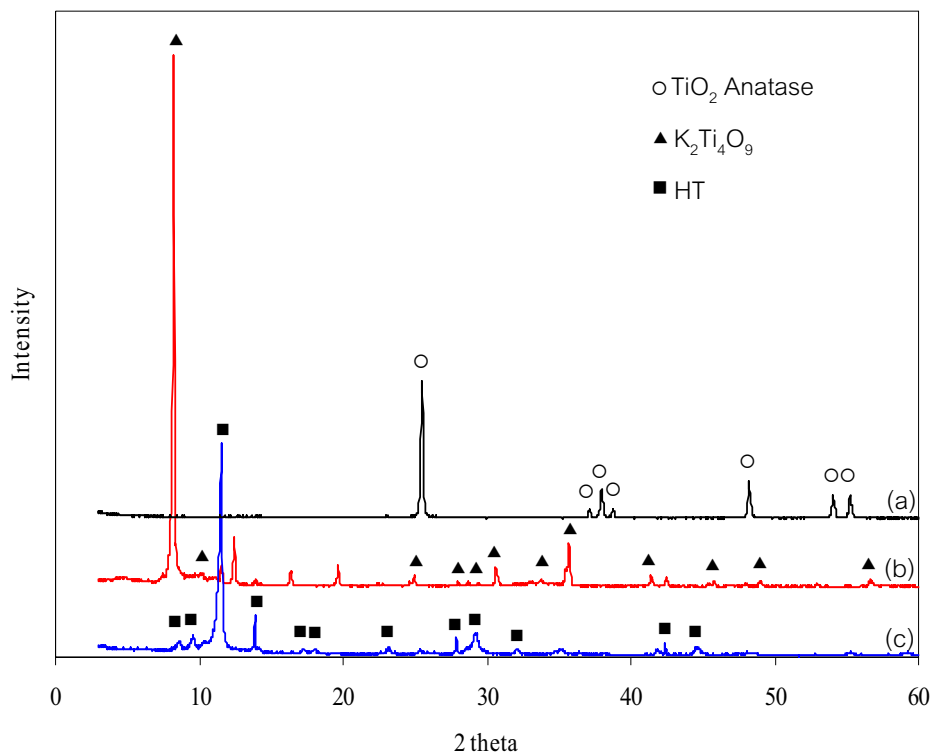
ในรูปที่ 16 แสดงลักษณะจุลโครงสร้างของ TiO_2 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ และ HT ซึ่งรูปร่างของสารประกอบ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ และ HT มีลักษณะเป็นเส้นใย



(a)



รูปที่ 16 ลักษณะจุลโครงสร้างของ (a) TiO_2 (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ และ (c) HT

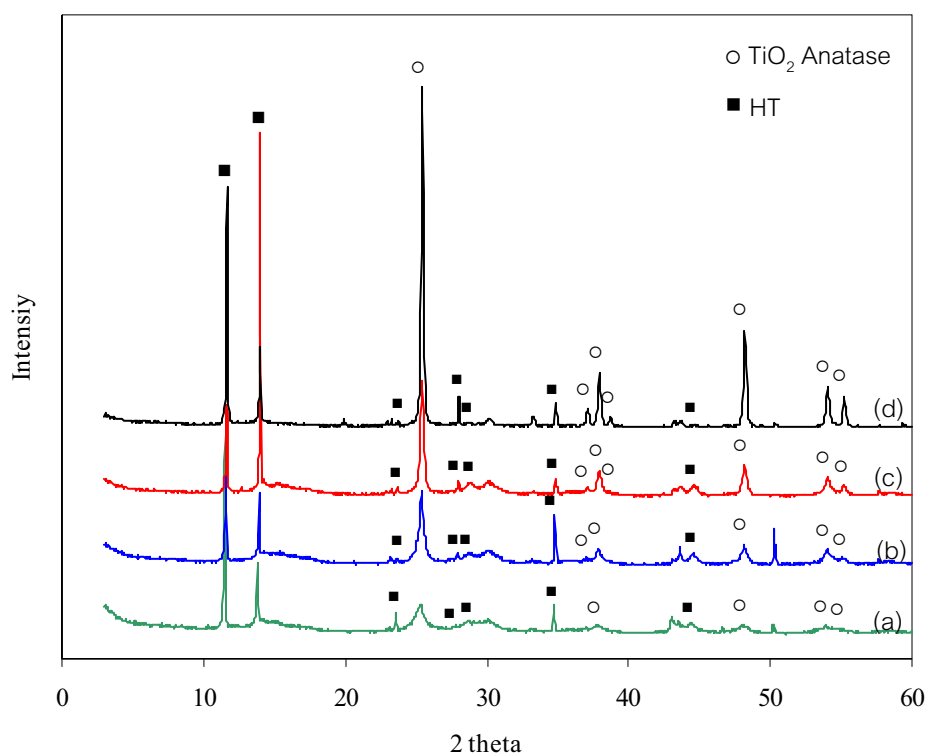


รูปที่ 17 ลักษณะ XRD ของ (a) TiO_2 , (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ และ (c) HT

รูปที่ 17 แสดงลักษณะของ XRD ที่ได้ของตัวอย่าง ซึ่งพบว่าพีคหลักของ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 8.2^\circ$ เกิดการเลื่อนไปที่ตำแหน่ง $2\theta = 11.5^\circ$ ซึ่งแสดงถึงเกิด

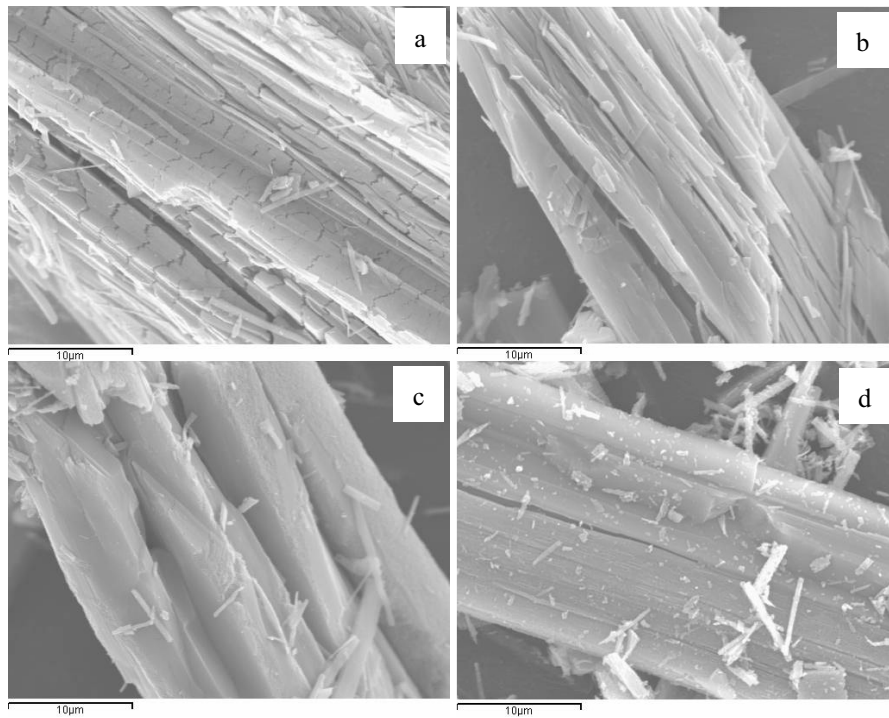
การแลกเปลี่ยนไอออนระหว่าง H^+ และ K^+ เมื่อนำตัวอย่าง HT ไปแลกเปลี่ยนไอออนกับ $AgNO_3$ เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ลักษณะของ XRD พบว่าไม่มีพีคของสารประกอบเงินเกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็น Ag_2O หรือ Ag ซึ่งแสดงว่าเกิดการกระจายตัวของสารประกอบเงินได้ดี ปริมาณการเติมโลหะเงินในสารประกอบ TiO_2/Ag , $K_2Ti_4O_9/Ag$ และ HT/Ag เท่ากับ 0.53 %, 0.71 % และ 0.47 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม Ag/Ti ตามลำดับ

รูปที่ 18 ลักษณะ XRD ของตัวอย่าง HT หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 - 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากรูปที่ 18 พบว่าพีคหลักของเฟสอนาเทสมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มของพีคหลัก HT มีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเผา HT ที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดการสลายตัวของเฟส HT ได้เป็นน้ำและอนาเทส ซึ่งให้ผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองของ Yin et al. (2005)



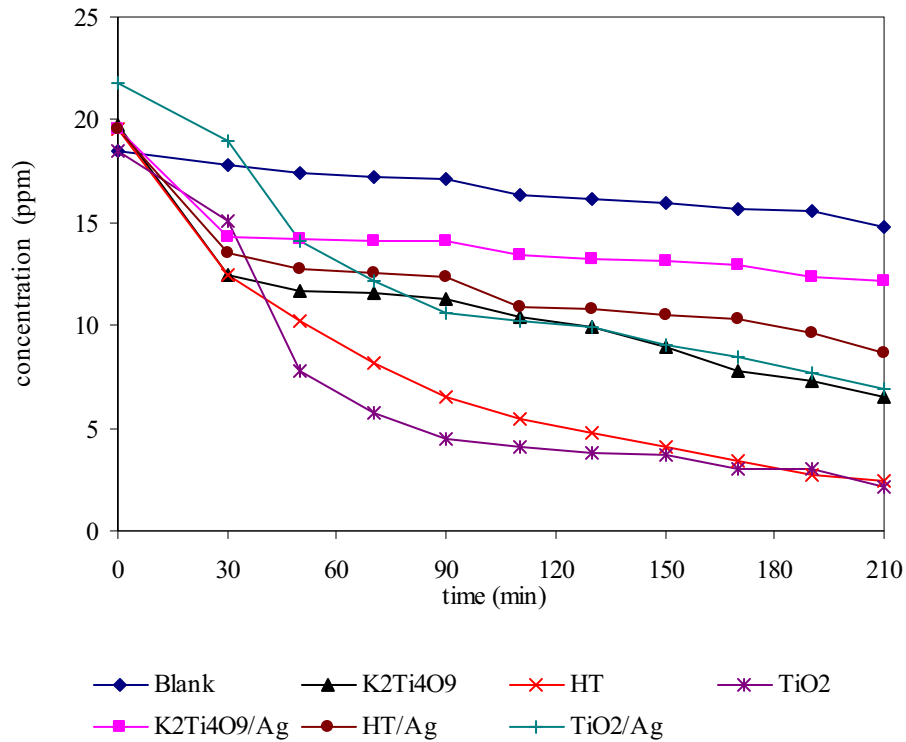
รูปที่ 18 ลักษณะ XRD ของตัวอย่าง HT หลังการเผาที่อุณหภูมิ (a) 500; (b) 600; (c) 700 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ในรูปที่ 19 แสดงลักษณะจุลโครงสร้างของ HT ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากรูปพบว่า เมื่ออุณหภูมิการเผามีค่าเพิ่มขึ้น เส้นใยของ HT จะมีขนาดใหญ่ขึ้น

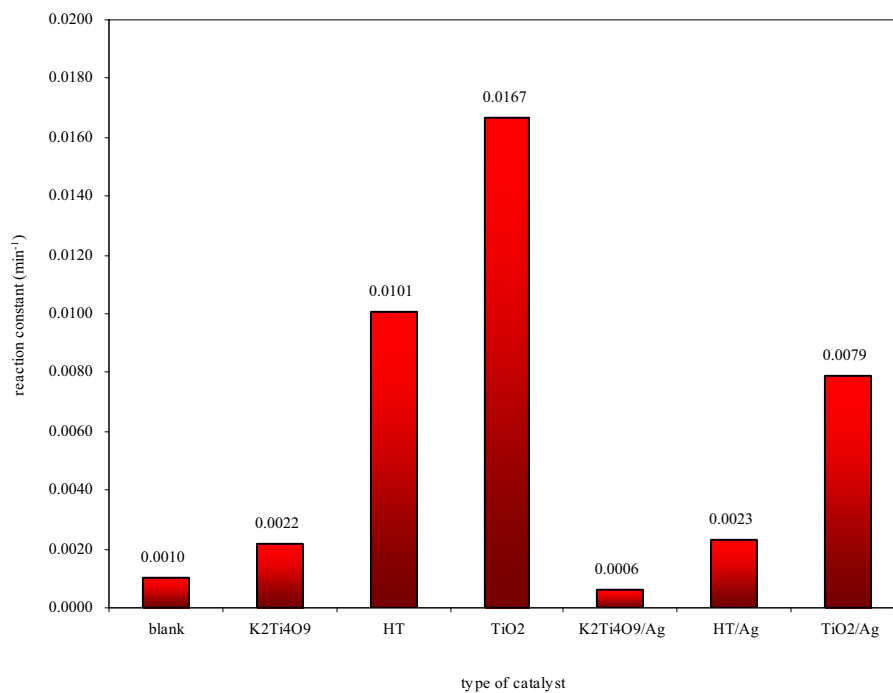


รูปที่ 19 ลักษณะจุลโครงสร้างของตัวอย่าง HT หลังการเผาที่อุณหภูมิ (a) 500; (b) 600; (c) 700 และ (d) 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ในรูปที่ 20 แสดงการย่อยสลายของสีเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ จากรูปที่ 6 พบว่า หลังการเติม Ag ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมลดลง ซึ่งให้ผลการทดลองสอดคล้องกับ Damn and Israel (2007) รูปที่ 21 แสดงค่าคงที่ปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูตามสมการที่ (30) ซึ่งสามารถเรียงลำดับค่าคงที่ปฏิกิริยาเคมีได้ดังนี้ $\text{TiO}_2 > \text{HT} > \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 > \text{Blank}$ ในขณะที่การผลิตไฮโดรเจนจากการย่อยสลายน้ำด้วยการใช้ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลการทดลองที่ดีกว่าการใช้ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Tawkaew et al., 2001) ทั้งนี้เนื่องจากในสารประกอบ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ มีเวลาในการถ่ายเทประจุได้มากกว่าสารประกอบ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ในขณะที่เมื่อมีการเติมโลหะเงิน พบว่า ความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $\text{TiO}_2/\text{Ag} > \text{HT}/\text{Ag} > \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ ซึ่งโดยทั่วไป พบว่า การที่มีการเติมโลหะมีค่าบนตัวเร่ง



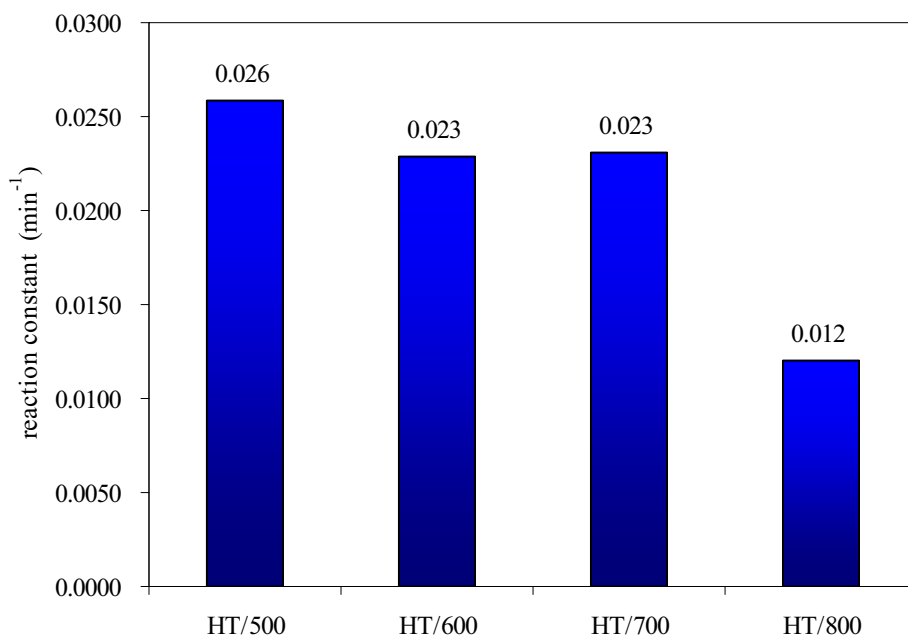
รูปที่ 20 การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้



รูปที่ 21 ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

ปฏิกิริยา TiO_2 จะทำให้เวลาในการถ่ายเทประจุเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่าความสามารถของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยของ Damn and Israel (2007) รายงานว่า การเติมโลหะเงินบน TiO_2 -P25 ทำให้เวลาในการถ่ายเทประจุเพิ่มมีค่าต่ำกว่า TiO_2 -P25 ที่ไม่มีการเติมโลหะเงิน ซึ่งทำให้ความสามารถในการย่อยสลายมีค่าลดลง

ในรูปที่ 22 แสดงค่าคงที่ปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของ HT ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากรูปที่ 21 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า HT/500 ให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาการย่อยสูงกว่าเมื่อใช้ TiO_2 ซึ่งให้ผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองของ Yin et al. (2005)



รูปที่ 22 ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HT หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

การสังเคราะห์และสมบัติของสารประกอบ $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ ที่มีการเติมเหล็ก

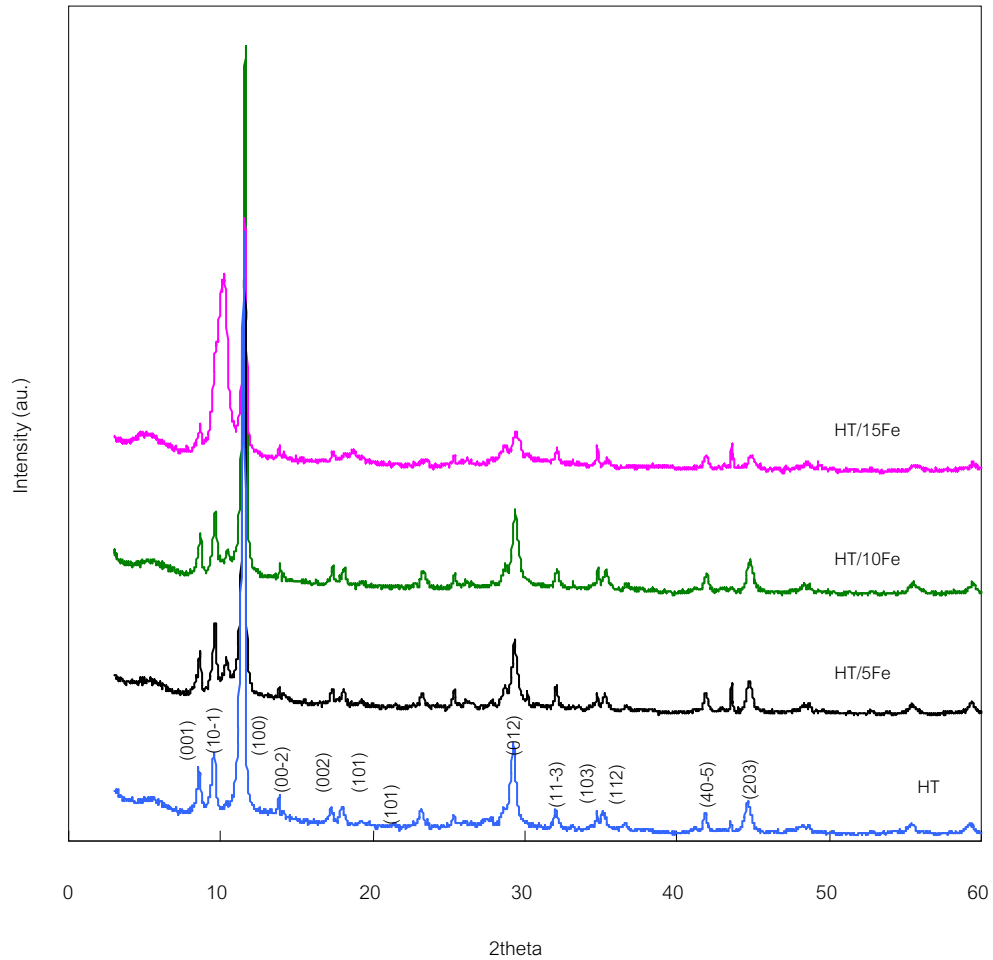
การเตรียมสารประกอบที่มีการเติมเหล็กสามารถทำได้โดยการนำ $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ จำนวน 10 กรัม มาแขวนลอยในสารละลาย $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ จำนวน 100 มิลลิลิตร ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ HT ต่อ Fe(III) ระหว่าง 5 - 15% โดยช่วงที่ความเร็วรอบเท่ากับ 200 รอบต่อนาที ที่

อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรอง และ อบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่าง HT/15Fe คือ ตัวอย่าง HT ที่เตรียมได้โดยการแลกเปลี่ยนไอออนที่อัตราส่วนโมลของ HT ต่อ Fe(III) เป็น 15%

ในรูปที่ 23 แสดงลักษณะของ XRD ที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองมีเฟสเป็น $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ (HT) ซึ่งตรงกับการ์ด JCPDF# 38-0698 หลังจากนำ HT ไปทำการแลกเปลี่ยนกับสารละลาย Fe(III) พบว่า พีคหลักที่ตำแหน่ง 10.28 มีลักษณะกว้างมากขึ้นเมื่อเทียบกับพีคของ HT ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ซึ่งลักษณะนี้เห็นชัดในตัวอย่าง HT/15Fe ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า Fe(III) มีการแทรกอยู่ระหว่างชั้นของ HT ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Yanagisawa and Sato (2001) องค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบ HT ที่ได้หลังการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Fe(III) ให้ผลการวิเคราะห์ตามตารางที่ 2 จากตารางที่ 2 พบว่า ปริมาณเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) มีปริมาณในตัวอย่าง HT/5, HT/10 และ HT/15 เป็น 1.48, 1.87 และ 5.60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ในการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงานของตัวอย่างที่ได้หลังการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 24 จากรูปที่ 24 พบว่า เส้นสเปกตรัมของ HT จะเปลี่ยนความชันที่ประมาณ 390 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าของแถบพลังงานเท่ากับ 3.18 eV หลังจากนั้น HT ไปแลกเปลี่ยนไอออน พบว่า เส้นสเปกตรัมมีการเปลี่ยนความชันของเส้นที่ 2 ตำแหน่ง ประมาณ 404 และ 540 นาโนเมตร ซึ่งที่ตำแหน่งแรกเป็นค่าแถบพลังงานของ HT และตำแหน่งที่สองเป็นค่าแถบพลังงานของ Fe_2O_3 สารตั้งต้น HT หลังการแลกเปลี่ยนไอออนจะเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีเหลือง ซึ่งสีเหลืองเป็นสีของ Fe_2O_3 ซึ่งผลการทดลองเหล่านี้สอดคล้องกับการทดลองของ Yanagisawa and Sato (2001, 2002) ซึ่งทำการทดลองในระบบระหว่าง $H_2Ti_4O_9-Fe_2O_3$

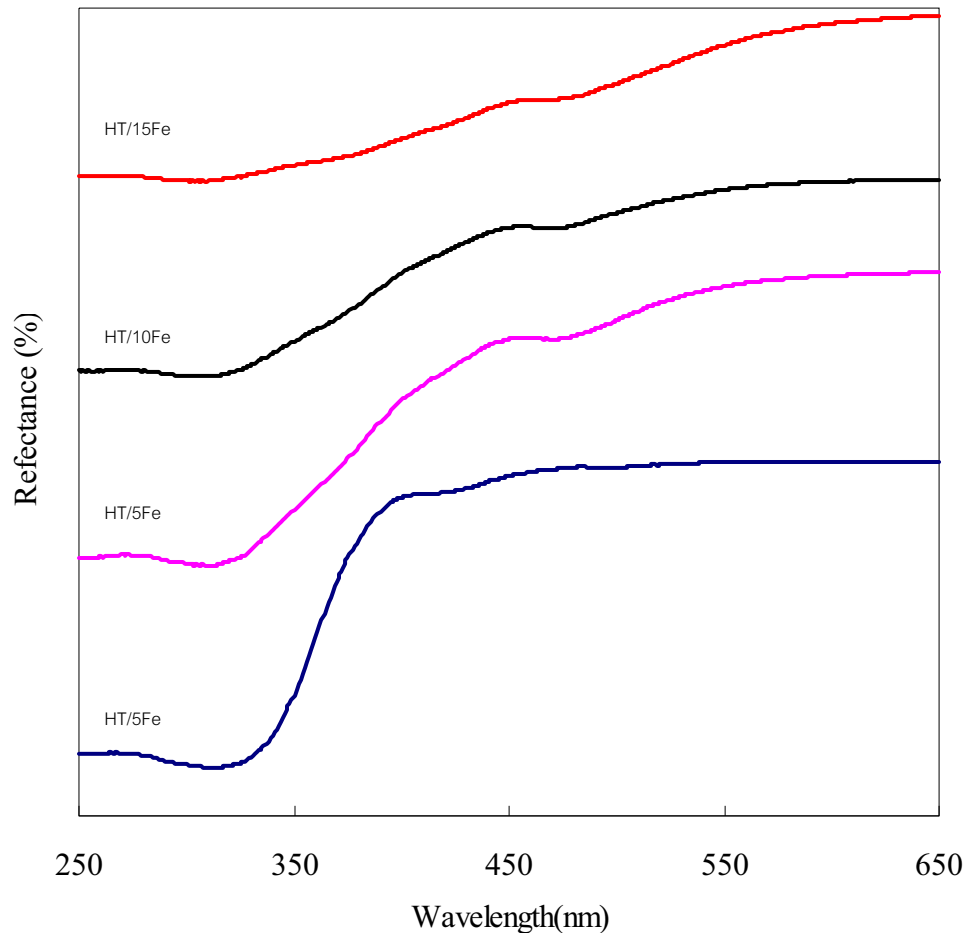
ในรูปที่ 25 แสดงภาพถ่ายของ TEM ของ HT และ HT/10 ตัวอย่าง HT มีลักษณะเป็นโครงสร้างเส้นใย (รูป 25) นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างเส้นใยของสาร HT จะมีระยะห่างระหว่างชั้นเท่ากับ 0.26 อังสตรอม หลังจากทำการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่า มีอนุภาค Fe_2O_3 ที่อยู่บนผิวของเส้นใย HT ซึ่งการใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นวิธีที่ทำให้เกิดการเกาะของไอออนโลหะที่ผิวได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Bavykin et al. (2006)



รูปที่ 23 ลักษณะ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

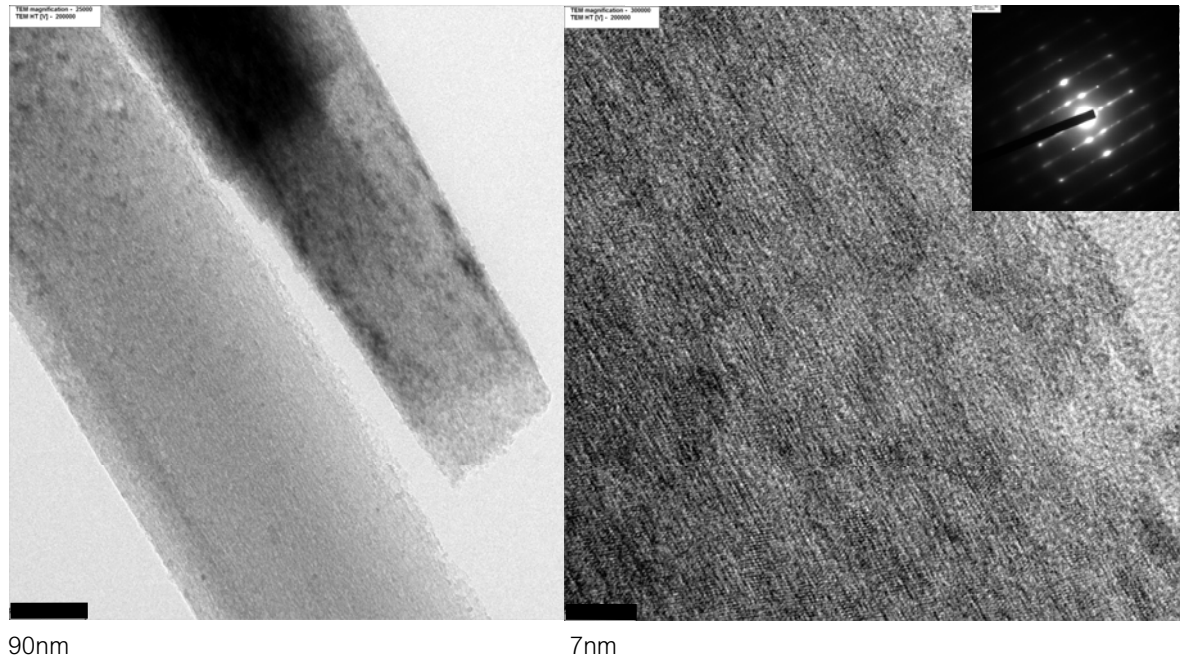
ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีและค่าพลังงานแถบช่องว่างของสารตัวอย่าง

Sample	Chemical composition (wt.%)			Band gap energy (eV)
	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
HT	3.00	90.60	-	3.18 2.67
HT/5	3.76	88.16	1.48	3.06 2.29
HT/10	3.58	89.12	1.87	3.06 2.26
HT/15	5.68	83.44	5.60	3.18 2.13

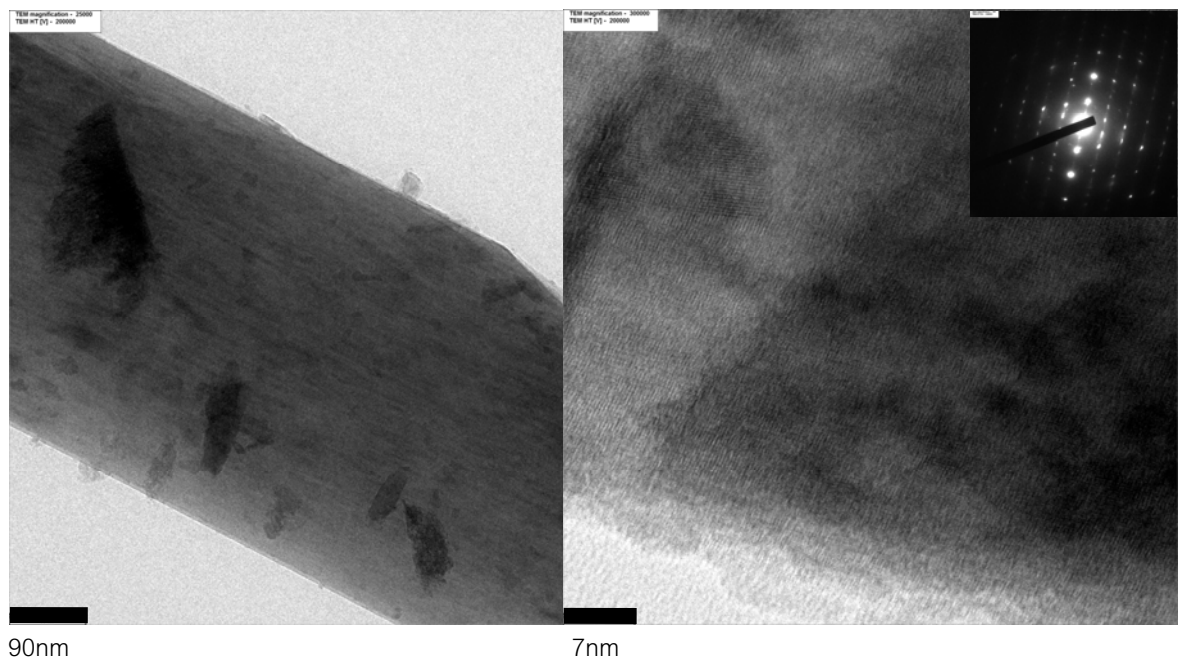


รูปที่ 24. UV-Visible diffuse reflection spectra ของสารตัวอย่างหลังการแลกเปลี่ยนไอออน

ผลการทดลองการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงแบล็กไลต์และฟลูออเรสเซนซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงในรูปที่ 25 จากรูปที่ 25 พบว่า ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Blank) ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูลดลงตามเวลา หลังการเปิดแสงทั้งสองกรณีของแหล่งกำเนิดแสง ทั้งนี้เนื่องจาก methylene blue ion (MB^+) สามารถดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงมองเห็นได้ ทำให้อิเล็กตรอนอยู่ในสภาวะกระตุ้น เกิดเป็น (MB^{+*}) MB^{+*} สามารถเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังออกซิเจนที่ละลายในน้ำ เพื่อเกิดเป็น superoxygen ion ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดไปเป็น hydroxyl radical ต่อไป ดังแสดงในสมการที่ (31) - (34) (Al-Hassan et al., 1998) (Liu et al., 2001)

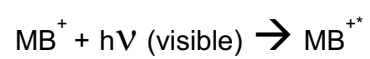


(HT)

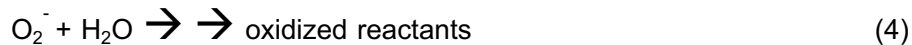


(HT/15Fe)

รูปที่ 25 ภาพถ่ายTEM ของตัวอย่าง HT และ HT/10Fe



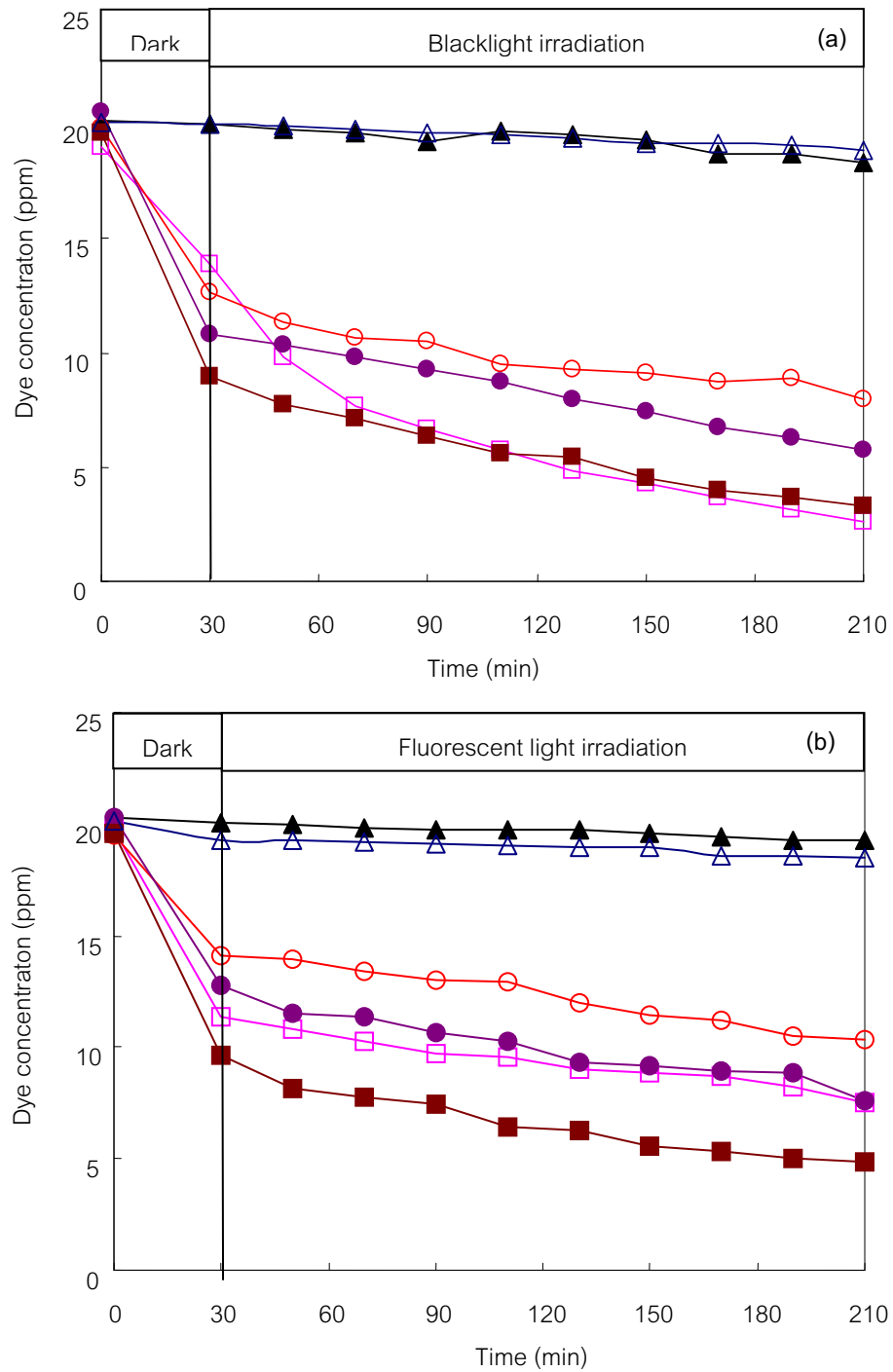
(2)



ในกรณีที่ใช้ Fe_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การลดลงของสีเมทิลีนบลูมีลักษณะเช่นเดียวกับการที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 26) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ไม่มีความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 สามารถดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงมองเห็นได้

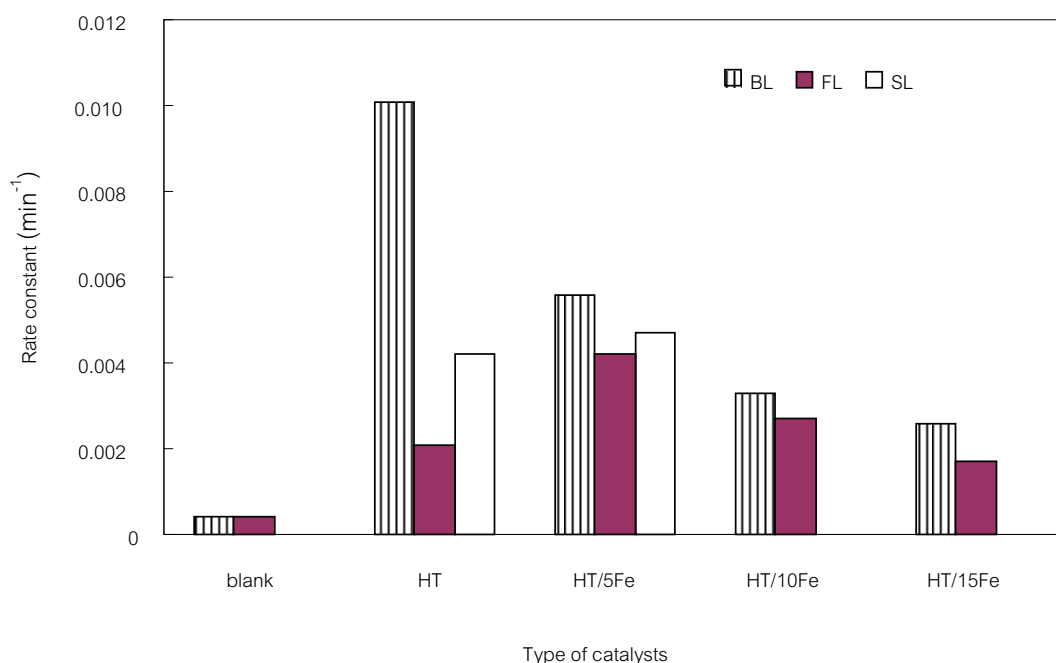
กรณีที่ใช้ HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การลดลงของสีเมทิลีนบลูมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 26) ทั้งในกรณีที่แหล่งกำเนิดแสงเป็นแบล็กไลต์และฟลูออเรสเซนซ์ ในช่วงต้นก่อนการเปิดไฟ ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูมีการลดลงอย่างมาก ซึ่งเกิดจากการดูดซับของสีเมทิลีนบลูที่ผิวของ HT หลังจากเปิดไฟ พบว่า ความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูยังคงลดลง แสดงให้เห็นว่าเกิดการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสง การลดลงของสีเมทิลีนบลูเมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดไฟแบล็กไลต์มีความเข้มข้นลดลงเร็วกว่าการใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดไฟฟลูออเรสเซนซ์ ทั้งนี้เนื่องจาก HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 390 นาโนเมตร ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการเร่งร่วมด้วยแสงได้ ทำให้เกิดการลดลงของสีเมทิลีนบลูได้ดีกรณีเมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นแบล็กไลต์ ในขณะที่เมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นฟลูออเรสเซนซ์ พบว่า ความเข้มข้นสีเมทิลีนบลูควรมีค่าคงที่ แต่จากการทดลองพบว่าสีเมทิลีนบลูมีความเข้มข้นลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่สีเมทิลีนบลูเกิดการดูดซับใน HT ทำให้สีเมทิลีนบลูสามารถดูดกลืนพลังงานจากแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้ ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนตามสมการที่ (31) - (34) ซึ่งเกิดเป็น dye synthesized process

ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่า ในกรณีที่ความเข้มข้นของ Fe_2O_3 ต่ำ เช่นในตัวอย่าง HT/5 พบว่า การลดลงของความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูเร็วกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Fe_2O_3 สูง เมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นฟลูออเรสเซนซ์ ในกรณีที่แหล่งกำเนิดแสงเป็นแบล็กไลต์ พบว่า ลักษณะการลดลงของความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูจะมีความแตกต่างกันมากนัก เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Fe_2O_3 ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 26. การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู (20 มิลลิกรัมต่อลิตร) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เมื่อแหล่งกำเนิดแสงเป็น (a) แบล็กไลท์ และ (b) ฟลูออเรสเซนต์ (▲ Blank; △ Fe_2O_3 ; □ HT; ■ HT/5Fe; ● HT/10Fe and ○ HT/15Fe)

ในการหาค่าคงที่การย่อยสลายสีเมทิลีนบลพบว่าเป็นไปตามสมการ (30) ซึ่งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 26 จากรูปที่ 26 พบว่า เมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟแบล็กไลท์ พบว่ามีความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลเรียงลำดับ ดังนี้ $HT > HT/5Fe > HTi/10Fe > HTi/15Fe > Blank$ และ เมื่อใช้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟฟลูออเรสเซนต์เรียงลำดับดังนี้ $HT/5Fe > HT/10Fe > HT/15Fe \approx HT > Blank$ ส่วนเมื่อใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งกำเนิดแสงพบว่า ความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลของ $HT/5Fe$ มีค่าใกล้เคียงกับ HT



รูปที่ 27 ค่าคงที่ปฏิกิริยาของการย่อยสลายสีเมทิลีนบล เมื่อ BL, FL และ SL คือแหล่งกำเนิดแสงที่เป็นแสงแบล็กไลท์ แสงฟลูออเรสเซนต์ และ แสงอาทิตย์ ตามลำดับ

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. การเตรียมสารประกอบ TiO_2

- 1.1. กระจกทรงโพลีเอไมด์ ขนาด 0.2 ไมโครเมตร รุ่น SARTOLON บริษัท Goettingen ประเทศเยอรมัน
- 1.2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JSM 6301F ประเทศญี่ปุ่น
- 1.3. เครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectrophotometer, XRD) JEOL รุ่น JDX-3530 X-ray diffraction ประเทศญี่ปุ่น
- 1.4. เครื่องกวนแม่เหล็ก บริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.5. เตาเผา บริษัท สมศักดิ์ชัยพลาย ประเทศไทย
- 1.6. เตาอบไฟฟ้า รุ่น Lenton thermal designs ประเทศอังกฤษ
- 1.7. เตาไฟฟ้า บริษัท Electromantle MA ประเทศอังกฤษ
- 1.8. ปัมสุญญากาศ บริษัท Vacuubrand ประเทศเยอรมัน

2. การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

- 2.1. เครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible Spectrophotometer) SHIMADSU รุ่น UV – 1610 ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) รุ่น Denver Instrument Model 15 ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.3. เครื่องเหวี่ยง (centrifuge) LABQUIP รุ่น LEICESTER LE67 5FT ประเทศอังกฤษ
- 2.4. เครื่องอัลตราโซนิก บริษัท Ultrawave Limited ประเทศอังกฤษ
- 2.5. ชุดทดสอบการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

สารเคมี

1. การเตรียมสารประกอบ TiO_2

- 1.1. กรดไนตริก (HNO_3) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.2. ซิลเวอร์ไนเตรด (AgNO_3) บริษัท Mallinckrodt ประเทศสหรัฐอเมริกา

- 1.3. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด Cotiox KA-100 บริษัท Cosmochemical ประเทศเกาหลี และ ชนิด Degussa P25 ประเทศเยอรมัน
- 1.4. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) บริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals Limited ประเทศออสเตรเลีย
- 1.5. เมทานอล (CH_3OH) บริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 1.6. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) บริษัท J.T. Baker ประเทศมาเลเซีย

2. การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

- 2.1. สีเมธิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) บริษัท Riedel-DeHën ประเทศเยอรมัน

วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ สังเคราะห์โดยการเผาสารผสมระหว่าง K_2CO_3 และ TiO_2 ซึ่งโพแทสเซียมคาร์บอเนต 5 กรัม และไทเทเนียมไดออกไซด์ 8.7 กรัม บดให้เข้ากัน เติมน้ำเล็กน้อยให้เพื่อช่วยต่อการบด นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส บดให้ละเอียดอีกครั้ง ใส่ลงในถ้วยแพลตตินัม เเผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

2. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ สังเคราะห์ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่ง $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ จำนวน 10 กรัม มาทำการรีฟลักซ์ (รูปที่ 5) ในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังรีฟลักซ์นำตัวอย่างมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งฟิเอชของน้ำล้างเป็น 6 ถึง 7 อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 6 ชุดรีฟลักซ์

3. การสังเคราะห์ $K_2Ti_4O_9/Ag$ และ $H_2Ti_4O_9/Ag$

$K_2Ti_4O_9/Ag$ เตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ชั่ง $AgNO_3$ 0.0425 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมนีโอทานอล 250 มิลลิลิตร และเติม $K_2Ti_4O_9$ 10 กรัม กวนทิ้งไว้ 3 ชั่วโมง ฉายด้วยแสงแบล็คไลท์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

4. การสังเคราะห์สารประกอบ TiO_2

นำสารประกอบ $H_2Ti_4O_9$ ไปใส่ลงในเครื่องออโตแคลฟ (รูปที่ 7) แล้วนำไปทำการให้ความร้อนในเตาอบ โดยทำการศึกษาผลของเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส บดให้ละเอียด จะได้เป็นสารประกอบ TiO_2



รูปที่ 7 ออโต้เซลล์สำหรับใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

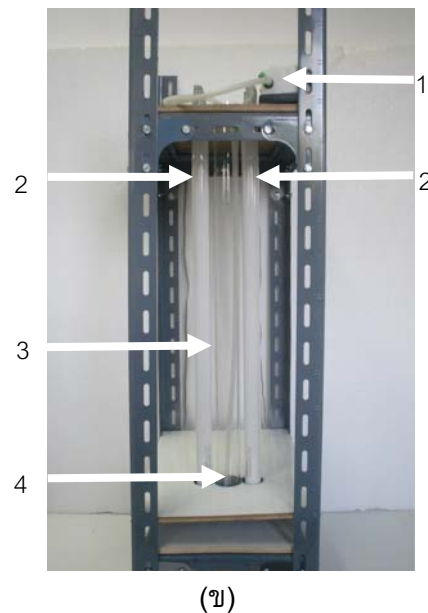
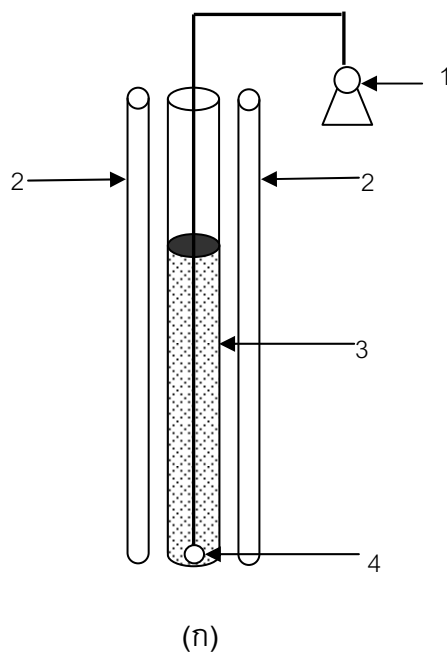
5. การทดสอบการดูดซับ

ซังตัวเร่งปฏิกิริยา $K_2Ti_4O_9$ และ $H_2Ti_4O_9$ จำนวน 0.8 กรัม เติมลงในสารละลายสีเมธิลีนบลู ความเข้มข้น 10 20 40 80 100 150 200 และ 250 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 80 มิลลิลิตร และซังตัวอย่างที่ได้จากการเผา $H_2Ti_4O_9$ ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 800 องศาเซลเซียส จำนวน 0.2 กรัม เติมลงในสารละลายสีเมธิลีนบลู ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ 1 คืน เขย่าด้วยเครื่องเขย่า ที่ความเร็ว 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เก็บตัวอย่าง ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลิเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลีนบลู ที่เวลาต่างๆ โดยคำนวณจากกราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงสีเมธิลีนบลู

6. การทดสอบประสิทธิภาพของการย่อยสลายสีเมธิลีนบลู

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ชุดทดสอบการย่อยสลายสีเมธิลีนบลู ซึ่งทำการทดลองโดยจัดอุปกรณ์ตามรูปที่ 8 ในการทดสอบเริ่มจาก ซังตัวเร่งปฏิกิริยา

จำนวน 0.280 กรัม (0.8 กรัมต่อลิตร) ใส่ลงในสารละลายสีเมธิลีนบลูเข้มข้น 20 มิลลิกรัมต่อลิตร จำนวน 350 มิลลิลิตร ปรับพีเอชให้เป็น 7 ในเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.4 เซนติเมตร สูง 60 เซนติเมตร พร้อมกับการเติมออกซิเจนจากปั๊มอากาศ และการฉายแสงจากหลอดไฟแบล็คไลท์ กำลังไฟ 18 วัตต์ จำนวน 2 หลอด โดยมีระยะห่างระหว่างหลอดไฟแบล็คไลท์และเครื่องปฏิกรณ์แก้วทรงกระบอก 1 เซนติเมตร สารละลายสีเมธิลีนบลูที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจะถูกพ่นอากาศเป็นเวลา 30 นาที ด้วยอัตราการพ่นอากาศ 232 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยออกซิเจน เก็บสารละลายสีเมธิลีนบลูทุกๆ 20 นาที เป็นเวลา 180 นาที ปั่นด้วยเครื่องเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที กรองสารละลายสีส่วนใสด้วยกระดาษกรองโพลิเอไมด์ (ขนาด 0.2 ไมโครเมตร) วัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ที่ความยาวคลื่น 663 นาโนเมตร เพื่อหาค่าความเข้มข้นสีเมธิลีนบลูที่เวลาต่างๆ โดนคำนวณจากกราฟมาตรฐานการดูดกลืนแสงสีเมธิลีนบลู เช่นเดียวกับการใช้อุปกรณ์แบบที่ 1



รูปที่ 8 แผนภาพอุปกรณ์ (ก) และการจัดอุปกรณ์ (ข) ของชุดทดสอบการย่อยสลายสารละลายสีเมธิลีนบลู ประกอบด้วย (1) ปั๊มอากาศ (2) หลอดไฟแบล็คไลท์ (3) หลอดแก้วไฟเร็กซ์ และ (4) หัวกระจายอากาศ

7. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาพของสารที่สังเคราะห์

โครงสร้างจุลภาพของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 6301F ประเทศญี่ปุ่น โครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่องกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD) บริษัท JEOL รุ่น JDX3530 X-ray diffraction ประเทศญี่ปุ่น การวัดความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์บริษัท SHIMADZU รุ่น UV-1610

สรุปผลการทดลอง

ในการทดลองการเตรียมสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ ได้จากการรีฟลักซ์ในสารละลายกรดไนตริก สารประกอบที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นใย จากการทดลองนำสารประกอบ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ พบว่าเกิดนาเทสขึ้นในระหว่างการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยแสงคือ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งสารประกอบที่ได้จะมีส่วนผสมระหว่าง $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ และอนาเทส

สำหรับการเติมโลหะทรานซิชันด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน จากการทดลองพบว่าการเติมโลหะเงิน ทำให้ความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูมีค่าลดลง ในขณะที่การเติมเหล็ก พบว่า ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความสามารถในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นในช่วงที่ Fe_2O_3 มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของเหล็กเป็น 1.48 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เป็นตัวอย่างที่ให้ความสามารถในการย่อยสลายดีที่สุด ทั้งสภาวะที่ใช้แหล่งกำเนิดแสงแบล็กไลต์และฟลูออเรสเซนต์

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

ผลงานที่ตีพิมพ์แล้ว

เรื่อง	Preparation and photocatalytic study of fibrous $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ -anatase TiO_2 nanocomposite photocatalyst
ผู้แต่ง	Sittinun Tawkaew , Metta Chareonpanich, Sitthisuntorn Supothina
วารสาร	Materials Chemistry and Physics, Volume 111, Issues 2-3, 15 October 2008, Pages 232-237
Impact factor	1.83

ผลงานที่เตรียมส่งตีพิมพ์

เรื่อง	Ion-exchanged products of Fe (III) ion with $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ and their photodecomposition activity
ผู้แต่ง	Sittinun Tawkaew , Metta Chareonpanich, Sitthisuntorn Supothina
วารสาร	Materials Chemistry and Physics
Impact factor	1.83

เรื่อง	Preparation and Characterization Titanate Layer Compound Photocatalysts
ผู้แต่ง	Sittinun Tawkaew , Metta Chareonpanich, Sitthisuntorn Supothina
วารสาร	Materials Chemistry and Physics
Impact factor	1.83

เอกสารอ้างอิง

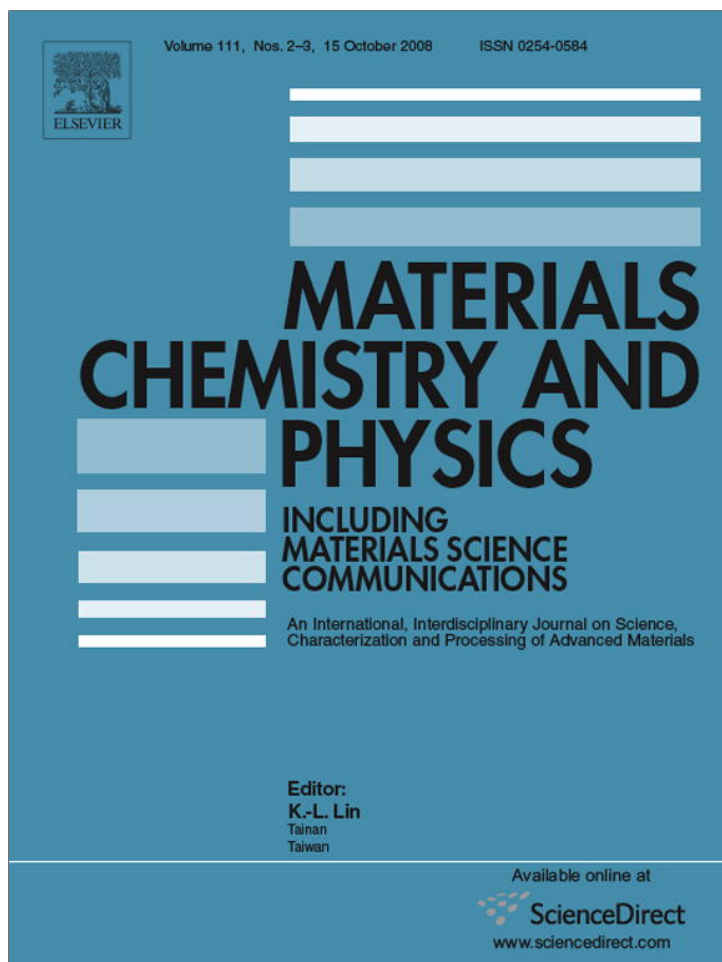
1. Al-Hassan, L.A. and Al-Amro, F.S. (1998) **Photolytic and photosensitised reactions of methylene blue with some cyclic ketones**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 112, 165-171
2. Bahnemann, D. (2004). *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*. **Solar Energy**, 77, 445–459.
3. Bavykin, D. V., Lapkin, A. A., Plucinski, P. K., Torrente-Murciano, L., Friedrich, J. M. and Walsh, F. C. (2006) **Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes**, *Topics in Catalysis*, 39(3–4), 151-160.
4. Brezova, V., Blazkova, A., Karpinsky, L., Groskova, J., Havlinova, B., Jorik, V. and Ceppan, M. (1997) **Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres**, *Journal of photochemistry and photobiology A :Chemistry*, 109, 177-183
5. Cardoso, V.A., Souza, A.G. de, Sartoratto P.P.C. and Nunes, L.M. (2004) **The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper(II) in alkaline and acid-layered titanates**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 248(1-3), 145-149.
6. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L. and O'Connor, C. J. (2003). *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. **Chem. Rev.** **2004**, 104, 3893-3946.
7. Damm, C. and Israel, G. (2007) **Photoelectric properties and photocatalytic activity of silver-coated titanium dioxides**, *Dyes and Pigments*, 75(3), 612-618.
8. Jing, X., Li, Y., Yong, Q. and Yin, Q. (2004). *Synthesis of fibrous TiO_2 from layered protonic tetratitanate by a hydrothermal soft chemical process*. **Materials Science and Engineering B**, 110, 18-20.
9. Kiriakidou, F., Konarides, D. I. and Verykios, X. E., (1999) **The effect of operational parameters and TiO_2 -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes**, *Catalysis Today*, 54, p119-130

10. Kolen'ko, Y. V., Maximov, V. D., Garsev, A. V., Meskin, P. E., Oleynikov, N. N. and Churagulov, B. R. (2004). *Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. Chemical Physics Letters*, 388, 411-415.
11. Lee, J. H., Kang, M., Choung, S.-J., Ogino, K., Miyata. S., Kim, M.-S., Park, J.-Y., Kim, Jin-Bae. (2004). *The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for Giardia lamblia. Water Research*, 38 , 713-719.
12. Liu, Y., Yamamoto, S. and Sueishi, Y. (2001) **Photoinduced hydride transfer reaction between methylene blue and leuco crystal violet**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143, 153–159
13. Mao, Y., Schoneich, C. and Asmus, K.-D. (1991). *Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on TiO₂ surfaces en route to mineralization. A combined photocatalytic and radiation chemical study. J. Phys. Chem.*, 95, 10080–10089.
14. Paola, A. D., Garcia-Lopez, E., Ikeda, S., Ohtani, B. and Palmisano, L. (2002) **Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂**, *Catalysis Today*, 75, 87-95
15. Ruiz, A. M., Sakai, G., Cornet, A., Shimano, K., Morante, J. R. and Yamazoe, N. (2004). *Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors. Sensor and Actuators B*, 103, 312-317.
16. Sun, Z. Chen, Y. Ke, Q. Yang, Y. and Yuan, J. (2002) **Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite**, *Journal of photochemistry and photobiology A :Chemistry*, 149, 169-174
17. Li, Y. and Sun, X. (2003) **Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes** *Chemistry - A European Journal*, 9 (10), 2229-2238
18. Li, Y., Li, X., Li, J. and Yin, J. (2006) **Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study**, *Water Research* 40, 1119 – 1126.

19. Tawkaew, S., Fujishiro, Y., Yin S. and Sato, T. (2001) **Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation.** *Colloids and Surfaces A*, 179, 139-144.
20. Yanagisawa, M. and Sato, T. (2001) **Synthesis and photocatalytic properties of iron oxide pillared hydrogen tetratitanate by the hydrothermal crystallization method,** *Solid State Ionics*, 141-142, 575-581
21. Yanagisawa, M., Yamamoto, T. and Sato, T. (2002) **Synthesis and photocatalytic properties of iron oxide pillared hydrogen tetratitanate via soft solution chemical routes** *Solid State Ionics*, 151(1-4), 371-376
22. Yeber, M. C., Rodriguez, J., Freer, J., Duran, N. and Mansilla, H. D., (2000) **Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO₂ and ZnO,** *Journal of photochemistry and photobiology A :Chemistry*, 41, 1193-11.
23. Yin, S., Wu, J., Aki, M. and Sato, T. (2000) **Photocatalytic hydrogen evolution with fibrous titania prepared by the solvothermal reactions of protonic layered tetratitanate (H₂Ti₄O₉),** *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 2(4), , 325-331.
24. Yin, S., Fujishiro, Y., Wu, J., Aki, M., and Sato, T. (2003) **Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions,** *Journal of Materials Processing Technology*, 137, 45-48.
25. Yin, S. and Sato, T. (2005). **Photocatalytic activity of platinum loaded fibrous titania prepared by solvothermal process.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169, 89-94.
26. Zamora, P. P., de Moraes, S. G., Pelegrini, R., Freire Jr, M., Reyes, J., Mansilla, H. and Duran, N. (1998) **Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluent,** *Chemosphere*, 36, 2119-2133
27. Zhu, H., Gao, X., Lan, Y., Song, D., Xi Y. and Zhao, J. (2004) **Hydrogen Titanate Nanofibers Covered with Anatase Nanocrystals: A Delicate**

Structure Achieved by the Wet Chemistry Reaction of the Titanate Nanofibers *Journal American Chemical Society*, 126, p. 8380-8381

ภาคผนวก



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

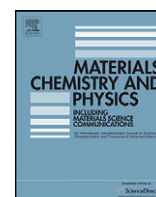
<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Preparation and photocatalytic study of fibrous $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ –anatase TiO_2 nanocomposite photocatalyst

Sittinun Tawkaew^{a,b,*}, Metta Chareonpanich^c, Sitthisuntorn Supothina^d

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineer, Srinakharinwirot University, 107 Rangsit-Nakhonnayok Road, Khong 16, Ongkharak, Nakhonnayok 26120, Thailand

^b National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Thammasat University, Pathumthani 12120, Thailand

^c Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, 50 Paholyothin Road, Jatujak, Bangkok 10900, Thailand

^d National Metal and Materials Technology Center, 114 Thailand Science Park, Paholyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 November 2007

Received in revised form 4 March 2008

Accepted 23 March 2008

Keywords:

Titanate layer
Titanium dioxide
Anatase
Hydrothermal
Methylene blue
Photocatalyst

ABSTRACT

Nanocomposite of $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ fiber and anatase TiO_2 nanoparticle was prepared by hydrothermal treatment of the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ which was synthesized by calcination of K_2CO_3 and TiO_2 at $1250^\circ C$ followed by refluxing in nitric acid. Effects of hydrothermal treatment conditions such as temperature and time on morphology, phase composition and crystal structure of the nanocomposites were extensively studied. Photocatalytic activities of the catalysts prepared at various hydrothermal conditions were evaluated by means of methylene blue decomposition under blacklight irradiation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium oxide compound in the form of titanate layer have been recently reported to exhibit high photocatalytic activity compared to its parent TiO_2 powder [1–4]. A chemical formula of the titanate layer compound is $A_2O_NTi_NO_2$ (where $N=2-8$ and A =alkaline). Crystal structure and property of the layer titanate are dependent on the value of N . The titanates with $N=2-4$ have a layered structure and those with $N=6-8$ have a tunnel structure. The titanate layer compound can be synthesized by hydrothermal treatment of the TiO_2 in alkaline solution such as $H_{1.5}Na_{0.5}Ti_3O_7$ [5] and $Na_2Ti_6O_{13}$ [6], by solid-state reaction such as $K_2Ti_4O_9$ [7], $Cs_2Ti_2O_5$ [8], $Cs_2Ti_5O_{11}$ [8] and $Cs_2Ti_6O_{13}$ [8] or by sol–gel reaction followed by calcination such as $Na_2Ti_3O_7$ [9], $Na_2Ti_6O_{13}$ [9], $K_2Ti_6O_{13}$ and $K_2Ti_4O_9$ [10]. It has been reported that the alkaline titanate layer structure had a lower photoactivity than that of the protonic structure [3]. In some instances, the fibrous protonic titanate was hydrothermally treated at $140-220^\circ C$ for 2–12 h to eliminate water molecules in the structure of the protonic titanate, as well as to improve crystallinity. This resulting fibrous compound had smaller dimension than the protonic titanate compound [1,3].

In this present work, a nanocomposite of the potassium titanate layer compound and anatase TiO_2 crystals was prepared and its morphological and phase changes during hydrothermal treatment was investigated. Photoactivity was evaluated by decomposition of methylene blue dye.

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

A commercial TiO_2 powder (Cotiox KA-100) was used as a starting material and purchased from a Cosmochemical Limited (Korea). It was pure anatase and had particle size in a range of 250–300 nm. A K_2CO_3 was used as a potassium source for the preparation of potassium titanate and purchased from an Asia Pacific Specialty Chemical Limited (Australia). A methylene blue dye was purchased from a Riedel-de Haen Limited (Germany). HNO_3 and HCl acids were purchased from J.T. Baker (USA). A KOH was purchased from a Nippon Soda (Japan).

2.2. Preparation of potassium hydrogen titanate–anatase TiO_2 composite

A potassium titanate precursor was synthesized by calcination of a mixture of the K_2CO_3 and TiO_2 at $1250^\circ C$ for 30 min in an ambient atmosphere. A molar ratio of the K_2CO_3 and TiO_2 was fixed at 1:3. The potassium hydrogen titanate was prepared by refluxing 10 g of the potassium titanate precursor in 500 mL of 1 M HNO_3 for 1 h. Composites of the potassium titanate fiber and anatase TiO_2 nanoparticles were then synthesized by a hydrothermal method as follow. The hydrogen titanate fiber was dispersed in de-ionized water and then subjected to hydrothermal treatment in a 314 stainless steel autoclave at $140-220^\circ C$ for 3, 6, 12, 18 and 24 h. The products were filtered, washed three times with de-ionized water, and dried at $105^\circ C$ overnight. The photocatalyst was assigned as HT- t -T, where t is a time for the hydrothermal treatment and T is a hydrothermal temperature. For instance,

* Corresponding author.

E-mail address: sittinun@swu.ac.th (S. Tawkaew).

a HT-2-220 represents the photocatalyst prepared by hydrothermal at 220 °C for 2 h.

2.3. Photocatalytic activity determination

Photocatalytic activity was evaluated based on a photodegradation of the methylene blue dye which was carried out in a Pyrex® reactor having a diameter of 3.4 cm and a height of 60 cm. Two black light lamps of 18 W were used as the light source. A gap between the lamp and the Pyrex® reactor was set at 1 cm. The methylene blue photodecomposition was carried in 350 mL suspension containing 0.28 g of catalyst. Dye concentration was 20 g L⁻¹. After a pH adjusted to 7 with 0.1 M H₂SO₄ acid, the suspension was air-bubbled and the 18-W black light was irradiated. The suspension was sampled every 20 min, centrifuged at 2500 rpm for 20 min and then filtered by using a polyamide membrane (pore size = 0.2 μm, Goettingne Ltd., Germany). The methylene blue concentration was determined by measuring its absorption at a wavelength of 663 nm, and its corresponding concentration was obtained from a calibration curve.

2.4. Analysis

Crystal structure and microstructure of the photocatalysts were measured by using an X-ray diffractometer (XRD, JDX-3530, JEOL, Japan), and a scanning electron microscope (SEM, JSM 6301F, JEOL, Japan) and a transmission electron microscope (TEM, JEM-2010, JEOL, Japan), respectively. A chemical composition and specific surface area were determined by using an X-ray fluorescence (XRF, Philips PW-2404) and a Quantachrome Autosorb-1, respectively. Absorbance of the methylene blue solution was measured by using a UV–Vis spectrometer (Shimadzu UV-1610, Japan).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of the starting TiO₂ powder, the potassium titanate prepared by calcination of the TiO₂ and the

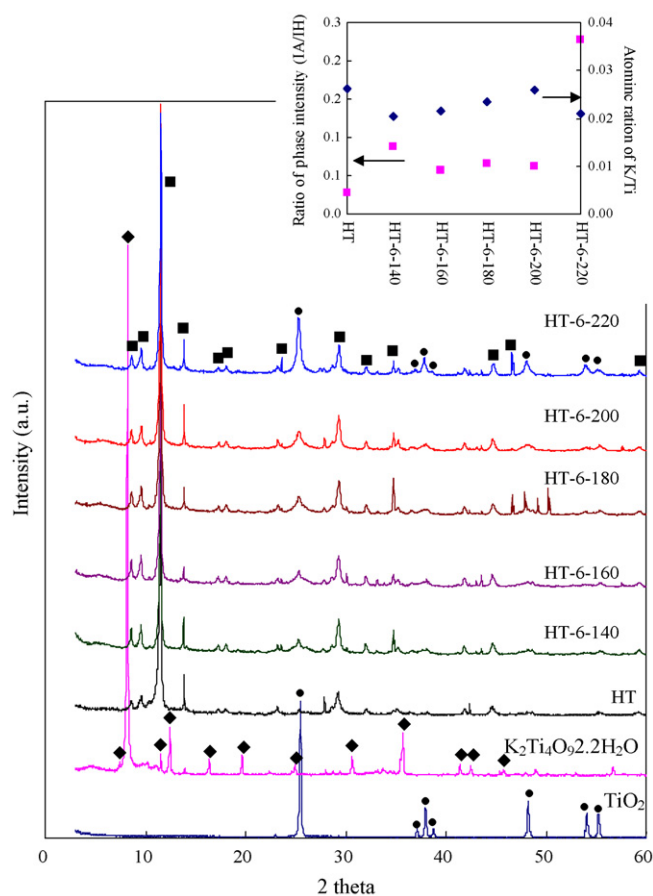


Fig. 1. XRD patterns, ratio of phase intensity and atomic ratio of K/Ti of starting material and hydrothermal product of $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ after 6 h. where ♦ $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$; ■ $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$; ● anatase TiO_2 .

K_2CO_3 , the as-refluxed titanate and the titanate after subjecting to the hydrothermal treatment at various temperatures for 6 h. The starting TiO_2 had pure anatase phase (JCPDF# 21-1272), while the product prepared by calcination of the TiO_2 and the K_2CO_3 was identified as $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ (JCPDF# 38-0697). After the refluxing process, a main peak (at $2\theta = 8.2^\circ$) of the $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$'s pattern shifted to 11.5° , indicating the formation of $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ (JCPDF# 38-0698). The peaks corresponding to the anatase TiO_2 was also present after the reflux.

A ratio of relative intensity of the main peak of the anatase phase ($2\theta = 25.3^\circ$) and that of the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ phase ($2\theta = 11.5^\circ$), (IA/IH), was calculated and the result shown as an inset of Fig. 1. There was no significant different of the phase ratio for the sample hydrothermally treated at $\leq 200^\circ C$. The ratio dramatically increased for the sample hydrothermally treated at $220^\circ C$. Narrower peak together with increased relative intensity of the anatase peaks upon the increase of hydrothermal temperature indicates a crystallite growth and an increase of crystallinity of the anatase phase. An atomic ratio of K:Ti of the as-refluxed sample (without hydrothermal treatment) was 0.026. After subjecting to hydrothermal treatment at 140 – $200^\circ C$ for 6 h, the K:Ti ratio was about the same order with that of the as-refluxed sample (insert, Fig. 1), indicating that no significant $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ -to- TiO_2 phase transformation occurred which is in good agreement with a result of phase ratio analysis.

Fig. 2 shows SEM images of the samples whose XRD patterns are shown in Fig. 1. Both the $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ and $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ have similar fibrous morphology. Diameter of these fibers ranges from 0.5 to 5 μm. The morphology of the prepared catalysts was significantly different from that of the starting TiO_2 which was very fine spherical powder. The hydrothermal product was still a fibrous structure, but the fiber size was slightly smaller than the size of the original $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ precursor. The specific surface area of the TiO_2 , $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ and $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ was 8.65, 3.25 and 84.72 mg m^{-2} , respectively.

Fig. 3 shows TEM images of the $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$, as-refluxed $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ and the nanocomposite obtained after hydrothermal treatment at $220^\circ C$ for 6 h. The $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ (Fig. 3(a)) had layer structure, while the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ (Fig. 3(b)) had fibrous structure containing very fine anatase TiO_2 . After hydrothermal treatment, anatase nanocrystals of 10–20 nm formed at the surface of the titanate fibers (Fig. 3(c)). This TEM observation confirmed the XRD result regarding the formation of the anatase phase upon hydrothermal treatment.

Fig. 4 shows XRD patterns of the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ hydrothermally treated at $220^\circ C$ for various times. The IA/IH ratio increased approximately linearly with a hydrothermal time. The main peak corresponding to the anatase phase became slightly more well defined upon an increase of hydrothermal time. The atomic ratio of K:Ti was found to be decreasing with the increase of hydrothermal time. That is, the ratio decreased from 0.026 for the sample before subjecting to hydrothermal treatment (HT) to 0.008 for the sample hydrothermally treated for 24 h. A decrease of K:Ti ratio is attributed to the increase of $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ -to-anatase TiO_2 phase transformation with the increase of hydrothermal time. SEM images of these $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ powders are shown in Fig. 5. The size of fibrous structure was found to be slightly decreasing with the increase of the hydrothermal time.

Formation of the anatase crystal during hydrothermal treatment of the titanate fiber has been previously reported by Yin et al. [2–4]. It has been proposed that the anatase was formed via dehydration of protonic titanate hydrates followed by decomposition of the protonic titanate to TiO_2 and H_2O . These proposed reactions occurred only at hydrothermal temperature of $225^\circ C$. No TiO_2 was detected at hydrothermal temperature of $200^\circ C$. In our work, the anatase

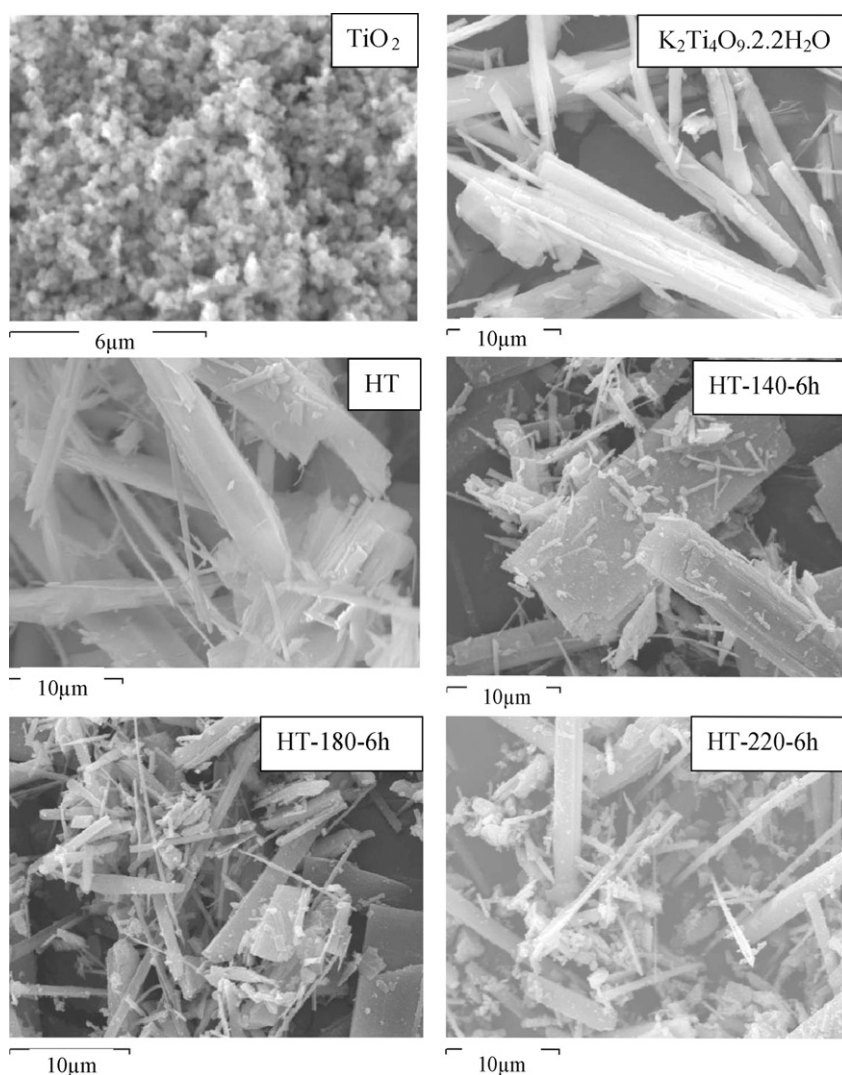


Fig. 2. Microstructures of the starting TiO_2 , $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ precursor, as-refluxed hydrogen titanate (HT) and the products after subjecting to hydrothermal treatment at 140–220 °C for 6 h.

crystals formed during the reflux treatment of the $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ fibrous powder. The structure of titanate layer is not stable by the thermal treatment in hot solution of high concentration acid solution ($>1.0\text{M}$) [11,12]. The hydrothermal stability of layer titanate structure decreases with the increase of proton concentration and increases with the increase of alkaline ion concentration [11].

Result of photooxidation of the methylene blue by the prepared photocatalysts is shown in Fig. 6. A decrease of methylene blue concentration could be attributed to absorption and/or photodegradation processes. In the absent of the photocatalyst (referred to as “Blank”), the methylene blue can be degraded by itself because it absorbed light, and generated electrons which then reacted with dissolved oxygen to form an active hydroxyl radical. In the dark period, the suspension containing the $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ catalyst had the least concentration of methylene blue, indicating the highest adsorption. The major XRD peak ($2\theta = 8.2^\circ$, not shown) taken from the $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ photocatalyst after dye adsorption showed broader peak and had lower relative intensity compared to that before dye adsorption, indicating that the dye intercalated in a layer of the $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$. This finding is similar to the study of Cardoso et al. [13] that the $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ had the highest methylene blue absorption. After light irradiation, the dye concentration slightly decreased indicating its low photodecomposition activity. On the

other hand, in the presence of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ or TiO_2 photocatalyst, methylene blue adsorption in the dark period was in much lesser extent but the methylene blue concentration significantly decreased under light irradiation, indicating high photocatalytic activity.

The reaction rate constant was used to measure the photocatalytic activity of the catalysts. We utilized a pseudo-first-order reaction for degradation of organic matter in solution [14] and its kinetics can be expressed as:

$$C_M = C_{M0} \exp - k_1 t, \quad (3)$$

where k_1 is the apparent reaction rate constant, C_{M0} and C_M are the initial concentration and the concentration of the methylene blue at time, respectively. The effect of photocatalytic activity of the prepared samples on the rate of methylene blue degradation calculated by using the data from Fig. 6 is shown in Fig. 7.

The reaction rate constant of methylene blue photooxidation by the prepared photocatalysts was found to be in the order of $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ -anatase composite $>$ starting $\text{TiO}_2 >$ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O} >$ Blank (Fig. 6) which was in similar trend to a result of synthetic dye decomposition by hydrogen titanate nanofibers [12]. Reaction rate constant of the HT hydrothermally treated for 6 h increased with the increase of hydrothermal

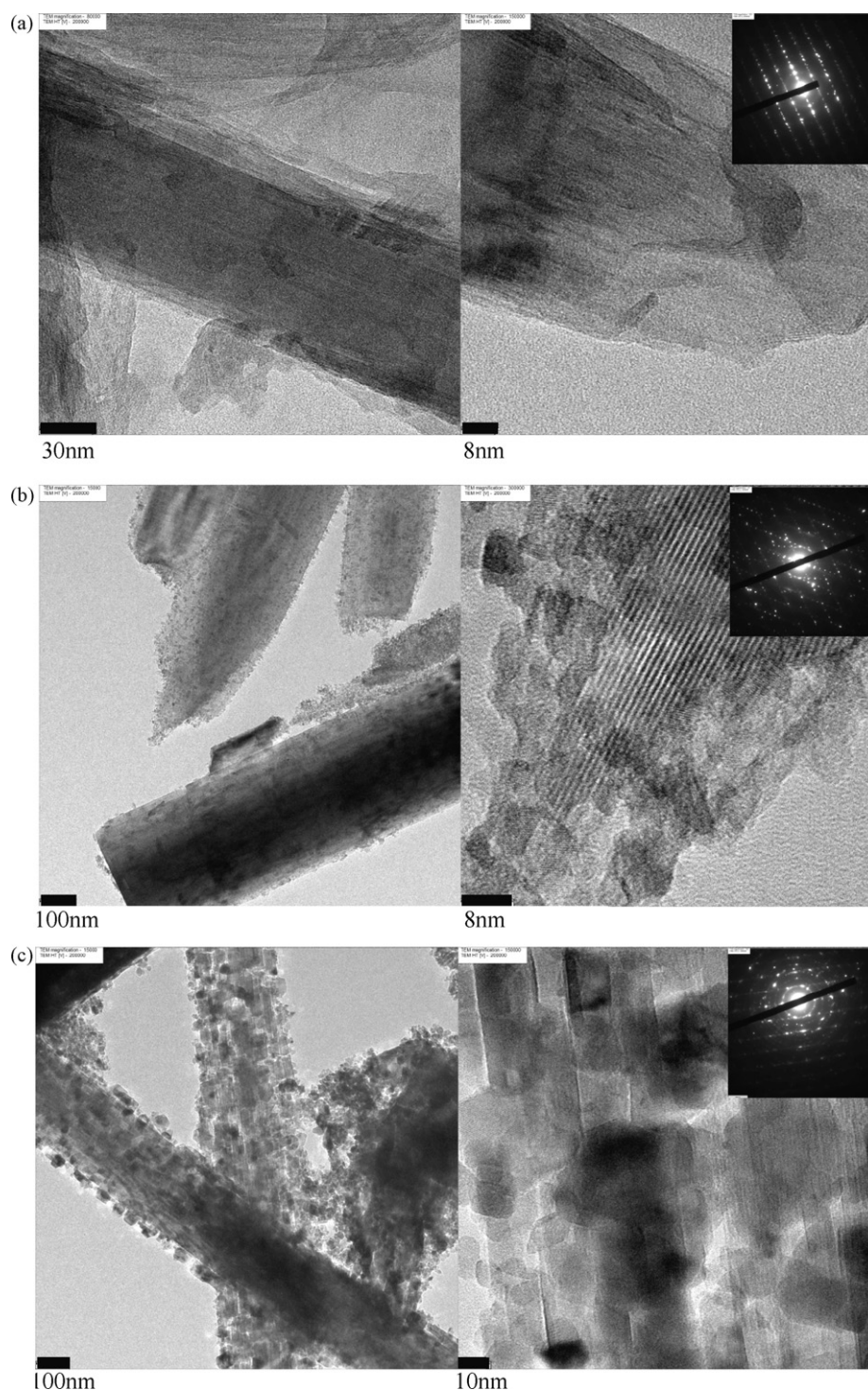


Fig. 3. TEM images of the $K_2Ti_4O_9 \cdot 2.2H_2O$ precursor (a), as-refluxed HT (b) and HT-220-6 h (c).

temperature, although the specific surface area was decreasing (Fig. 7(a)). The increase activity can be attributed to the formation of well crystalline anatase TiO_2 nanoparticle during hydrothermal treatment as revealed by the XRD, TEM and surface area studies in Figs. 1, 3 and 7(a), respectively. The reaction rate constant of the HT hydrothermally treated at $220^\circ C$ drastically increased with hydrothermal time for up to 6 h and drastically decreased afterwards (Fig. 7(b)). High photoactivity observed during the first 6 h

of hydrothermal treatment was attributed to their microstructural and phase changes as the fibrous $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ was converted to composite of fibrous $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ and crystalline anatase TiO_2 nanoparticles which were mostly attached to the fibrous $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ surface. Some photo-generated electrons in the TiO_2 grains can be transferred from the TiO_2 nanoparticles to the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ fibers. This phenomenon suppressed a recombination reaction between the generated electrons and holes [7].

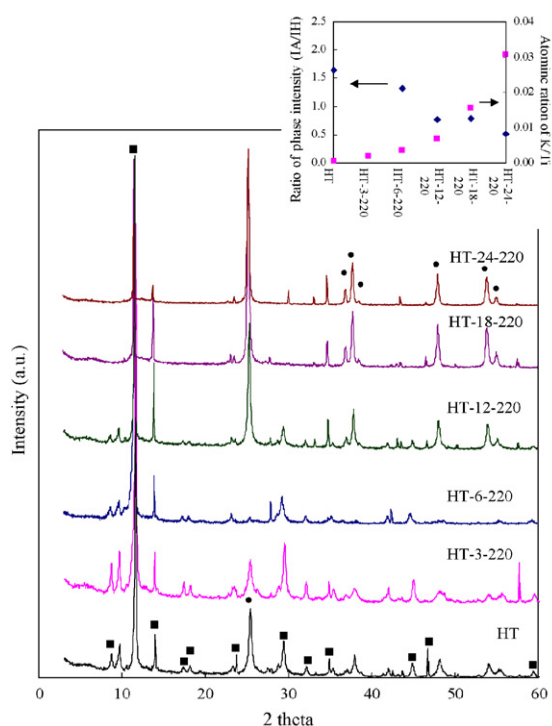


Fig. 4. XRD patterns of the hydrothermally treated samples (■ $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$; ● anatase). Insert shows ratios of phase intensity and K:Ti.

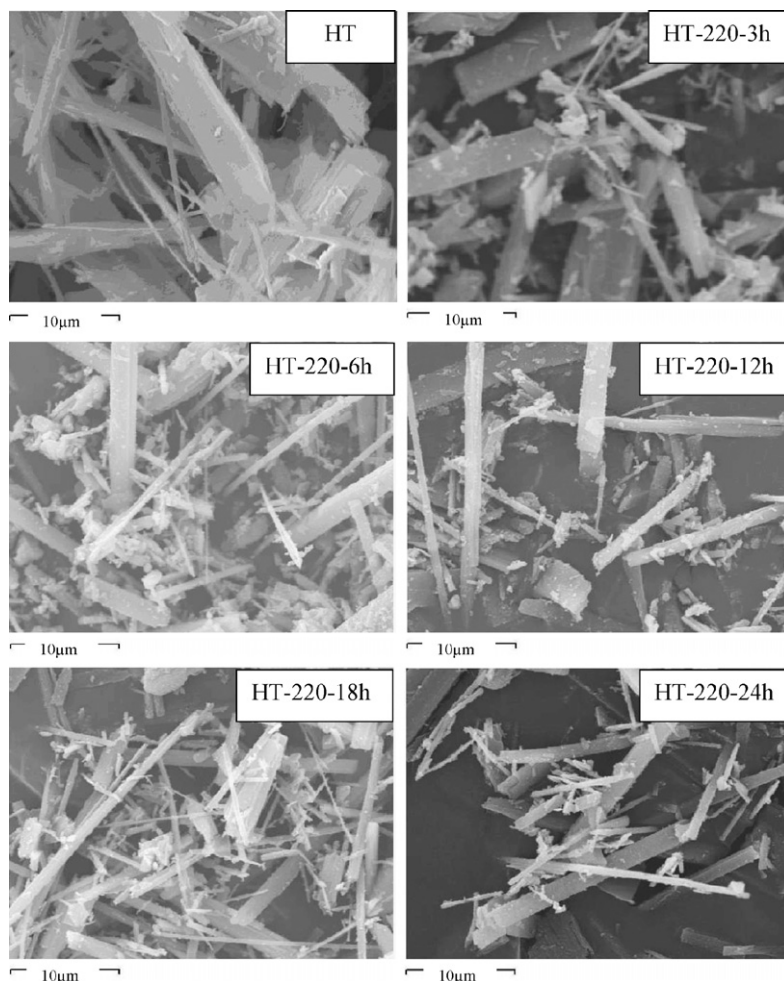


Fig. 5. SEM micrographs of the as-refluxed sample (HT) and the products after hydrothermal treatment at 220 °C for 3–24 h.

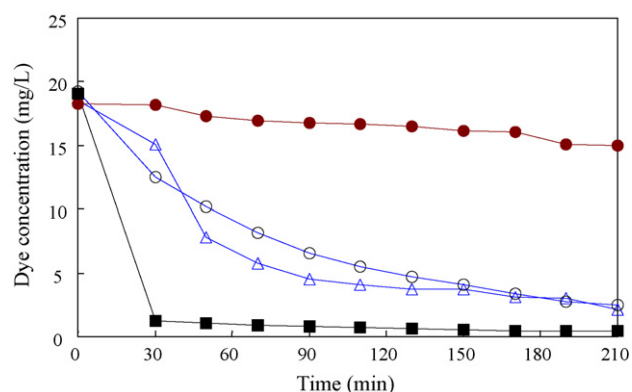


Fig. 6. Methylene blue dye concentration profile during photooxidation by various photocatalysts (● Blank; Δ TiO_2 ; ■ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ and ○ HT).

At long hydrothermal treatment time (*i.e.* more than 6 h for this present study), there was more decomposition of $\text{K}_{0.3}\text{Ti}_4\text{O}_{7.3}(\text{OH})_{1.7}$ fibrous structure to form TiO_2 particles as indicated by the increase of XRD peak intensity of the anatase together with the decrease of potassium titanate peak intensity in Fig. 4. The decrease of photoactivity of the catalysts treated longer than 6 h might be caused by unsuitable ratio of the two phases which lower the ability to suppress the electron-holes recombination.

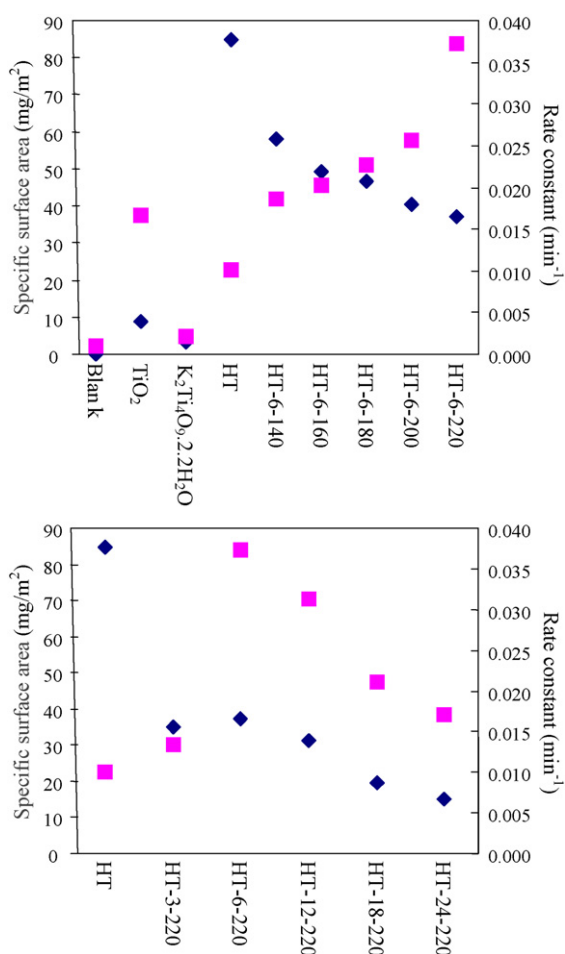


Fig. 7. Reaction rate constant and specific surface area of the photocatalysts prepared at various conditions (■ rate constant; ◆ specific surface area).

4. Conclusions

Hydrothermal treatment of the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ fibrous compound resulted to slight reduction of a fiber dimension, and more importantly the formation of the anatase TiO_2 nanoparticles attached to the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ fibers. The TiO_2 formation was significant at the hydrothermal temperature of 220 °C which was the highest temperature employed. Longer hydrothermal time resulted to higher content of the anatase. However, the highest photocatalytic activity was obtained from the catalyst prepared at 220 °C and 6 h due to its suitable phase composition of the $K_{0.3}Ti_4O_{7.3}(OH)_{1.7}$ fiber and the anatase TiO_2 nanoparticles.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Thailand Research Fund for financial support of this work (MRG5080064).

References

- [1] X. Jing, Y. Li, Q. Yang, Q. Yin, Mater. Sci. Eng., B 110 (1) (2004) 18.
- [2] S. Yin, J. Wu, M. Aki, T. Sato, Int. J. Inorg. Mater. 2 (4) (2000) 325.
- [3] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki, T. Sato, J. Mater. Process. Technol. 137 (1–3) (2003) 45.
- [4] S. Yin, T. Sato, J. Photochem. Photobiol., A 169 (1) (2005) 89.
- [5] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 409.
- [6] X. Meng, D. Wang, J. Liu, S. Zhang, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 2163.
- [7] S. Tawkaew, Y. Fujishiro, S. Yin, T. Sato, Colloids Surf. A 179 (2001) 139.
- [8] A. Kudo, E. Kaneko, Microporous Mesoporous Mater. 21 (4–6) (1998) 615.
- [9] I. Becker, I. Hofmann, F.A. Müller, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (16) (2007) 4547.
- [10] S. Kang, H. Jang, Y. Kim, K. Kim, M. Jung, Mater. Lett. 61 (2) (2007) 473.
- [11] Y.-D. Li, X.-M. Sun, Chem. Eur. J. 9 (2003) 2229.
- [12] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, J. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8380.
- [13] V. de A. Cardoso, A.G. de Souza, P.P.C. Sartoratto, L.M. Nunes, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 248 (1–3) (2004) 145.
- [14] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, Water Res. 40 (2006) 1119.



*Building Insights.
Breaking Boundaries.*



 Advanced Product Search

Products
Materials Chemistry and Physics
Journal information
Product description
Editorial board
Audience
Abstracting/indexing
Special issues and supplements
Subscription information
Bibliographic and ordering information
Conditions of sale
Dispatch dates
Journal-related information
Contact the publisher
Impact factor
Most downloaded articles
Other journals in same subject area
Support & contact
About Elsevier
Select your view

MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS

Including Materials Science Communications
 An International, Interdisciplinary Journal on Science, Characterisation and Processing of Advanced Materials
 The International Journal of the Chinese Society for Materials Science

Editors:

K.-L. Lin

See [editorial board](#) for all editors information

Description

Materials Chemistry and Physics is devoted to short communications, full-length research papers and feature articles on interrelationships among structure, properties, processing and performance of materials. The Editors welcome manuscripts on thin films, surface and interface science, materials degradation and reliability, metallurgy, semiconductors and optoelectronic materials, fine ceramics, magnetics, superconductors, specialty polymers, nano-materials and composite materials.

Bibliographic & ordering information

ISSN: 0254-0584

Imprint: ELSEVIER

Commenced publication 1976

Subscriptions for the year 2008, Volumes 107-112, 18 issues

Institutional online access: [ScienceDirect eSelect](#)
 For purchase of online access to this journal on ScienceDirect.

Institutional price: [Order form](#)

USD 3,794 for all countries except Europe, Japan and Iran

JPY 449,800 for Japan

EUR 3,388 for European countries and Iran

[Conditions of sale & ordering procedures](#), and links to our [regional sales offices](#).

For an overview of recently-dispatched issues, see the Journal issue [dispatch dates](#)

Audience

Scientists and researchers working in the field of Materials Science and Engineering, Materials Chemists

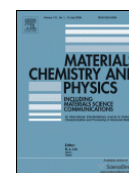
Impact factor of this journal

2006: 1.657

Journal Citation Reports® 2007, published by Thomson Scientific

607/590

Last update: 19 May 2008



For Readers

[Free Tables of contents and abstracts](#)

[Full text in ScienceDirect](#)

[Sample issue](#)

[Free volume/issue alert](#)

For Authors

[Guide for authors](#)

[Submit your article](#)

[Track your accepted article](#)

For Editors

[Tracking for Editors](#)

Related websites

[Publishing Ethics Resource Kit \(PERK\)](#)

[Artwork Instructions](#)

Search through the articles of this journal powered by [Scirus](#)

☐ Search by keywords

☐ Search by author

[Bookmark this page](#)

[Recommend this publication](#)

[Overview of all Journals](#)



[Printer-friendly version](#)

Home | Site map | Privacy policy | Terms and Conditions | Feedback | A Reed Elsevier company
 Copyright © 2007 [Elsevier B.V.](#) All rights reserved.