



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โครงสร้างลวดนาโน  
ของโลหะออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง”

ผศ.ดร. สุรุฒิ ช่วงโชติ      บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม  
(ที่ทำงานปัจจุบัน ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์)  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

ศ.ดร. นวตล เหล่าศิริพจน์      บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
นักวิจัยที่ปรึกษา

มิถุนายน 2560

สัญญาเลขที่ TRG5780129

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โครงสร้างลวดนาโน  
ของโลหะออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง”

ผศ.ดร. สุรุทธิ ช่างโชติ      บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม  
(ที่ทำงานปัจจุบัน ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์)  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

ศ.ดร. นวตล เหล่าศิริพจน์      บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
นักวิจัยที่ปรึกษา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและต้นสังกัด  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และต้นสังกัดไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนสามารถแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า 24% แต่ก็แลกมาด้วยค่าใช้จ่ายในการผลิตที่สูง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่มีโอกาสนำมาใช้เป็นทางเลือกแทนเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนได้ แต่ในปัจจุบันประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้วัสดุนาโนที่เติบโตใน 1 มิติ หรือลวดนาโน (เช่น เส้นใยนาโน แท่งนาโน หรือท่อนาโน) นั้นกลับไม่ได้สูงดังที่คาดหวังเมื่อเทียบกับเซลล์ที่ใช้วัสดุกึ่งตัวนำที่เป็นผงขนาดเล็ก เพราะพื้นที่ผิวของวัสดุที่ยังมีค่าน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเกิดขึ้นเพื่อหวังที่จะสังเคราะห์ลวดนาโนที่เติบโตใน 1 มิติด้วยเทคนิคใหม่ ประกอบด้วย การสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และสังเคราะห์ท่อนาโนของ TiO<sub>2</sub> ด้วยกระบวนการ liquid phase deposition มีการหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ลวดนาโนที่มีแถบพลังงานที่เหมาะสมกับการดูดกลืนแสงอาทิตย์ มีความเป็นผลึกสูงขณะที่ขนาดผลึกเล็ก มีการนำไฟฟ้าสูง และมีพื้นที่ผิวสูง โดยวิเคราะห์ลวดนำไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ด้วย เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ BET เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เทคนิคการวัดการดูดกลืนแสง UV-vis และ เทคนิควัดสมบัติวาวแสง-เรืองแสง (PL) และมีการนำวัสดุนาโนที่ได้จากการศึกษาไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้ารับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSC) เซลล์แสงอาทิตย์แบบอื่นๆ รวมทั้งใช้ในวัสดุเปลี่ยนสีได้ (electrochromic) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง การเพิ่มพื้นที่ผิวของลวดนาโนในงานนี้ทำได้ด้วยกระบวนการทางสารละลาย โดยงานทั้งหมดเน้นที่การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์และอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องให้มีประสิทธิภาพสูง

**Keywords:** วัสดุนาโน ลวดนาโน วัสดุกึ่งตัวนำจากสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

## Abstract

Recently, silicon-based solar cells can achieve power conversion efficiencies of up to 24% although this high efficiency is offset by the high cost. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are a promising alternative to their silicon analogues. Unfortunately, dye-sensitized solar cells constructed using reported one-dimensional materials (*e.g.* nanofibers, nanorods, and nanotubes) are still inferior in terms of conversion efficiency to those of cells using conventional nanoparticles, because of their restricted surface area. In this research, one-dimensional metal oxide nanowires were fabricated by designed techniques; including ZnO nanorods from hydrothermal method, and TiO<sub>2</sub> nanotubes from liquid phase deposition method. Optimization of the fabrication conditions were carried out to fabricate nanowires with suitable energy band gap, small crystal phase, high crystallinity, high electron conductivity, and high surface area. The nanowires were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area technique, X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectroscopy, and PL spectroscopy. Obtained nanomaterials were utilized as photoelectrodes of dye sensitized solar cells (DSSCs), other types of solar cells, and photocatalysts. Improvement of surface area of metal oxide nanowires by solution method was also studied. The attempt was focused to develop efficient solar cells with acceptable power conversion efficiency.

**Keywords:** nanomaterial, nanowire, metal oxide, dye-sensitized solar cell



## บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

รหัสโครงการ: TRG5780129

ชื่อโครงการ : การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้โครงสร้างลวดนาโน  
ของโลหะออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง

หัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร. สุรวุฒิ ช่างโชติ

หน่วยงานที่สังกัดขณะเริ่มรับทุน:

บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

หน่วยงานที่สังกัดปัจจุบัน:

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

E-mail Address: surawut.chu@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนสามารถแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ก็แลกมาด้วยค่าใช้จ่ายในการผลิตที่สูง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่มีโอกาสนำมาใช้เป็นทางเลือกแทนเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนได้ เพราะมีข้อดีหลายอย่าง เช่น ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ไม่สูง กระบวนการผลิตที่ง่าย และความเป็นไปได้ในการผลิตเซลล์ในขนาดใหญ่ขึ้น ปัจจุบันประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ถูกจำกัดเพราะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ช้าในอนุภาคนาโน รวมทั้งการดูดกลืนแสงที่ไม่ดีของสีย้อม เพื่อให้การนำอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ดีขึ้น นักวิจัยหลายท่านทั้งในและต่างประเทศมักจะเปลี่ยนการใช้อนุภาคนาโนในเซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้มาเป็นการใช้วัสดุนาโนที่เติบโตใน 1 มิติ (1-dimensional nanomaterial) เพื่อให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนวัสดุนาโนที่ดีมากขึ้น แต่ในปัจจุบันประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้วัสดุนาโนที่เติบโตใน 1 มิตินั้นกลับไม่ได้สูงดังที่คาดหวัง เพราะพื้นที่ผิวของวัสดุที่ยังมีค่าน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเกิดขึ้นเพื่อหวังจะใช้คุณสมบัติที่ดีของลวดนาโนที่มีพื้นที่ผิวสูงมาช่วยแก้ปัญหาของวัสดุที่เติบโตใน 1 มิติโดยทั่วไปดังกล่าว

งานวิจัยสนใจศึกษาการสังเคราะห์ลวดนาโนของโลหะออกไซด์ที่จัดเรียงตัวแนวตั้งขึ้นจากวัสดุรองรับด้วยกระบวนการทางสารละลายที่ง่าย ลวดนาโนที่สนใจศึกษาประกอบด้วยแท่งนาโนของสังกะสีออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และ ท่อนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการที่ต่างกัน การศึกษาจะเน้นเพื่อหาสภาวะเหมาะสมในการผลิตลวดนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงแสง และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีสำหรับการใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง รวมทั้งการประยุกต์ใช้ลวดนาโนของโลหะออกไซด์เป็นส่วนหนึ่งของขั้วโลหะรับแสงในแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีประสิทธิภาพ

สามารถสังเคราะห์แท่งนาโนได้โดยใช้กระบวนการ hydrothermal โดยเริ่มจากการสร้างอนุภาคนาโนเล็กของ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า ด้วยกระบวนการ spin coating เพื่อเป็นอนุภาคเริ่มต้น (seed) ของ ZnO จากนั้นนำกระจกที่มีอนุภาคนาโนดังกล่าวจุ่มลงในสารละลายที่มีสารตั้งต้นของ ZnO ผสมอยู่ และใช้ความร้อนช่วยให้เกิดการเติบโตของผลึก ZnO จนเกิดเป็นแท่งนาโนของ ZnO ที่เติบโตตั้งฉากกับระนาบของกระจก โดยเราสามารถควบคุมขนาด ความหนาแน่น และความสูงของ

แท่งนาโนได้ โดยการปรับจำนวนชั้นของอนุภาคเริ่มต้น ปรับเวลาในการสังเคราะห์ในขั้นตอน hydrothermal ปรับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ รวมทั้งปรับสารเคมีเริ่มต้นและอุณหภูมิในการอบอ่อน อนุภาคเริ่มต้น แท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสงและเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells) เบื้องต้นได้ ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ประกอบด้วยแท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์บนขั้วไฟฟ้าบน กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง FTO แซนดิสีย้อมไวแสง (N719) และประกอบอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้า ตรงข้ามแพลตินัม (Pt) บนกระจกนำไฟฟ้า พบว่าเมื่อความยาวของแท่งนาโนเปลี่ยนจาก  $2.6\ \mu\text{m}$  เป็น  $4.0\ \mu\text{m}$   $5.1\ \mu\text{m}$  และ (d)  $10.8\ \mu\text{m}$  จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ ( $\eta$ ) เพิ่มขึ้นจาก 0.84 % เป็น 1.27 % 1.42 % และ 1.69 % ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของแท่งนาโน ทำให้ สีย้อมไวแสงจับได้เพิ่มขึ้นและการส่งผ่านอิเล็กตรอนในแท่งนาโนที่ง่ายขึ้น ส่วนในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดวัสดุผสมที่ใช้แท่งนาโนของ ZnO ผสมอนุพันธ์ของฟูลเลอร์รีน (PCBM) และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (P3HT) ประกอบด้วย  $\text{WO}_3$  และใช้เงินเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 2 ชั้นนั้นให้ประสิทธิภาพสูงกว่าที่มีความหนาของชั้น อนุภาคเริ่มต้น 1 ชั้น ทั้งนี้เพราะความหนาแน่นของแท่งที่เหมาะสม

การสังเคราะห์ท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้ เป็นต้นแบบ และประยุกต์ใช้ท่อนาโนดังกล่าวในเซลล์แสงอาทิตย์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ นอกจากนี้นักวิจัยยังต่อยอดการใช้งานวัสดุนาโนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก (Electrochromic Devices) และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) อีกด้วย

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	i
สารบัญรูปภาพ	iii
สารบัญตาราง	v
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 หลักการและเหตุผล	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	1
บทที่ 2 การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 วัสดุนาโนของโลหะออกไซด์ที่เติบโตในมิติเดียว (One-Dimensional Nanostructured Metal Oxides)	2
2.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการ Liquid Phase Deposition	6
2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างจากวัสดุนาโนเติบโตในมิติเดียว	7
2.4 งานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงในประเทศไทย	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	
3.1 การสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO	9
3.2 การสังเคราะห์แท่งนาโนของ TiO <sub>2</sub> โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นต้นแบบ	10
3.3 การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ทั้งแท่งนาโนของ ZnO และท่อนาโนของ TiO <sub>2</sub> )	10
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
4.1 แท่งนาโนของ ZnO	11
4.1.1 การสังเคราะห์และคุณสมบัติแท่งนาโนของ ZnO	11
4.1.2 การนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง	15
4.1.3 การนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)	16
4.2 แท่งนาโนของ TiO <sub>2</sub>	17
4.2.1 การสังเคราะห์ ท่อนาโนของ TiO <sub>2</sub> โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นต้นแบบ	17
4.2.2 การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ทั้งแท่งนาโนของ ZnO และท่อนาโนของ TiO <sub>2</sub> )	18
4.2.3 การประยุกต์ใช้ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จาก การทดลองในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น เช่น เซลล์แสงอาทิตย์แบบวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)	20

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 การต่อยอดวัสดุนาโนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electrochromic Devices)	21
และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)	
4.3.1 อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electrochromic Devices)	21
4.3.2 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)	22
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย</b>	<b>23</b>
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	<b>24</b>
<b>ภาคผนวก</b>	
1. Output จากโครงการวิจัย	28
2. สำเนาผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	30

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ลักษณะของโครงสร้างวัสดุออกไซด์ของโลหะที่เติมโตในมิติเดียว (A) แท่งนาโน (B) โครงสร้างที่มีชั้นตรงกลาง (core-shell) ที่ด้านในเป็นโลหะ วัสดุกิ่งตัวนำ หรืออาจเป็นออกไซด์ของโลหะตัวอื่น (C) ท่อนาโนหรือ หลอดนาโน (D) โครงสร้างแบบผสม (E) สายนาโนหรือริบบิ้นนาโน (F) เทปนาโน (G) วัสดุกิ่งก้าน (เดนไดรต์) (H) วัสดุนาโนแตกแขนงเป็นชั้น (I) การรวมกลุ่มของทรงกลมนาโน (J) สปริงนาโน	4
2.2	ลักษณะการเกิดและเติบโต 6 แบบของวัสดุที่เติบโตในมิติเดียว: (A) การเติบโตที่ควบคุมด้วยการเติบโตของโครงสร้างผลึกในของแข็ง (B) การเติบโตในพื้นที่จำกัดของหยดของเหลวในกระบวนการเติบโตตามลำดับไอ-ของเหลว-ของแข็ง (C) การเติบโตอย่างมีทิศทางตามทิศทางของแม่แบบ (D) การเติบโตที่มีการควบคุมทิศทางด้วยสารควบคุม (ป้องกันไม่ให้เกิดบางทิศทาง) (E) การรวมกันเป็นทิศทางเดียวของวัสดุไร้มิติ (อนุภาคขนาดเล็ก) และ (F) การลดขนาดของวัสดุจนเหลือมิติเดียว	5
3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์แท่งนาโนด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ	9
3.2	ขั้นตอนในการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์	10
4.1	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นที่มีความหนาต่างกัน (a) 1 (b) 2 และ (c) 3 ชั้น	11
4.2	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal ที่เวลาต่างกัน (a) 10 (b) 20 (c) 30 และ (d) 40 นาที	11
4.3	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal ที่อุณหภูมิต่างกัน (a) 25 (b) 90 (c) 120 and (d) 130 °C	12
4.4	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal (a) ที่ได้จากการศึกษาในขั้นตอนก่อนหน้า (วิธีการที่ 1) เปรียบเทียบกับกระบวนการปรับปรุง (b) วิธีการที่ 2 และ (c) วิธีการที่ 3	13
4.5	ผลการทดสอบ XRD ของ (a) กระจก้นไฟฟ้าโปร่งแสง ITO (b) อนุภาคเริ่มต้นของ ZnO บน ITO ที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโน และ (c) แท่งนาโนของ ZnO บน ITO	14
4.7	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความยาวต่างกัน (a) 2.6 $\mu\text{m}$ (b) 4.0 $\mu\text{m}$ (c) 5.1 $\mu\text{m}$ และ (d) 10.8 $\mu\text{m}$ และ (e) กราฟความหนาแน่นกระแสศักย์ไฟฟ้าแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่ความยาวต่างกัน	15

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.8	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO	15
4.9	กราฟความหนาแน่นกระแส-ศักย์ไฟฟ้าแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้นต่างกัน (1 และ 2 ชั้น)	16
4.10	ภาพถ่าย SEM ของ (a) แท่งนาโนของ ZnO ที่ใช้เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ (b) ท่อนาโนของ TiO <sub>2</sub>	17
4.11	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพใดๆ ใน (a) มุมมองจากด้านบน และ (b) มุมมองตัดขวาง	17
4.12	ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO: (a) ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพใดๆ (b) ที่มีการเติมฟิล์มบางนาโนของ TiO <sub>2</sub> บนผิว ZnO (c) ที่มีอนุภาคนาโนของ TiO <sub>2</sub> บนผิว ZnO และ (d) ที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วย TiCl <sub>4</sub>	18
4.13	โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสานที่มีส่วนผสมของโลหะออกไซด์	19
4.14	ผลการวิเคราะห์ IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสานที่มีส่วนผสมของโลหะออกไซด์	20
4.15	โครงสร้างของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกชนิดโค้งงอได้ (Flexible electrochromic devices)	21
4.16	กลไกการเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวให้เป็นสารมูลค่าเพิ่มโดยใช้ TiO <sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	21

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การสังเคราะห์ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ZnO และ $\text{TiO}_2$ ) ที่เติบโตใน 1 มิติ	6
2.2	การนำลวดโลหะออกไซด์ของ $\text{TiO}_2$ ไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSC) และชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)	6

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 หลักการและเหตุผล

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนสามารถแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ก็แลกมาด้วยค่าใช้จ่ายในการผลิตที่สูง เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหนึ่งที่มีโอกาสนำมาใช้เป็นทางเลือกแทนเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิกอนได้ เพราะมีข้อดีหลายอย่าง เช่น ค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ไม่สูง กระบวนการผลิตที่ง่าย และความเป็นไปได้ในการผลิตเซลล์ในขนาดที่ใหญ่ขึ้น ปัจจุบันประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้ถูกจำกัดเพราะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้เข้าไปในอนุภาคนาโน รวมทั้งการดูดกลืนแสงที่ไม่ดีของสีย้อม เพื่อให้การนำอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ดีขึ้น นักวิจัยหลายท่านทั้งในและต่างประเทศมักจะเปลี่ยนการใช้อนุภาคนาโนในเซลล์แสงอาทิตย์แบบนี้มาเป็นการใช้วัสดุนาโนที่เติบโตใน 1 มิติ (1-dimensional nanomaterial) เพื่อให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนวัสดุนาโนที่ดีมากขึ้น แต่ในปัจจุบันประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้วัสดุนาโนที่เติบโตใน 1 มิตินั้นกลับไม่ได้สูงดังที่คาดหวัง เพราะพื้นที่ผิวของวัสดุที่ยังมีค่าน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเกิดขึ้นเพื่อหวังจะใช้คุณสมบัติที่ดีของวัสดุนาโนที่มีพื้นที่ผิวสูงมาช่วยแก้ปัญหาของวัสดุที่เติบโตใน 1 มิติโดยทั่วไปดังกล่าว

#### 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- เพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงแสง และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีสำหรับการใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง
- เพื่อพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากวัสดุนาโนของโลหะออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้า
- เพื่อศึกษาผลกระทบของชนิดของโลหะออกไซด์ กระบวนการเตรียมวัสดุ รูปร่างของวัสดุนาโน และชนิดของสีย้อมที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

#### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- การสังเคราะห์วัสดุนาโนจากโลหะออกไซด์ (แท่งนาโนของ ZnO) ด้วยกระบวนการ hydrothermal
- การวิเคราะห์คุณสมบัติของแท่งนาโนของ ZnO ประกอบด้วยลักษณะผิวและรูปร่างภายนอกของวัสดุนาโนจากโลหะออกไซด์ด้วย scanning electron microscope (SEM) และโครงสร้างผลึกด้วย X-ray diffraction (XRD)
- การนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (เบื้องต้น)
- การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตได้จากการทดลอง (เบื้องต้น) ด้วยเครื่องทดสอบ photocurrent density-voltage ( $J-V$ ) ภายใต้แสงอาทิตย์จำลอง (AM 1.5, 100  $\text{mW/cm}^2$ )
- การต่อยอดงานวิจัยด้วยการใช้งานวัสดุนาโนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก (Electrochromic Devices) และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) อีกด้วย



## บทที่ 2

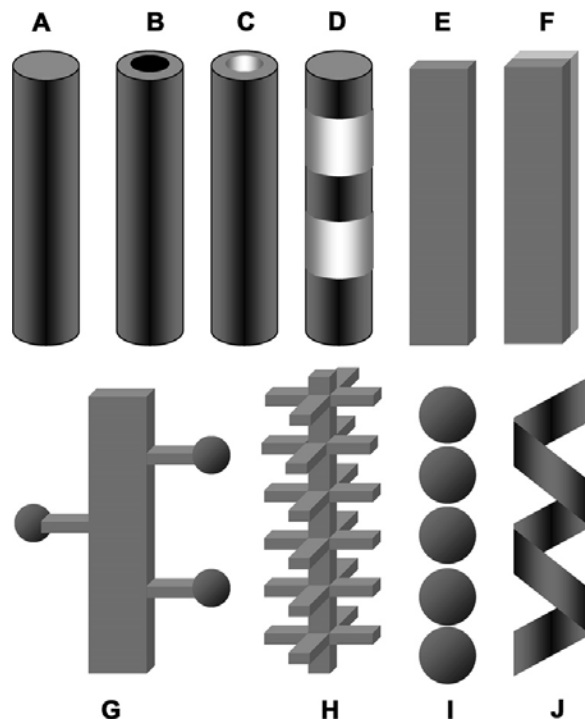
### การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุนาโนของโลหะออกไซด์ที่เติบโตในมิติเดียว (One-Dimensional Nanostructured Metal Oxides)

วัสดุนาโนของโลหะออกไซด์ได้รับความสนใจอย่างมากในฐานะวัสดุชนิดใหม่ในการใช้งานด้านพลังงานทดแทนและสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างของวัสดุเหล่านี้คือ วัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโน หรือวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียว เพราะวัสดุระดับนาโนเหล่านี้มีสิ่งที่ต่างจากวัสดุโดยทั่วไป (Xia et al., 2006) กล่าวคือทั้งสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของวัสดุจะเปลี่ยนไปเมื่อขนาดของวัสดุลดลงจนถึงระดับนาโนเมตร สิ่งนี้ทำให้เกิดปัจจัยใหม่ที่ใช้ในการบอกคุณสมบัติหนึ่งของวัสดุนั้นคือขนาดของอนุภาค

งานวิจัยในปัจจุบันระบุว่าวัสดุระดับนาโนจะทำให้มีสมบัติที่ไม่เหมือนกับวัสดุชนิดเดียวกันแต่มีขนาดใหญ่ สมบัติเหล่านั้นประกอบด้วย พื้นที่ผิวที่สูงขึ้น สมบัติทางควอนตัมที่เปลี่ยนไป รูพรุนที่เป็นระเบียบ การดูดกลืนที่สูงขึ้น หรือความสามารถในการตอบสนองต่างๆ ที่ดีขึ้น เป็นต้น (Corma et al., 2004; Law et al., 2005).

วัสดุระดับนาโนที่เติบโตในมิติเดียวหรือกึ่งมิติเดียว (เติบโตเกือบเป็น ทิศทางเดียวกัน) ได้รับความสนใจอย่างมากด้วยสมบัติและการนำไปใช้ดังกล่าวข้างต้น มีการเรียกชื่อวัสดุกลุ่มดังกล่าวอยู่หลายคำ เช่น แท่งนาโน เส้นใยนาโน ท่อนาโน สายนาโน หรือริบบิ้นนาโน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปร่างของวัสดุ นักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษาถึงกระบวนการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโนที่เติบโตใน 1 มิติหลากหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการสังเคราะห์จากการระเหยของสาร กระบวนการทางสารละลาย กระบวนการที่ใช้สารลดแรงตึงผิวช่วย กระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต หรือกระบวนการเฉพาะอื่นๆ ทำให้เราสามารถขึ้นรูปวัสดุนาโนทั้งแบบชนิดเดียวกัน หรือแบบผสมกันจากสารหลายชนิดได้ ลักษณะของโครงสร้างวัสดุออกไซด์ของโลหะที่เติบโตในมิติเดียวที่มีการรายงานในวารสารต่างๆ มีตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.1



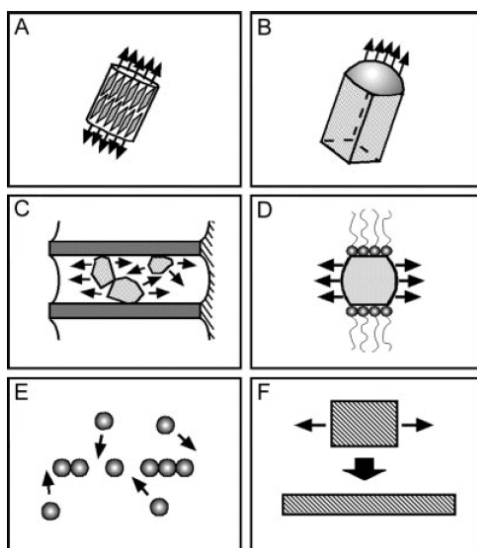
**รูปที่ 2.1** ลักษณะของโครงสร้างวัสดุออกไซด์ของโลหะที่เติบโตในมิติเดียว (A) แท่งนาโน (B) โครงสร้างที่มีชั้นตรงกลาง (core-shell) ที่ด้านในเป็นโลหะ วัสดุกึ่งตัวนำ หรืออาจเป็นออกไซด์ของโลหะตัวอื่น (C) ท่อนาโนหรือหลอดนาโน (D) โครงสร้างแบบผสม (E) สายนาโนหรือริบบิ้นนาโน (F) เทปนาโน (G) วัสดุกึ่งก้าน (เดนไดรต์) (H) วัสดุนาโนแตกแขนงเป็นชั้น (I) การรวมกลุ่มของทรงกลมนาโน (J) สปริงนาโน (Kolmakov and Moskovits, 2004)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุนาโน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง วัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวนั้นชี้ให้เห็นว่าสมบัติทางไฟฟ้าและการนำความร้อน และสมบัติเชิงกลของวัสดุต่างๆ นั้นส่งผลโดยตรงมาจากขนาดที่เล็กและมิติของวัสดุ (บางครั้งเรียกว่า quantum confinement) ขนาดที่เล็กและมิติของวัสดุยังส่งผลโดยตรงกับการใช้เป็นส่วนต่อขยายหรือหน่วยทำงานในการขึ้นรูปอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อุปกรณ์เชิงแสง เซลล์ไฟฟ้าเคมี รวมทั้งอุปกรณ์ไฟฟ้าแม่เหล็กในระดับนาโนอีกด้วย (Hernández-Vélez, 2006).

Xia และคณะ (2003) ได้จำแนกการสังเคราะห์วัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวได้เป็น 4 กลุ่มในบทความปริทัศน์ฉบับหนึ่ง โดยแบ่งเป็น กลุ่มที่ 1 การเติบโตเป็นวัสดุนาโนแบบมีทิศทางที่ควบคุมด้วยการเติบโตของโครงสร้างผลึกในของแข็ง กลุ่มที่ 2 การเติบโตเป็นวัสดุนาโนแบบมีทิศทางที่ควบคุมด้วยวัสดุแม่แบบชนิดอื่น กลุ่มที่ 3 การเติบโตเป็นวัสดุนาโนแบบมีทิศทางที่ควบคุมด้วยภาวะอิมิตัวยิ่งยวดหรือมีสารกำหนด และกลุ่มสุดท้าย กระบวนการอื่นๆ ที่มีศักยภาพในการควบคุมลักษณะการเติบโตในมิติเดียว

ในการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนชนิดหนึ่งนั้น สิ่งที่สำคัญที่สุดสิ่งหนึ่งต้องคำนึงถึงคือการควบคุมการเติบโตในมิติที่ต้องการ การควบคุมลักษณะหรือรูปร่างที่ต้องการ และการควบคุมให้วัสดุทุกชิ้นมีขนาดเท่ากัน ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการนำกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีหลายกระบวนการมาสังเคราะห์วัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวแบบล่างขึ้นบน (ขนาดเล็กกว่านาโนไปยังวัสดุระดับนาโน หรือ bottom-up) ที่สามารถควบคุมการสังเคราะห์ได้ในหลายระดับ

รูปที่ 2.2 แสดงหลายแนวทางในการสังเคราะห์วัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียว ประกอบด้วย (i) หลายกระบวนการทางเคมีที่ ควบคุมของวัสดุนาโนด้วยการเติบโตของโครงสร้างผลึกในของแข็ง (รูปที่ 2.2A) (ii) การทำให้เกิดผิวรอยต่อระหว่างของเหลวกับของแข็งเพื่อลดความสมมาตรของ วัสดุเริ่มต้น จนเกิดการเติบโตในมิติเดียว (รูปที่ 2.2B) (iii) การใช้ต้นแบบหลายชนิดที่มีโครงสร้างเติบโตในมิติเดียว เพื่อเป็นแบบให้สร้างวัสดุให้มีรูปร่างตามต้นแบบนั้น (รูปที่ 2.2C) (iv) การใช้การอิมมัลชันยวดยในการ ควบคุมการเติบโตของวัสดุในมิติเดียว (v) การใช้ สารควบคุม(capping reagent) ในการป้องกันไม่ให้เกิดการเติบโตในบางทิศทางจึงเกิดเป็นวัสดุที่เติบโตในมิติเดียว (รูปที่ 2.2D) (vi) การรวมกันเป็น ทิศทางเดียวของวัสดุไร้มิติ (อนุภาคขนาดเล็ก) (รูปที่ 2.2E) และ (vii) การลดขนาดของวัสดุนาโนเหลือ มิติเดียว (รูปที่ 2.2F).



**รูปที่ 2.2** ลักษณะการเกิดและเติบโต 6 แบบของวัสดุที่เติบโตในมิติเดียว: (A) การเติบโตที่ควบคุม ด้วยการเติบโตของโครงสร้างผลึกในของแข็ง (B) การเติบโตในพื้นที่จำกัดของหยดของเหลวใน กระบวนการเติบโตตามลำดับไอ-ของเหลว-ของแข็ง (C) การเติบโตอย่างมีทิศทางตามทิศทางของ แม่แบบ (D) การเติบโตที่มีการควบคุมทิศทางด้วยสารควบคุม (ป้องกันไม่ให้เกิดบางทิศทาง) (E) การ รวมกันเป็นทิศทางเดียวของวัสดุไร้มิติ (อนุภาคขนาดเล็ก) และ (F) การลดขนาดของวัสดุนาโนเหลือ มิติเดียว (Xia *et al.*, 2003)

ลักษณะเด่นของวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวคือความยาวกว่าปกติ ความยืดหยุ่น และ ความสามารถในการปรับรูปร่างได้หลายแบบตามที่ต้องการ และตามที่กล่าวข้างต้น ผลทาง ควอนตัมทำให้สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเปลี่ยนไป (Hu *et al.*, 1999) ความแข็งแรงเชิงกล ของวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวนั้นนอกจากจะดีขึ้นเพราะ ขนาดวัสดุที่เล็กลงแล้วยังเกิดจากการ กระจายแรงไปยังจุดต่างๆ ได้มากขึ้นอีกด้วย การรวมแสงที่อุณหภูมิต่ำ แดบพลังงานที่เปลี่ยนไป และ ความสามารถในการเลือกช่วงคลื่นในการกระตุ้นสมบัติเชิงแสงทำให้อวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติมี ความสามารถเฉพาะในการใช้เป็นส่วนหนึ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง ทำให้มีการนำวัสดุนาโนที่ เติบโตในมิติเดียวของวัสดุทั้งตัวนำและโลหะไปใช้งานในเซลล์แสงอาทิตย์และเทอร์โมอิเล็กทริกอย่าง แพร่หลาย

ได้มีการหาข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ZnO และ  $\text{TiO}_2$ ) ที่เติบโตในมิติเดียว ซึ่งผลิตขึ้นด้วยวิธีการต่างๆ ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.1 จากการศึกษาพบว่าในหลายงานวิจัยเป็นการสร้างลวดนาโนของโลหะออกไซด์ที่ไม่เรียงตัวเป็นระเบียบตั้งฉากกับระนาบของวัสดุรองรับ งานวิจัยนี้จึงพัฒนาแท่งนาโนของ ZnO ที่โตในทิศทางเดียวและเกิดเป็นระเบียบตั้งฉากกับวัสดุรองรับ และสามารถนำไปเป็นต้นแบบในการสังเคราะห์ท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ต่อไปได้

**ตารางที่ 2.1** การสังเคราะห์ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ZnO และ  $\text{TiO}_2$ ) ที่เติบโตใน 1 มิติ

Material	1D Nanostructure	Synthesis Method	Reference
$\text{TiO}_2$	Nanotubes	Template based	(Hoyer <i>et al.</i> , 1996)
		Hydrothermal	(Kasuga <i>et al.</i> , 1999)
		Electrochemical	(Weng <i>et al.</i> , 2006)
	Nanowires	Template based	(Yi <i>et al.</i> , 2002)
		Hydrothermal	(Kasuga <i>et al.</i> , 1999)
	Nanorods, Nanofibers	Hydrothermal	(Zhang <i>et al.</i> , 2005)
ZnO	Nanotubes	Thermal evaporation	(Xing <i>et al.</i> , 2004)
		Template-assisted sol-gel	(Wu <i>et al.</i> , 2005)
	Nanowires	Thermal deposition	(Yuhas <i>et al.</i> , 2006)
		Hydrothermal	(Sun <i>et al.</i> , 2005)
	Nanorods	Exothermic reaction	(Kahn <i>et al.</i> , 2005)
		Thermal deposition	(Vayssiere <i>et al.</i> , 2001)

ได้มีบททวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับการนำลวดโลหะออกไซด์ไปใช้ในงานต่างๆ โดยเฉพาะในเซลล์แสงอาทิตย์ดังตารางที่ 2.2 จะเห็นว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่รายงานยังมีประสิทธิภาพไม่สูงนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้หวังที่จะพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีกว่าค่าที่มีรายงาน

**ตารางที่ 2.2** การนำลวดโลหะออกไซด์ของ  $\text{TiO}_2$  ไปใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSC) และชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)

Application	Semiconductor	Modified Treatment	PCE (%)	Reference
DSSC	$\text{TiO}_2$ nanotubes	Unmodified	0.578	(Kang <i>et al.</i> , 2007)
		ZnO coating	0.704	(Kang <i>et al.</i> , 2007)
		$\text{H}_2\text{O}_2$ treatment	0.640	(Kang <i>et al.</i> , 2007)
		ZnO coating and $\text{H}_2\text{O}_2$ treatment	0.906	(Kang <i>et al.</i> , 2007)
Hybrid solar cell	$\text{TiO}_2$ nanotubes	Unmodified	0.02	(Rattanaavoravipa, <i>et al.</i> , 2008)
		N719 dye	0.656	(Rattanaavoravipa, <i>et al.</i> 2008)
		Unmodified	0.0603	(Wang, <i>et al.</i> , 2008)
		N719 dye	0.0805	(Wang, <i>et al.</i> , 2008)
	$\text{TiO}_2$ nanorods	Unmodified	0.096	(Liu <i>et al.</i> , 2008)
		Thiophenol	0.157	(Liu <i>et al.</i> , 2008)
		Unmodified	0.47	(Wu <i>et al.</i> , 2009)
		Polymethylmethacrylate (1.6 %wt)	0.65	(Wu <i>et al.</i> , 2009)

## 2.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการ Liquid Phase Deposition

การสังเคราะห์แท่งนาโนหรือท่อนาโนของโลหะออกไซด์ ที่มีรายงานส่วนใหญ่ใช้กระบวนการ liquid phase deposition (Lee *et al.*, 2005) แต่แม่แบบส่วนใหญ่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ดังกล่าวใช้กระบวนการขึ้นรูปแม่แบบขึ้นต้นจากกระบวนการทำให้เกิดการยึดเกาะด้วยไฟฟ้า ซึ่งไม่ใช่กระบวนการทางสารละลาย จึงทำให้การสังเคราะห์บนพื้นที่ขนาดใหญ่เป็นไปได้ยาก งานวิจัยนี้จึงมุ่งสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO และ ท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ให้มีการเรียงตัวในทิศทางเดียวด้วยกระบวนการทางสารละลาย (กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และกระบวนการ Liquid Phase Deposition ตามลำดับ) โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นต้นแบบในการสังเคราะห์ท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ซึ่งมีการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสร้างท่อนาโนที่ยาวและหนาแน่น ซึ่งต่างจากที่มีการรายงานไว้ในงานวิจัยอื่น

## 2.3 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างจากวัสดุนาโนเติบโตในมิติเดียว

โครงสร้างวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวของโลหะออกไซด์และวัสดุกึ่งตัวนำกำลังเป็นที่สนใจในหลายการนำไปใช้ หนึ่งในงานที่ได้รับการศึกษาอย่างมากคือการใช้งานในเซลล์แสงอาทิตย์ รวมถึงเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงด้วย

เส้นใยนาโนจากกระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสลับเป็นทางเลือกหนึ่งในการขึ้นรูปวัสดุให้เป็นวัสดุนาโนที่เติบโตในทิศทางเดียว และมีการนำเส้นใยดังกล่าวมาใช้ในหลายงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง Fujihara และคณะ (2007) รายงานการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงด้วยชั้นของอนุภาคนาโนและชั้นของแท่งนาโน (จากการแตกออกของเส้นใยนาโนที่ขึ้นรูปด้วยการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสลับ) แต่แท่งนาโนที่เกิดจากการแตกของเส้นใยนั้นสูญเสียสมบัติความต่อเนื่องของเส้นใย ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าในวัสดุ ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่กล่าวถึงนี้มีค่า 5.8% นอกจากนั้นการประกอบชิ้นต่างๆ ในเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีชั้นอนุภาคนาโนและแท่งนาโนนั้นยังมีหลายขั้นตอนอีกด้วย ผู้วิจัยในโครงการวิจัยนี้เองยังเคยรายงานเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจาก เส้นใยนาโนจากการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสลับ โดยเซลล์มีประสิทธิภาพสูงถึง 8% แต่เซลล์ที่ว่าก็ยังคงต้องมีการผสมอนุภาคนาโนเข้าไปในชั้นของเซลล์ด้วย ไม่ใช่แค่เส้นใยนาโนเท่านั้น (Chuangchote *et al.*, 2008)

ยังมีการรายงานผลการวิจัยหลายงานเกี่ยวกับการใช้งานแท่งนาโนของ ZnO และท่อนาโนของ TiO<sub>2</sub> ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแทนการใช้วัสดุอนุภาคนาโนกึ่งตัวนำไฟฟ้า ในเซลล์ทั่วไป (Gong *et al.*, 2001; Mor *et al.*, 2005; Cai *et al.*, 2005) อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาวัสดุให้ที่มีแถบชั้นพลังงานงานเหมาะสม ความเป็นผลึกสูง ขนาดผลึกเล็ก การนำไฟฟ้าดี และพื้นที่ผิวสูง ซึ่งจะส่งผลที่แตกต่างจากที่ผลการศึกษาที่มีก่อนหน้านี้ นอกจากนั้นการเพิ่มพื้นที่ผิวจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลก็ถือเป็นความคิดริเริ่มของงานวิจัยนี้

## 2.4 งานวิจัยเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงในประเทศไทย

การวิจัยเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนั้นไม่ถือว่าเป็นงานวิจัยที่ใหม่นักสำหรับประเทศไทย กลุ่มวิจัยบางกลุ่มในหลายสถาบัน เช่น ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง มหาวิทยาลัยมหิดล มหาวิทยาลัยเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เป็นต้น ได้ศึกษาเรื่องดังกล่าวมานับกว่า 10 ปี งานวิจัยที่มุ่งเน้นศึกษากันนั้นกระจัดกระจายอยู่ในหลายด้าน เช่น การค้นหาสีย้อมไวแสงจากธรรมชาติ การพัฒนาสีย้อมอินทรีย์และอนินทรีย์ การพัฒนากระจกนำไฟฟ้าโปร่งใส การพัฒนาขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง การพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีสภาวะเป็นเจล การผนึกเซลล์ไม่ให้สารอิเล็กโทรไลต์รั่วออกนอกเซลล์ และการทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธีการต่างๆ (เช่น การทดสอบ Impedance เป็นต้น) การศึกษาที่ไม่ไปในทิศทางเดียวกันนี้ไม่ใช่ปัญหาของประเทศไทย ตรงกันข้ามการศึกษาคนละส่วนยังช่วยสนับสนุนให้เกิดสหวิทยาการในการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนั่นเอง เครือข่ายวิจัย งานวิจัยร่วม และการนำเสนอความก้าวหน้าของงานในแต่ละส่วนได้เกิดมากขึ้นในช่วงเวลาที่ผ่านมา

สำหรับขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ทำจากวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวนั้น Sawatsuk *et al.* (2009) (NANOTEC-NECTEC) ได้รายงานการสร้างขั้วไฟฟ้าจากท่อนาโนอาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWCNTs) ร่วมกับอนุภาคนาโนของ TiO<sub>2</sub> และสามารถพัฒนาเซลล์

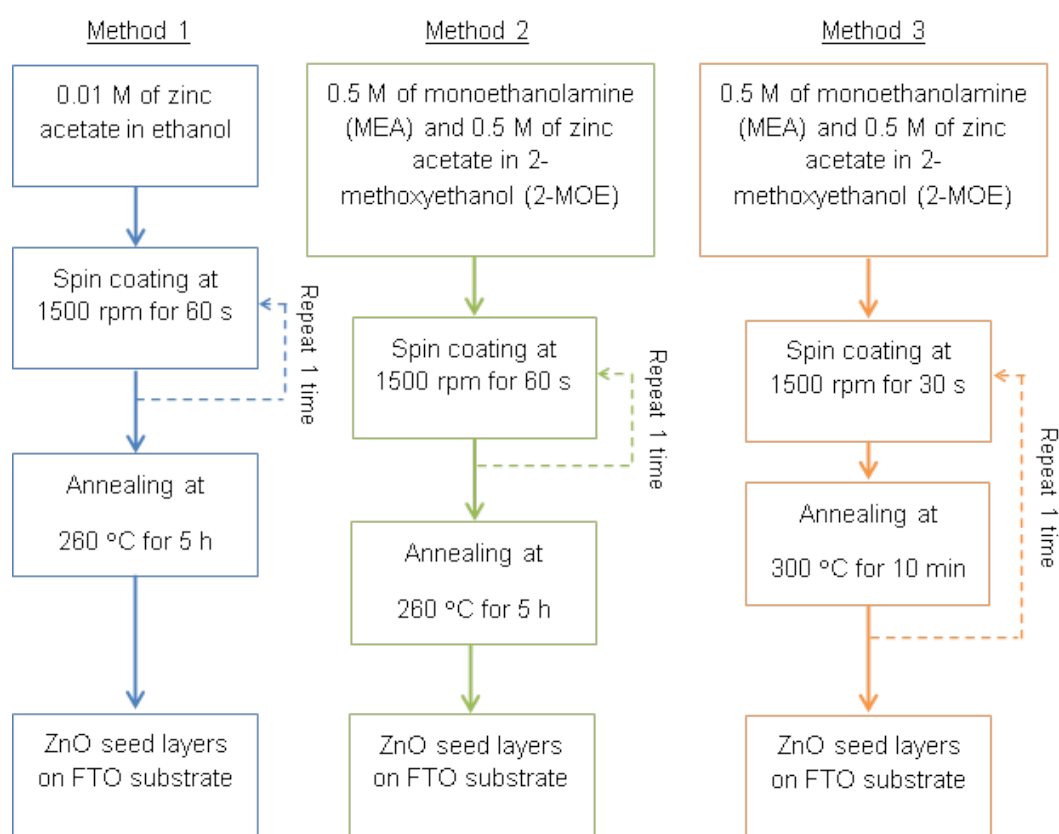
แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพได้ คณะวิจัยจากหน่วยงานของไทย (มหาวิทยาลัยมหิดล) ร่วมกับมหาวิทยาลัยต่างชาติ (สหรัฐอเมริกา) สามารถเตรียมลวดนาโนและอนุภาคนาโนของ ZnO ทำให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพ >4% (Yodyingyong *et al.*, 2010) จะเห็นได้ว่าเพื่อให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพดี การผสมอนุภาคนาโนเข้าไปในเซลล์ยังเป็นเรื่องที่สำคัญ ซึ่งก็จะเกิดปัญหาวนไปเหมือนกับการใช้อุณหภูมิในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแบบเดิม ข้อดีของวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติเดียวยังไม่ได้นำมาแสดงให้เห็นอย่างเด่นชัด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะนำเสนอการศึกษาในมุมมองดังกล่าว นั่นคือการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้เพียงวัสดุนาโนที่เติบโตในมิติให้มีประสิทธิภาพดีและการต่อยอดไปใช้งานในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องอื่นๆ นั่นเอง

### บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 การสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO

สามารถใช้กระบวนการ hydrothermal ในการสังเคราะห์แท่งนาโนจาก ZnO ได้ โดยเริ่มจากการสร้างอนุภาคขนาดเล็กของ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า (FTO หรือ ITO) ด้วยกระบวนการ spin coating จากสารละลาย zinc acetate ความเข้มข้น 0.01 M ในเอทานอล เพื่อเป็นอนุภาคเริ่มต้น (seed) ของ ZnO จากนั้นนำกระจกที่มีอนุภาคดังกล่าวจุ่มลงในสารละลายที่มีสารตั้งต้นของ ZnO ผสมอยู่ (0.04 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ผสมกับ 0.8 M NaOH) และใช้ความร้อนที่ประมาณ 110 °C นาน 20 นาทีช่วยให้เกิดการเติบโตของผลึก ZnO จนเกิดเป็นแท่งนาโนของ ZnO ที่เติบโตตั้งฉากกับระนาบของกระจก

รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์แท่งนาโนด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ โดยการเปลี่ยนสารในการสร้างอนุภาคเริ่มต้นจาก zinc acetate ในเอทานอล (วิธีการที่ 1) เป็น monoethanolamine ผสมกับ zinc acetate ใน 2-methoxyethanol (วิธีการที่ 2) และการปรับการอบอ่อน (annealing) จาก 260 °C 5 ชั่วโมง เป็น 300 °C 10 นาที (วิธีการที่ 3)



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์แท่งนาโนด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน 3 วิธีการ

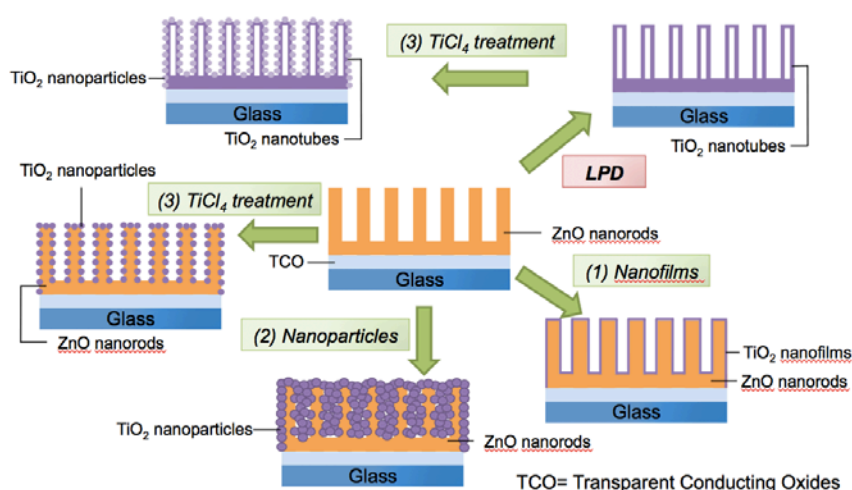


### 3.2 การสังเคราะห์แท่งนาโนของ $\text{TiO}_2$ โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นต้นแบบ

หลังจากที่เตรียมแท่งนาโนของ ZnO ที่ใช้เป็นต้นแบบเรียบร้อยแล้ว จากนั้นจะเป็นการเตรียม  $\text{TiO}_2$  บนแท่งนาโนของ ZnO โดยผสมสารละลาย Ammonium hexafluorotitanate  $((\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6)$  ความเข้มข้น 0.5 M และสารละลาย boric acid  $(\text{H}_3\text{BO}_3)$  ที่ความเข้มข้น 0.15 M นำแท่งนาโนของ ZnO ต้นแบบจุ่มลงไปในการผสมที่เตรียมไว้ ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยวางสับสเตรทให้ตั้งฉากกับด้านล่างของขวด จากนั้นล้างแท่งนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ด้วยน้ำกลั่นเพื่อขจัดสารตกค้าง

### 3.3 การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ทั้งแท่งนาโนของ ZnO และแท่งนาโนของ $\text{TiO}_2$ )

แท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการ hydrothermal โดยในตอนแรกจะมีการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่แท่งนาโนของ ZnO ด้วย  $\text{TiO}_2$  โดยใช้วิธี liquid phase deposition ซึ่งได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น นอกจากนี้ยังมีวิธีการในการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ ด้วยวิธีอื่น เช่น การใช้ฟิล์มนาโนของ  $\text{TiO}_2$  และการเติมอนุภาคของ  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีเคลือบ โดยขั้นตอนและวิธีในการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์แสดงดังรูป 3.2



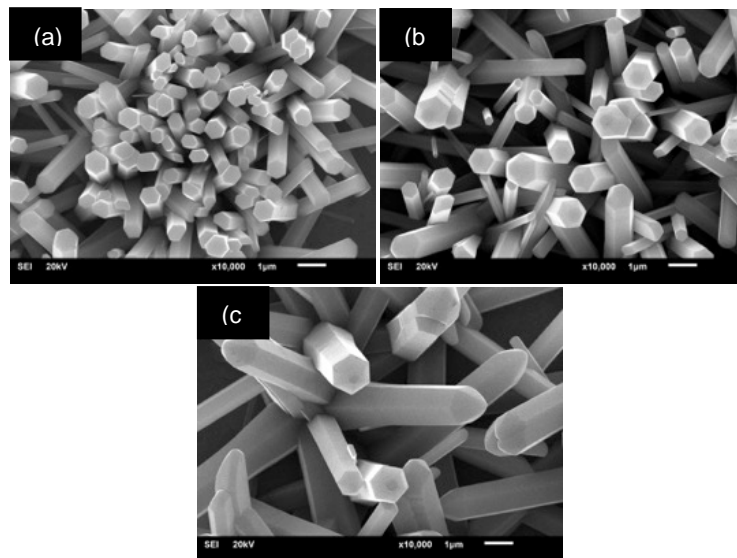
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนในการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

### 4.1 แท่งนาโนของ ZnO

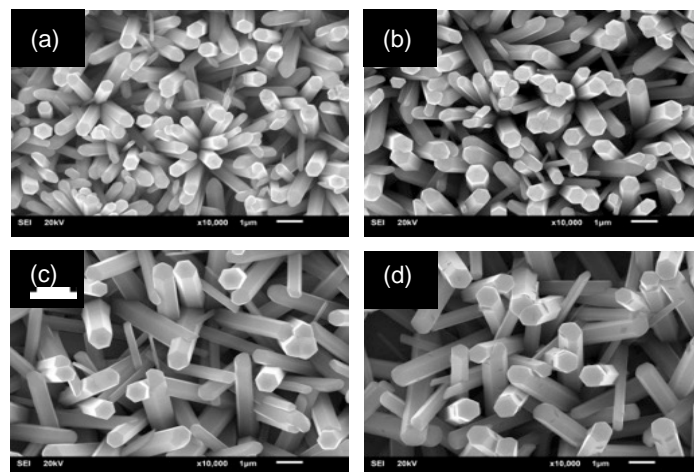
#### 4.1.1 การสังเคราะห์และคุณสมบัติแท่งนาโนของ ZnO

จากวิธีการทดลองจะเห็นได้ว่ามีขั้นตอนต่างๆ ในการสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO เพื่อให้เกิดการเติบโตตั้งฉากกับระนาบของกระจก ซึ่งหากมีการเปลี่ยนแปลงสภาพในขั้นตอนต่างๆ นี้ ก็จะส่งผลกับแท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้ เช่น การเปลี่ยนชั้นของอนุภาคเริ่มต้นให้มีจำนวนชั้นของอนุภาคนี้อย่างต่างกันจะส่งผลให้ได้ขนาดของแท่งนาโนของ ZnO ที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งพบว่าเมื่อจำนวนชั้นของอนุภาคเริ่มต้นมากขึ้น จะทำให้แท่งของ ZnO มีขนาดใหญ่ขึ้นจากประมาณ 200 nm เป็น 1  $\mu\text{m}$  ได้ ทั้งนี้เพราะเมื่อชั้นของอนุภาคเริ่มต้นมากขึ้น ขนาดของอนุภาคเริ่มต้นก็จะมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้เมื่อนำอนุภาคนั้นไปทำให้ผลึกโตต่อในสารละลายก็จะเกิดผลึกของแท่งที่ใหญ่กว่า



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นที่มีความหนาต่างกัน (a) 1 (b) 2 และ (c) 3 ชั้น.

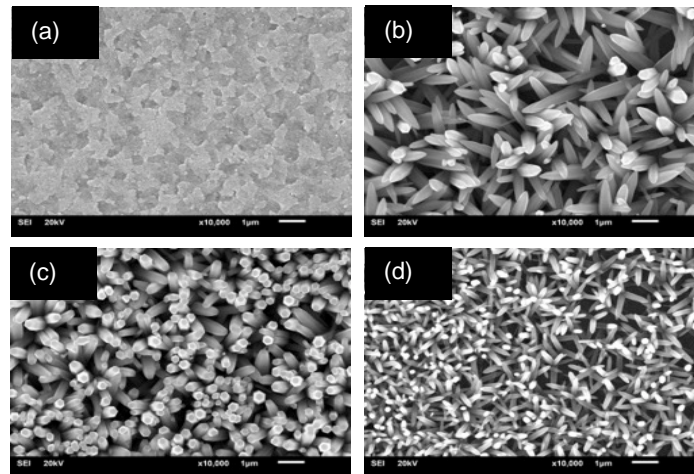
การทดลองเปลี่ยนระยะเวลาในการปลูกแท่งนาโนในสารละลายพบว่าเมื่อเวลาในการปลูกมากขึ้นขนาดของแท่งนาโนจะใหญ่ขึ้นเล็กน้อยดังแสดงในรูปที่ 4.2 การที่ผลึกที่เกิดขึ้นขนาดเปลี่ยนแปลงไปไม่มากนักเป็นเพราะทั้งหมดเริ่มมาจากอนุภาคเริ่มต้นที่มีขนาดเท่ากัน แต่เมื่อระยะเวลามากขึ้นก็จะทำให้มีการเติบโตแข่งขันกันจนบางแท่งถูกบดบังไปจึงทำให้แท่งอื่นๆ ขยายขนาดลงบนพื้นที่เดิมได้บ้างเล็กน้อย ขนาดของผลึกโดยรวมจึงใหญ่ขึ้นเล็กน้อยนั่นเอง



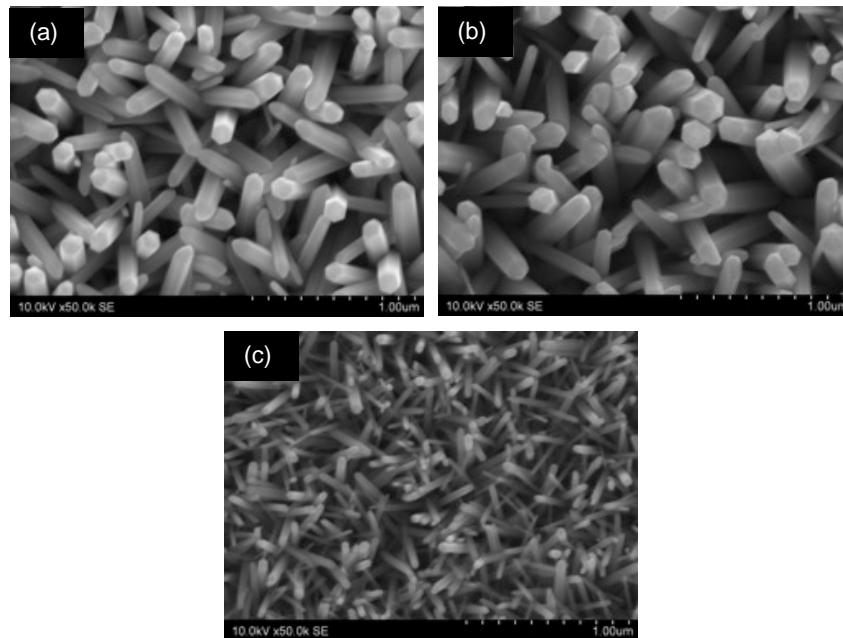
**รูปที่ 4.2** ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal ที่เวลาต่างกัน (a) 10 (b) 20 (c) 30 และ (d) 40 นาที

อีกอย่างที่ได้สังเกตเห็นจากการเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์ก็คือความยาวของแท่งนาโน จากการทดลองพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 40 นาที จะทำให้ความยาวของแท่งนาโนมากขึ้นจาก  $2\ \mu\text{m}$  เป็น  $10\ \mu\text{m}$  ได้ ทั้งนี้ก็เพราะการเติบโตของผลึกที่มากขึ้นนั่นเอง

อุณหภูมิก็มีผลกับการเติบโตของผลึกของแท่งนาโน รูปที่ 3 แสดงภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal ที่อุณหภูมิต่างกัน ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิห้อง ( $25\ ^\circ\text{C}$ ) การเติบโตของวัสดุที่ได้หลังการปลูกไม่มีลักษณะของผลึกหรือแท่งของ ZnO เพราะการเกิดผลึกบนอนุภาคเริ่มต้นนั้นต้องการความร้อนระดับหนึ่ง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการปลูกเป็น  $90\ ^\circ\text{C}$  พบว่ามีผลึกแท่งนาโนของ ZnO เติบโตขึ้น น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมินี้ปลายยอดของแท่งเป็นรูปแหลม ซึ่งต่างจากการทดลองก่อนหน้านี้ ทั้งนี้ น่าจะเป็นเพราะอุณหภูมิไม่สูง การจัดเรียงตัวของผลึกจึงมีเวลาเรียงตัวในลักษณะที่ไม่ราบกับระนาบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งที่พบประมาณ  $200\ \text{nm}$  และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น  $120$  และ  $130\ ^\circ\text{C}$  จะพบว่าปลายแท่งจะราบและเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งมีขนาดเล็กลง แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้อุณหภูมิในการควบคุมขนาดของแท่งนาโนได้

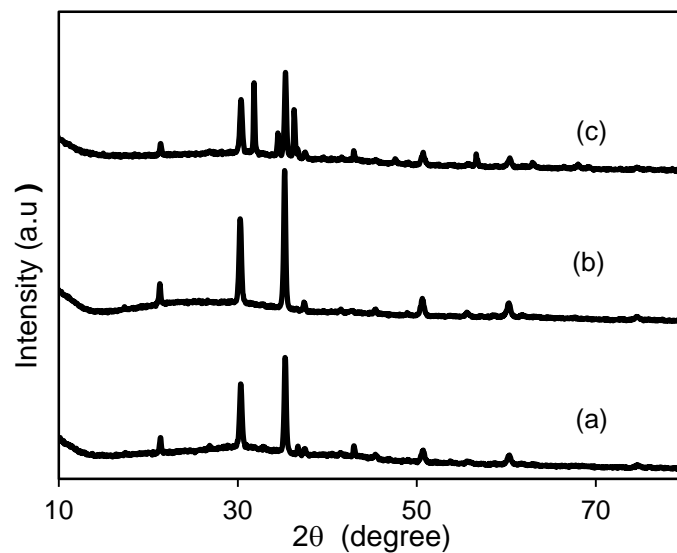


**รูปที่ 4.3** ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal ที่อุณหภูมิต่างกัน (a) 25 (b) 90 (c) 120 and (d) 130 °C เพื่อการทดลองควบคุมขนาดของแท่งนาโน การเปลี่ยนสารในการสร้างอนุภาคเริ่มต้นจาก zinc acetate ในเอทานอล (วิธีการที่ 1) เป็น monoethanolamine ผสมกับ zinc acetate ใน 2-methoxyethanol (วิธีการที่ 2) ให้ผลที่ไม่ต่างกัน ขนาดและความหนาแน่นของแท่งนาโนไม่เปลี่ยนมากนัก แต่เมื่อปรับการอบอ่อน (annealing) จาก 260 °C 5 ชั่วโมง เป็น 300 °C 10 นาที (วิธีการที่ 3) ผลปรากฏว่าขนาดของแท่งนาโนลดลงมาก ทั้งที่อุณหภูมิที่ใช้ปลูกเพียง 110 °C แสดงให้เห็นว่า นอกจากอุณหภูมิในช่วงปลูกแท่งนาโนแล้ว อุณหภูมิอบอ่อนอนุภาคเริ่มต้นก็สามารถใช้ในการควบคุมขนาดของแท่งนาโนได้ แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกบนอนุภาคเริ่มต้นในสารละลายด้วยกระบวนการ hydrothermal (a) ที่ได้จากการศึกษาในขั้นตอนก่อนหน้านี้ (วิธีการที่ 1) เปรียบเทียบกับกระบวนการปรับปรุง (b) วิธีการที่ 2 และ (c) วิธีการที่ 3

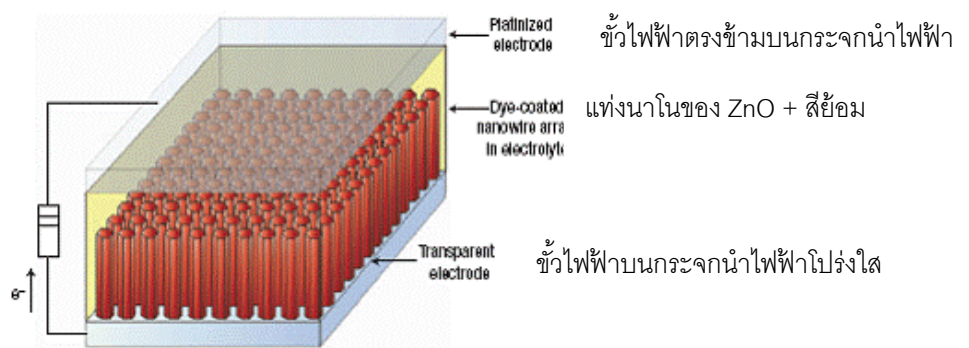
รูปที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบ XRD ของกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง ITO อนุภาคเริ่มต้นของ ZnO บน ITO ที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโน และแท่งนาโนของ ZnO บน ITO ซึ่งจะเห็นว่ากระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง ITO นั้นมี peak แสดงลักษณะสำคัญของ ITO และเมื่อปลูกอนุภาคเริ่มต้นของ ZnO ลงบนกระจก ITO ก็ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของผลึกใดๆ ใน XRD มีแต่ peak เดิมของ ITO ปรากฏอยู่ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคเริ่มต้นของ ZnO นั้นมีอนุภาคเล็กจนไม่สามารถส่งผลกับรังสี X ที่ใช้ในการทดสอบ XRD เมื่อสังเคราะห์แท่งนาโนของ ZnO บน ITO พบว่า peak เกิดมากขึ้นกว่า peak แสดงลักษณะสำคัญของ ITO แสดงให้เห็นผลึกของ ZnO ในแท่งนาโนนั่นเอง



รูปที่ 4.5 ผลการทดสอบ XRD ของ (a) กระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง ITO (b) อนุภาคเริ่มต้นของ ZnO บน ITO ที่ใช้ในการปลูกแท่งนาโน และ (c) แท่งนาโนของ ZnO บน ITO

#### 4.1.2 การนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

รูปที่ 4.6 แสดงโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาครั้งนี้ โดยเซลล์ประกอบด้วยแท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์บนขั้วไฟฟ้าบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง FTO ที่แช่ในสีย้อมไวแสง (N719) มากกว่า 12 ชั่วโมง อิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าตรงข้ามแพลตินัม (Pt) บนกระจกนำไฟฟ้า

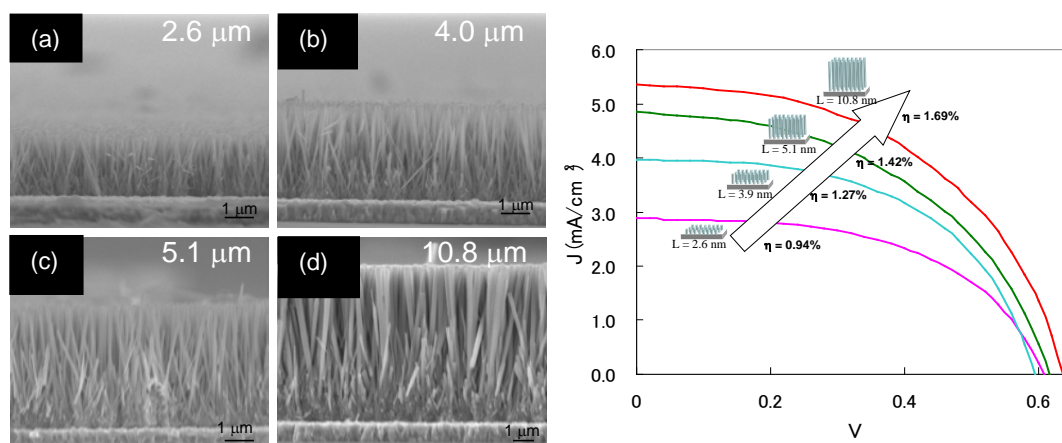


รูปที่ 4.6 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO

การทดลองศึกษาผลของความยาวของแท่งนาโนที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง พบว่าเมื่อความยาวของแท่งนาโนเปลี่ยนจาก  $2.6 \mu\text{m}$  เป็น  $4.0 \mu\text{m}$   $5.1 \mu\text{m}$  และ (d)  $10.8 \mu\text{m}$  จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ ( $\eta$ ) เพิ่มขึ้นจาก 0.84 % เป็น 1.27 % 1.42 % และ 1.69 % ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นจากการที่มีพื้นที่ผิวให้สีย้อมไวแสงได้จับเพิ่มขึ้น



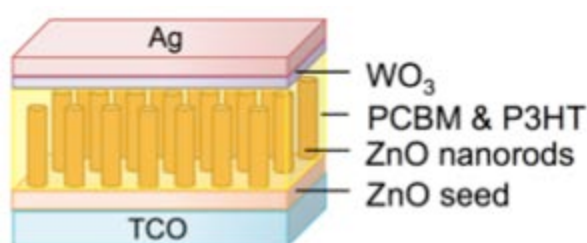
และการส่งผ่านอิเล็กตรอนในแท่งนาโนที่ง่ายขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของแท่งนาโนนั่นเอง ซึ่งแสดงออกจากค่ากระแสลัดวงจร ( $J_{sc}$ ) นั่นเอง



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความยาวต่างกัน (a) 2.6  $\mu\text{m}$  (b) 4.0  $\mu\text{m}$  (c) 5.1  $\mu\text{m}$  และ (d) 10.8  $\mu\text{m}$  และ (e) กราฟความหนาแน่นกระแส-ศักย์ไฟฟ้าแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความยาวต่างกัดังกล่าว

#### 4.1.3 การนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)

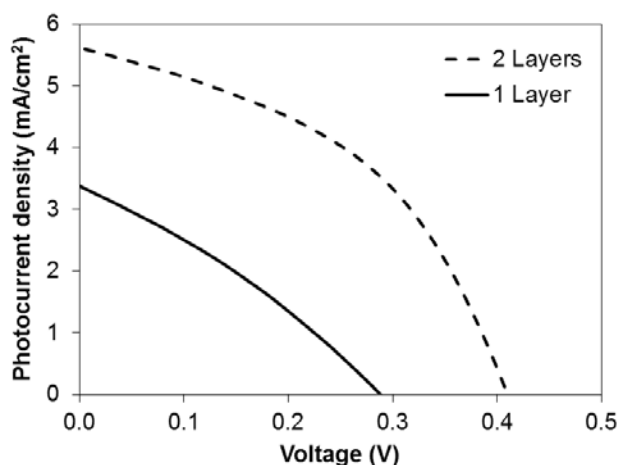
นอกจากเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแล้ว แท่งนาโนของ ZnO ยังสามารถนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells) ได้อีกด้วย เพราะจะทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนในเซลล์ทำได้มากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงทดลองนำแท่งนาโนของ ZnO ไปใช้เป็นส่วนหนึ่งในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมดังโครงสร้างที่แสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO

การทดลองนี้ใช้แท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้นต่างกัน คือ 1 และ 2 ชั้น จากนั้นผสมอนุพันธ์ของฟูลเลอร์รีน (PCBM) และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (P3HT) เพื่อเป็นชั้นทำงานในการแยกอิเล็กตรอนและโฮลในเซลล์แสงอาทิตย์ ส่วนชั้นบนประกอบด้วย  $\text{WO}_3$  และใช้เงินเป็นขั้วไฟฟ้า ผลการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO แสดงได้ดังรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าเซลล์ที่สร้างจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 2 ชั้นนั้นให้ประสิทธิภาพสูงกว่าที่ความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 1 ชั้น ทั้งนี้เพราะแท่งนา

โนที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 2 ชั้นนั้นถึงแม้จะมีขนาดใหญ่กว่าแต่มีความหนาแน่นของแท่งน้อยกว่า (รูปที่ 1) ทำให้ PCBM และ P3HT สามารถผ่านเข้าไปในชั้นแท่งนาโนของ ZnO ได้สะดวกนั่นเอง



**รูปที่ 4.9** กราฟความหนาแน่นกระแส-ศักย์ไฟฟ้าแสดงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้นต่างกัน (1 และ 2 ชั้น)

## 4.2 แท่งนาโนของ $\text{TiO}_2$

### 4.2.1 การสังเคราะห์ ท่อนาโนของ $\text{TiO}_2$ โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นต้นแบบ

รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM จากมุมมองด้านบนของแท่งนาโนของ ZnO ที่เป็นแม่แบบและท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการ liquid phase deposition โดยแท่งนาโนของ ZnO นั้นปลูกจากชั้นของ ZnO เริ่มต้น 2 ชั้น จะเห็นได้ว่าแท่งนาโนที่ได้มีขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 50 nm เท่านั้น หากดูจากรูปที่ 4.10(b) จะเห็นว่าลักษณะพื้นผิวท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  นั้นเปลี่ยนไป ทั้งนี้เพราะในขณะที่เกิดการรวมตัวกันของ  $\text{TiO}_2$  นั้น อนุภาคบางส่วน of แม่แบบ ZnO ก็ละลายไปกับตัวทำละลายจึงทำให้ได้รูปแบบของวัสดุเป็นแบบท่อแทนที่จะเป็นแท่งนั่นเอง ดังนั้นการปรับอัตราการละลายไปของ ZnO มีผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง ความหนาแน่น และความยาวของท่อนาโนได้ เมื่อทำให้ปลายของท่อนาโนแตกออกจะเห็นช่องว่างในโครงสร้างของท่อนาโนได้อย่างชัดเจน คล้ายกับที่รายงานในผลงานวิจัยที่รายงานไว้ (Rattanaavoravipa, *et al.*, 2008) ช่องว่างด้านในท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด ~50 nm ซึ่งเท่ากับขนาดของแท่งนาโนแม่แบบ ขณะที่เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนด้านนอกเท่ากับ ~100 nm ความหนาแน่นของท่อนาโนลดลงเมื่อเทียบกับแม่แบบเพราะการสลายไปของแท่งนาโนของ ZnO บางส่วนจากการละลาย



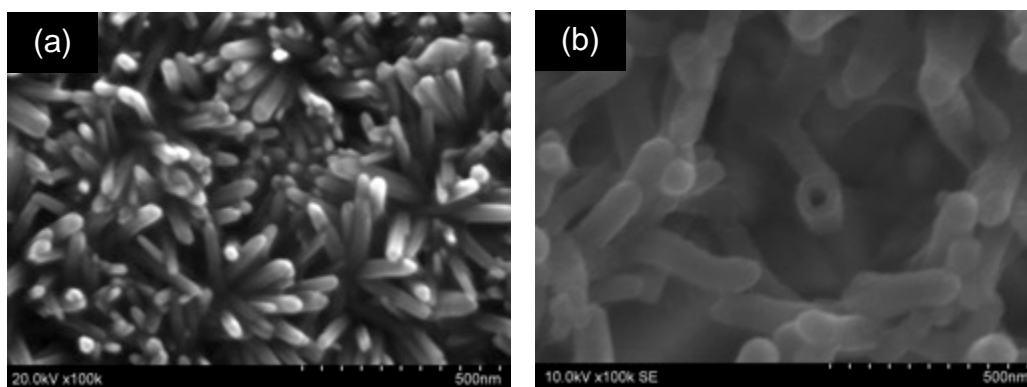


Fig. 4.10 ภาพถ่าย SEM ของ (a) แท่งนาโนของ ZnO ที่ใช้เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ (b) ท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$

#### 4.2.2 การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ (ทั้งแท่งนาโนของ ZnO และท่อนาโนของ $\text{TiO}_2$ )

ในงานวิจัยนี้ใช้แม่แบบแท่งนาโนของ ZnO ที่ปลูกจากชั้นของ ZnO เริ่มต้น 2 ชั้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 20 นาที) ดังผลที่กล่าวแล้วด้านบน ภาพถ่าย SEM แสดงการโตของแท่งนาโนดังแสดงในรูปที่ 4.11 (a) เป็นผลึกพื้นที่หน้าตัดแปดเหลี่ยมแบบ Wurtzite ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนขนาดเล็กเพียงแค่ประมาณ 50 nm ความยาวของแท่งนาโนอยู่ในช่วง 200-250 nm ดังแสดงในรูป 4.11(b)

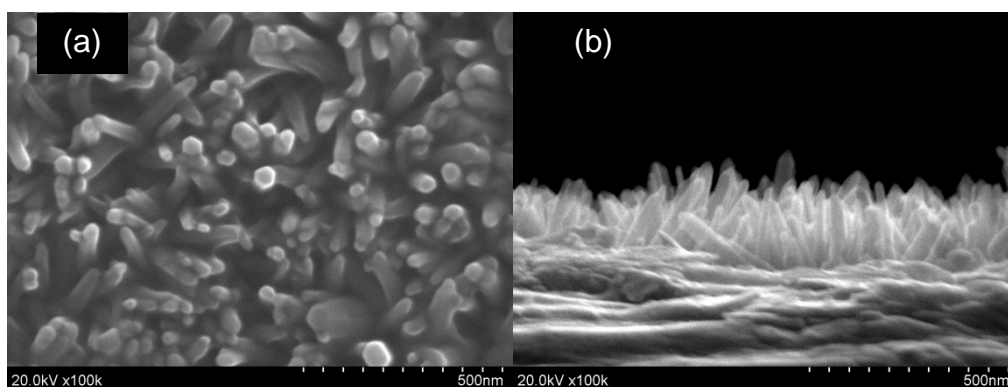
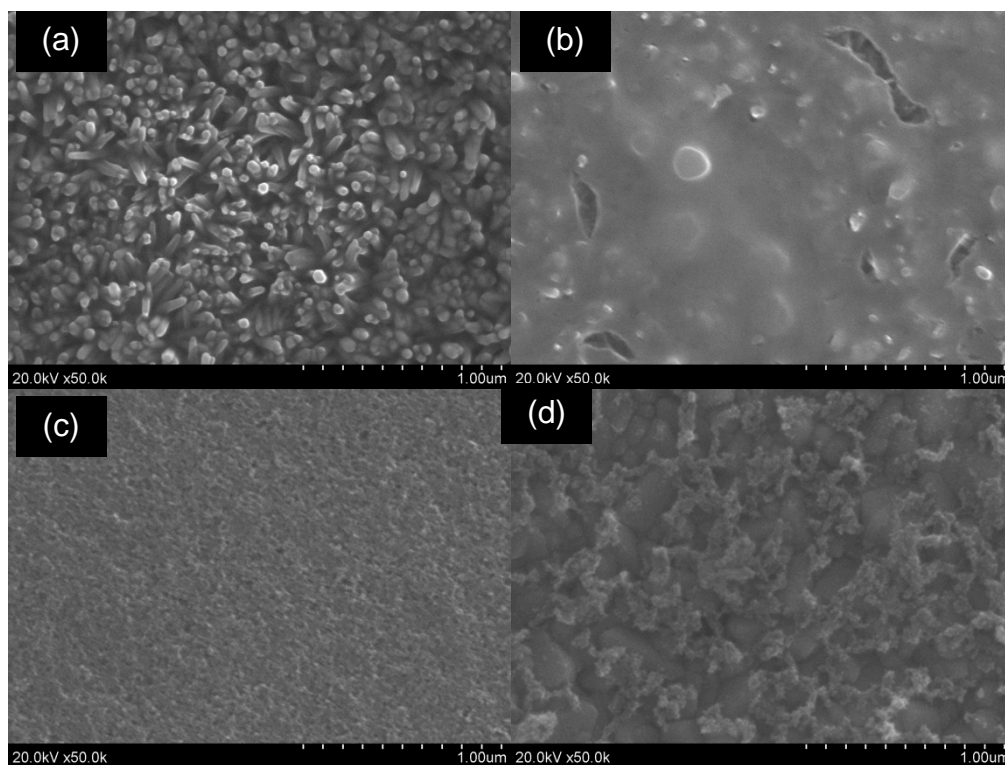


Fig. 4.11 ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพใดๆ ใน (a) มุมมองจากด้านบน และ (b) มุมมองตัดขวาง

การสังเคราะห์ท่อของ  $\text{TiO}_2$  ทำได้โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO เป็นแม่แบบดังกล่าวแล้วในหัวข้อ 4.2.1 จากนั้นปรับสภาพแท่งนาโนของ ZnO กับท่อนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ด้วยกระบวนการปรับสภาพผิวหลายเทคนิค ผลลักษณะพื้นผิวของโลหะออกไซด์หลังจากกระบวนการปรับสภาพต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.12 การปรับสภาพแบบหนึ่งคือการนำสารตั้งต้นของ  $\text{TiO}_2$  มาสร้างเป็นฟิล์มนาโน (ใช้คำย่อว่า NFs) บนแท่งนาโนของ ZnO (ใช้คำย่อว่า NRs) เมื่อดูภาพ SEM ในรูป 4.12(a) and 4.12(b) จะเห็นว่า เมื่อเคลือบชั้นฟิล์ม NFs บน NRs จะเห็นชั้นบางๆ ของฟิล์มบนแท่งนาโนอย่างชัดเจน การปรับสภาพอีกแบบคือการเติมอนุภาคนาโนขนาดเล็กของ  $\text{TiO}_2$  (ใช้คำย่อว่า NPs) ลงบนแท่งนาโนของ

ZnO โดยใช้เทคนิคการปาดฟิล์มบาง (squeegee technique) ซึ่งภาพ SEM (รูปที่ 4.12(c)) แสดงให้เห็นว่า NPs สามารถคลุมพื้นที่ของแท่งนาโนได้ทั้งหมด โดยเห็นพื้นผิวของอนุภาคนาโนชัดเจน นอกจากนี้อนุภาคนาโนยังลงไปในช่วงว่างของแท่งนาโนได้อีกด้วยซึ่งสามารถดูได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)



**Fig. 4.12** ภาพถ่าย SEM ของแท่งนาโนของ ZnO: (a) ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพใดๆ (b) ที่มีการเติมฟิล์มบางนาโนของ  $\text{TiO}_2$  บนผิว ZnO (c) ที่มีอนุภาคนาโนของ  $\text{TiO}_2$  บนผิว ZnO และ (d) ที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วย  $\text{TiCl}_4$

หลังการปรับสภาพจะทำให้เกิดอนุภาคนาโนเกิดตามผิวของแท่งของ ZnO จะเห็นว่าหลังการปรับสภาพผิวของแท่งนาโนมีผิวสากมากขึ้นซึ่งช่วยยืนยันการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ที่ผิวนั่นเอง อย่างไรก็ตามหลังการปรับสภาพจะเห็นว่าลักษณะแท่งนาโนของ ZnO นั้นเปลี่ยนไปเล็กน้อย ไม่ตั้งเรียงในแนวตั้งเช่นเดิม ทั้งนี้เพราะในระหว่างการปรับสภาพแท่งนาโนบางส่วนอาจถูกละลายด้วยสารละลาย  $\text{TiCl}_4$  ที่ใช้ปรับสภาพ เพราะสารละลายดังกล่าวมีสภาวะเป็นกรด อย่างไรก็ตามการใช้สารละลาย  $\text{TiCl}_4$  เป็นวิธีพื้นฐานในการเพิ่มอนุภาคนาโนบนพื้นผิวที่ใช้อย่างแพร่หลายและความเข้มข้นของสารละลายยังต่ำจึงไม่ทำลายลักษณะของแท่งนาโนให้เสียไปทั้งหมด หากเทียบการเติมอนุภาคนาโนลงบนแท่งนาโนในการปรับสภาพแบบนี้จะมีปริมาณอนุภาคนาโนน้อยกว่าการเติมอนุภาคนาโนลงไปตรงๆ (ดังรูปที่ 4.12(c) ที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้) อนุภาคนาโนในการปรับสภาพด้วยสารละลาย  $\text{TiCl}_4$  นี้ไม่เติมเต็มลงในช่องว่างระหว่างแท่งนาโน เพียงแค่ทำให้เกิดอนุภาคบนพื้นผิวเท่านั้น แนวทางที่เป็นไปได้ที่จะช่วยให้แท่งนาโนคงสภาพเดิมหลังเติมอนุภาคนาโนด้วยการปรับสภาพด้วยสารละลาย  $\text{TiCl}_4$  คือการใช้เวลาในการปรับสภาพที่น้อยลงแต่เพียงพอกับการเกิดอนุภาคนาโนนั่นเอง

#### 4.2.3 การประยุกต์ใช้ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น เช่น เซลล์แสงอาทิตย์แบบวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells)

การประยุกต์ใช้ลวดนาโนจากโลหะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงสภาพผิวทั้งหมดในเซลล์แสงอาทิตย์แบบวัสดุผสมทำได้โดยนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปสร้างเป็นชั้นรับอิเล็กตรอนในเซลล์ด้วยโครงสร้าง FTO/metal oxides/PCBM/P3HT/MoO<sub>3</sub>/Ag ดังแสดงในรูปที่ 4.13

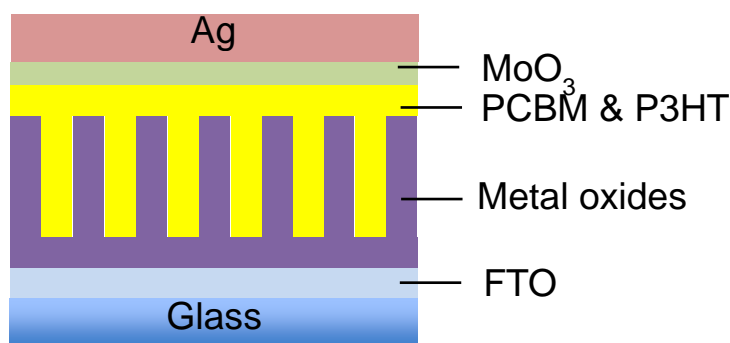


Fig. 4.13 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสานที่มีส่วนผสมของโลหะออกไซด์

รูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ Incident Photon to Current Conversion Efficiency (IPCE) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสานที่ทำจากวัสดุโลหะออกไซด์ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับปรุงสภาพผิว จากรูปพบว่าเซลล์ที่ทำจากแท่งนาโนของ ZnO (NRs) แสดงค่า IPCE ที่น้อยเพียงแค่ 0.01 % ซึ่งค่านี้ไม่ต่างจากค่าของ IPCE ของเซลล์ที่ทำจาก ZnO ที่มีรายงานในงานวิจัยอื่น (Chuangchote et al., 2011) สำหรับเซลล์ที่ทำจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีชั้นอนุภาคของ TiO<sub>2</sub> ปกคลุมด้านบนด้วยการปาด (TiO<sub>2</sub> NFs) พบว่า IPCE ต่ำมาก ซึ่งมาจากไฟฟ้าลัดวงจรของเซลล์ที่ลดลง เพราะผิวขรุขระของอนุภาคนาโนทำให้การส่งผ่านอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับแท่งนาโน และชั้นฟิล์มของอนุภาคนาโนน่าจะมีความหนาที่มากเกินไป

ในกรณีแท่งนาโนของ ZnO ที่ปรับปรุงด้วย TiCl<sub>4</sub> แสดงผล IPCE ของเซลล์ที่สูงกว่าเซลล์ที่สร้างจาก ZnO ที่ไม่ได้ปรับปรุง เพราะอนุภาคเล็กๆ ของ TiO<sub>2</sub> ที่เกิดจากการปรับปรุงด้วย TiCl<sub>4</sub> ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวและเส้นทางการส่งผ่านอิเล็กตรอนในแท่งนาโน กระแสไฟฟ้าลัดวงจรของเซลล์ที่ปรับปรุงจึงสูงกว่าเซลล์ที่ไม่ได้ปรับปรุงด้วย TiCl<sub>4</sub> ถึง 4 เท่า (1.87 และ 0.44 mA/cm<sup>2</sup> ตามลำดับ) แต่อย่างไรก็ดีเซลล์แสงอาทิตย์ที่ปรับปรุงนี้มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นไฟฟ้าที่ไม่สูง

ค่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่ดีที่สุด 0.19% พบในเซลล์แสงอาทิตย์ที่สร้างจากแท่งนาโนของ TiO<sub>2</sub> (NTs) ที่สังเคราะห์จากแม่แบบแท่งนาโนของ ZnO ทั้งนี้เพราะแท่งนาโนนั้นมีพื้นที่ผิวสูงกว่าแท่งนาโนนั่นเอง นอกจากนั้นยังมีการรายงานว่าผลึกอนุภาคของ TiO<sub>2</sub> ยังมีค่าการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ดีกว่า ZnO ด้วย (Rattanaavoravipa et al., 2008) ดังนั้นค่า IPCE ของเซลล์นี้จึงมีค่าสูงที่สุดนั่นเอง อย่างไรก็ตามถึงแม้การปรับปรุงด้วย TiCl<sub>4</sub> จะช่วยให้พื้นที่ผิวของวัสดุที่ถูกปรับปรุงสูงขึ้นแต่ในกรณีแท่งนาโนของ TiO<sub>2</sub> นั้นพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ปรับปรุงด้วย TiCl<sub>4</sub> ไม่สามารถทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้น ทั้งนี้เพราะความเป็นกรดที่สูงไปของสารละลาย TiCl<sub>4</sub> ทำลายลักษณะ

เด่นของท่อนาโนนั่นเอง หรืออาจจะมือนุภาคนาโนบางส่วนไปปิดกั้นโพรงระหว่างท่อนาโนแต่เติมเต็มไม่ทั่วช่องว่างทำให้เวลาพอลิเมอร์ที่เป็นวัสดุให้อิเล็กตรอน (PCBM:P3HT) ไหลเข้าไปในชั้นแท่งนาโนในช่วงการสร้างเซลล์นั้นไม่สามารถเติมให้เต็มช่องว่างนั้น (Park et al., 2012)

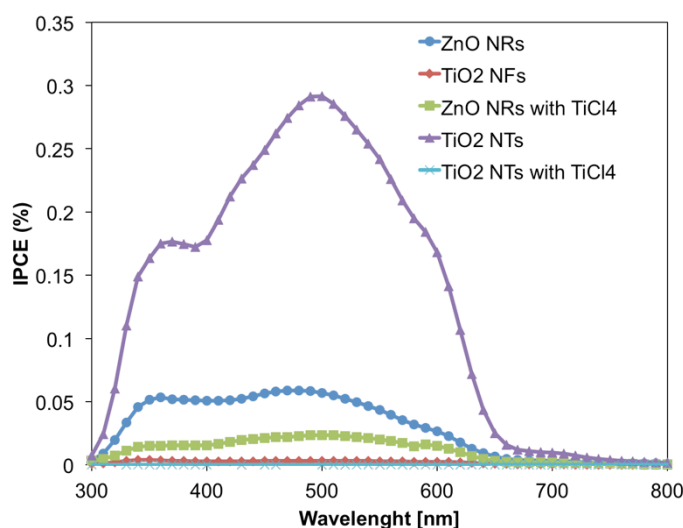


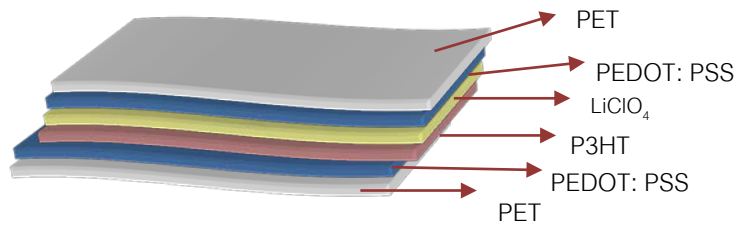
Fig. 4.14 ผลการวิเคราะห์ IPCE ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบผสมผสานที่มีส่วนผสมของโลหะออกไซด์

### 4.3 การต่อยอดวัสดุนาโนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก (Electrochromic ) และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)

#### 4.3.1 อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก (Electrochromic)

อิเล็กทรอนิกส์โครมิกเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้ด้วยการกระตุ้นทางไฟฟ้า เป็นเทคโนโลยีชนิดหนึ่งที่น่าสนใจกับส่วนของหน้าต่างหรือส่วนโปร่งใสของอาคารโดยการปรับการรับแสงธรรมชาติให้เหมาะสมกับสภาพแสงภายในอาคารรวมทั้งลดปริมาณความร้อนจากแสงแดดที่ผ่านเข้ามาภายในอาคาร ซึ่งส่งผลทำให้ผู้อยู่อาศัยรู้สึกสบายมากขึ้น โดยทั่วไปวัสดุโปร่งแสงนำไฟฟ้าที่ถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกที่เคลือบบนกระจก ส่วนใหญ่เป็นสารจำพวกออกไซด์ของโลหะ เช่น Tin-doped indium oxide (ITO) และ Fluorine-doped tin oxide (FTO) งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาชั้นนำไฟฟ้าฟิล์มบางโดยใช้ PEDOT:PSS เคลือบลงบนกระจกแทน ITO และ FTO เพื่อเพิ่มศักยภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง โดยคาดว่าฟิล์มบางที่ได้จาก PEDOT:PSS จะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและเหมาะสมที่จะถูกนำไปเคลือบลงบนวัสดุรองรับชนิดที่โค้งงอได้ เช่น พลาสติก เพื่อนำไปประกอบเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกที่โปร่งแสงที่สามารถใช้แทนกระจกโปร่งแสงแบบทั่วไปได้

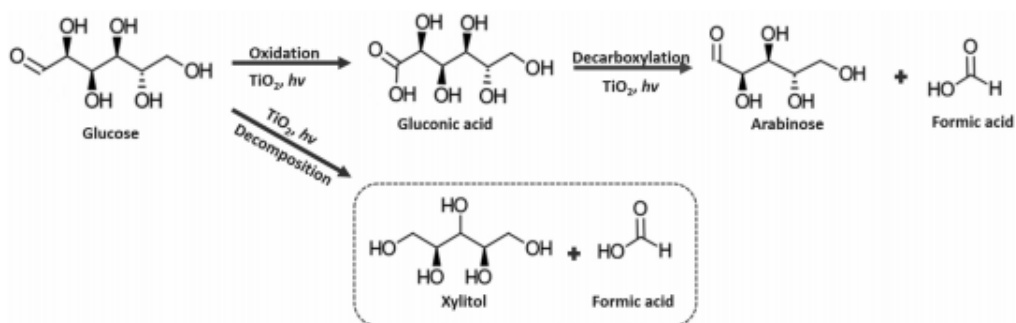
รูปที่ 4.15 แสดงโครงสร้างหลักของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิกแบบโค้งงอได้ ประกอบด้วย (1) ชั้นนำไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดฟิล์มบางที่ได้จาก PEDOT:PSS (2) วัสดุรองรับที่ยืดหยุ่นได้ (Polyethylene terephthalate, PET) (3) ชั้นของวัสดุที่สามารถเปลี่ยนสีได้ (พอลิเมอร์นำไฟฟ้า Poly (3-hexylthiophene, P3HT) และ (4) ชั้นของสารอิเล็กโทรไลต์ (สารละลาย Lithium perchlorate,  $\text{LiClO}_4$ ) (Sanglee, K., et al, 2017)



รูปที่ 4.15 โครงสร้างของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดโค้งงอได้ (Flexible electrochromic devices)

#### 4.3.2 การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis)

จากการศึกษาการสังเคราะห์ฟอโนนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ได้มีการนำ  $\text{TiO}_2$  มาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว (กลูโคส) ให้เป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่ม เช่น กรดกลูโคนิก ไซลิทอล และ อะราบินอส โดยมีกลไกการเกิดดังรูปที่ 4.16 โดยทั่วไปแล้วกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยไททาเนียมไดออกไซด์เป็นการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานทางเคมีเพื่อใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดที่เล็กลงหรือใช้ในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในอากาศหรือน้ำได้โดยมี  $\text{TiO}_2$  ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่แสงจะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ ไปยังแถบนำกระแส และเกิดที่ว่างในแถบวาเลนซ์ หรือโฮล (hole) ดังนั้น  $\text{TiO}_2$  จึงสามารถแสดงปฏิกิริยาได้ 2 รูปแบบ คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยโฮลในแถบวาเลนซ์ และเกิดปฏิกิริยารีดักชันในแถบนำไฟฟ้า หรือเรียกทั้ง 2 ปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำด้วยโฮลจะเกิดอนุมูลของไฮดรอกซิล ( $\cdot\text{OH}$ ) และไฮโดรเนียมไอออน ( $\text{H}^+$ ) โดยอนุมูลของไฮดรอกซิลนี้สามารถทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์โมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ได้อีกด้วย สำหรับแถบนำไฟฟ้านั้น ออกซิเจนในอากาศจะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน และเกิดอนุมูลของซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ซึ่งสามารถออกซิไดซ์โมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ดังนั้นโดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วย  $\text{TiO}_2$  จะถูกนำมาประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสีย้อม กำจัดอากาศเสียฆ่า เชื้อโรค ผลิตแก๊สไฮโดรเจน (Payormhorm, J., et al., 2017)



รูปที่ 4.16 กลไกการเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวให้เป็นสารมูลค่าเพิ่มโดยใช้  $\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์ลวดนาโนของโลหะออกไซด์ที่จัดเรียงตัวแนวตั้งขึ้นจากวัสดุรองรับด้วยกระบวนการทางสารละลายที่ง่าย ลวดนาโนที่สนใจศึกษาประกอบด้วยแท่งนาโนของสังกะสีออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) และ ท่อนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการที่ต่างกัน การศึกษาจะเน้นเพื่อหาสภาวะเหมาะสมในการผลิตลวดนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงแสง และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีสำหรับการใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้ารับแสง รวมทั้งการประยุกต์ใช้ลวดนาโนของโลหะออกไซด์เป็นส่วนหนึ่งของขั้วโลหะรับแสงในแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่มีประสิทธิภาพ

สามารถสังเคราะห์แท่งนาโนได้โดยใช้กระบวนการ hydrothermal โดยเริ่มจากการสร้างอนุภาคนาโนขนาดเล็กของ ZnO ลงบนกระจกนำไฟฟ้า ด้วยกระบวนการ spin coating เพื่อเป็นอนุภาคเริ่มต้น (seed) ของ ZnO จากนั้นนำกระจกที่มีอนุภาคนาโนดังกล่าวจุ่มลงในสารละลายที่มีสารตั้งต้นของ ZnO ผสมอยู่ และใช้ความร้อนช่วยให้เกิดการเติบโตของผลึก ZnO จนเกิดเป็นแท่งนาโนของ ZnO ที่เติบโตตั้งฉากกับระนาบของกระจก โดยเราสามารถควบคุมขนาด ความหนาแน่น และความสูงของแท่งนาโนได้ โดยการปรับจำนวนชั้นของอนุภาคเริ่มต้น ปรับเวลาในการสังเคราะห์ในแต่ละขั้นตอน hydrothermal ปรับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ รวมทั้งปรับสารเคมีเริ่มต้นและอุณหภูมิในการอบอ่อนอนุภาคเริ่มต้น แท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงและเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสม (hybrid photovoltaic cells) เบื้องต้นได้ ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ประกอบด้วยแท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์บนขั้วไฟฟ้าบนกระจกนำไฟฟ้าโปร่งแสง FTO แชนในสีย้อมไวแสง (N719) และประกอบอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าตรงข้ามแพลตินัม (Pt) บนกระจกนำไฟฟ้า พบว่าเมื่อความยาวของแท่งนาโนเปลี่ยนจาก 2.6  $\mu\text{m}$  เป็น 4.0  $\mu\text{m}$  5.1  $\mu\text{m}$  และ (d) 10.8  $\mu\text{m}$  จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์ ( $\eta$ ) เพิ่มขึ้นจาก 0.84 % เป็น 1.27 % 1.42 % และ 1.69 % ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของแท่งนาโน ทำให้สีย้อมไวแสงจับได้เพิ่มขึ้นและการส่งผ่านอิเล็กตรอนในแท่งนาโนที่ง่ายขึ้น ส่วนในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดวัสดุผสมที่ใช้แท่งนาโนของ ZnO ผสมอนุพันธ์ของฟูลเลอร์รีน (PCBM) และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (P3HT) ประกอบด้วย WO<sub>3</sub> และใช้เงินเป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่สร้างขึ้นจากแท่งนาโนของ ZnO ที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 2 ชั้นนั้นให้ประสิทธิภาพสูงกว่าที่มีความหนาของชั้นอนุภาคเริ่มต้น 1 ชั้น ทั้งนี้เพราะความหนาแน่นของแท่งที่เหมาะสม

การสังเคราะห์ท่อนาโนของ TiO<sub>2</sub> โดยใช้แท่งนาโนของ ZnO ที่สังเคราะห์ได้ เป็นต้นแบบ และประยุกต์ใช้ท่อนาโนดังกล่าวในเซลล์แสงอาทิตย์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังต่อยอดการใช้งานวัสดุนาโนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก (Electrochromic Devices) และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) อีกด้วย

## เอกสารอ้างอิง

- Cai, Q. Y.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 20 (2005), 230.
- Chuangchote, S.; Sagawa, T.; and Yoshikawa S. Efficient dye-sensitized solar cells using electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers as a light harvesting layer, *Applied Physics Letters*, 93 (2008), 033310.
- Corma, A.; Atienzar, P.; Garcia, H.; and Chane-Ching, J.-Y. Hierarchically nanostructured doped CeO<sub>2</sub> with potential for solar-cell use, *Nature Materials*, 3 (2004) 394.
- Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W.; Singh, R. S.; Chen, Z.; and Dickey, E. C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 3331.
- Hernández-Vélez M., Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview, *Thin Solid Films*, 495 (2006), 51.
- Hoyer, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array, *Langmuir*, 12 (1996), 1411.
- Hu, J.; Odom, T. W.; and Lieber, C. M. Chemistry and physics in one-dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, 32 (1999), 435.
- Kahn, M. L.; Monge, M.; Colliere, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; and Chaudret, B. Size and shape control of crystalline ZnO nanoparticles: A new organometallic synthetic method. *Advanced Functional Materials*, 15 (2005), 458.
- Kang, S. H.; Kim, J.-Y.; Kim, Y.; Kim, H. S.; and Sung, Y.-E. Surface modification of stretched TiO<sub>2</sub> nanotubes for solid-state dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 9614.
- Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, A.; and Niihara, K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11 (1999), 1307.
- Lee, J. H.; Leu, I. C.; Hsu, M. C.; Chung, Y. W. Hon, M. H. Fabrication of aligned TiO<sub>2</sub> one-dimensional nanostructured arrays using a one-step templating solution approach, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 13056.
- Liu, J; Wang, W; Yu, H; Wu, Z; Peng, J.; and Cao Y. Surface ligand effects in MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> hybrid solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008), 1403.
- Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose M.; and Grimes, C. A. Transparent highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays via anodization of titanium thin films. *Advanced Functional Materials*, 15 (2005), 1291.
- Park, J. H., Kim, J. H., Kim, H., Choi, C.J., and Ahn, K. S. Effects of TiCl<sub>4</sub> surface treatment on photoelectrochemical response of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 568 (2012) 192-197.

- Payormhorm, J., Chuangchote, S., Kiatkittipong, K., Chiarakorn, S., & Laosiripojana, N. (2017). Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO<sub>2</sub> fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. *Materials Chemistry and Physics*.
- Sun, Y.; Fuge, G. M.; Fox, N. A.; Riley, D. J.; and Ashfold, M. N. R. Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film. *Advanced Materials*, 17 (2005), 2477.
- Vayssieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S. E.; and Hagfeldt, A. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001), 3350.
- Wang, Z. J; Qu, S. C; Zeng, X. B., Liu, J. P.; Zhang, C. S.; Tan, F. R.; Jin, L.; and Wang, Z. G. Hybrid bulk heterojunction solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Applied Surface Science* 255, (2008) 1916–1920.
- Weng, L. Q.; Song, S. H.; Hodgson, S.; Baker, A.; and Yu, J. Synthesis and characterization of nanotubular titanates and titania, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006), 1405.
- Wu, G. S.; Xie, T.; Yuan, X. Y.; Li, Y.; Yang, L.; Xiao, Y. H.; and Zhang, L. D. Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Communications*, 134 (2005), 485.
- Wu, M.-C.; Liao, H.-C.; Lo, H.-H.; Chen, S.; Lin, Y.-Y.; Yen, W.-C.; Zeng, T.-W.; Chen, C.-W.; Chen, Y.-F.; and Su, W.-F. Nanostructured polymer blends (P3HT/PMMA): Inorganic titania hybrid photovoltaic devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 961.
- Rattanaavoravipa, T.; Sagawa, T.; and Yoshikawa S. Photovoltaic performance of hybrid solar cell with TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays fabricated through liquid deposition using ZnO template. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 1445.
- Sanglee, K., Chuangchote, S., Chaiwiwatworakul, P., & Kumnorkaew, P. (2017). PEDOT: PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- Sawatsuk, T.; Chindaduang, A.; Sae-kung, C.; Pratontep, S.; Tumcharern G. Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub>-MWCNTs composite electrodes: Performance improvement and their mechanisms, *Diamond & Related Materials* 18 (2009) 524.
- Sun, Y.; Fuge, G. M.; Fox, N. A.; Riley, D. J.; and Ashfold, M. N. R. Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film. *Advanced Materials*, 17 (2005), 2477.



- Xia, T.; Kovochich, M.; Brant, J.; Hotze, M.; Sempf, J.; Oberley, T.; Sioutas, C.; Yeh, J. I.; Wiesner, M. R.; and Nel, A. E. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. *Nano Letters*, 6 (2006), 1794.
- Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Advanced Materials*, 15 (2003) 353.
- Xing, Y. J.; Xi, Z. H.; Zhang, X. D.; Song, J. H.; Wang, R. M.; Xu, J.; Xue, Z. Q.; and Yu, D. P. Nanotubular structures of zinc oxide. *Solid State Communications*, 129 (2004), 671.
- Yi, D. K.; Yoo, S. J.; and Kim, D. Y. Spin-on-based fabrication of titania nanowires using a sol-gel process. *Nano Letters*, 2 (2002), 1101.
- Yodyingyong, S.; Zhang, Q.; Park, K.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Triampo, D.; and Cao G. ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Applied Physics Letters*, 96 (2010), 073115.
- Yuhas, B. D.; Zitoun, D. O.; Pauzauskie, P. J.; He, R.; and Yang, P. Transition-metal doped zinc oxide nanowires, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006), 420.
- Zhang, Z.; Zhong, X.; Liu, S.; Li, D.; and Han, M. Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005), 3466.

ภาคผนวก

## 1. Output จากโครงการวิจัย

### 1.1 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Arpavate, W.; Chuangchote, S.; Wootthikanokkhan, J. and Sagawa, T. (2015) ZnO Nanorod Arrays Fabricated by Hydrothermal Method Using Different Thicknesses of Seed Layer for Applications in Hybrid Photovoltaic Cells. *Sensors and Materials*, 28(5), 403–408. (JIF = 0.489, Q3)
2. Sanglee, K., Chuangchote, S., Chaiwiwatworakul, P., and Kumnorkaew, P. (2017) PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices. *Journal of Nanomaterials*, 72017, 5176481 (8 pp). (JIF = 1.758, Q2)
3. Payormhorm, J., Chuangchote, S., Kiatkittipong, K., Chiarakorn, S., and Laosiripojana, N. (2017) Xylitol and Gluconic Acid Productions via Photocatalytic-Glucose Conversion Using TiO<sub>2</sub> Fabricated by Surfactant-Assisted Techniques: Effects of Structural and Textural Properties, *Materials Chemistry and Physics*, 196, 29-36. (JIF = 2.101, Q2)
4. Payormhorm, J., Chuangchote, S., and Laosiripojana, N. (2017) CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars, *Materials Research Bulletin*, revision submitted. (JIF = 2.435, Q1)

### 1.2 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ

- Payormhorm, J., Panatta, O., Laosiripojana, N., and Chuangchote, S. (2015) "Production of Value Added Chemicals via Photocatalytic Conversion of Sugar Using TiO<sub>2</sub> Fabricated by Modified Techniques." Abstract and full paper of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on The Sustainable Use of Resources and Environment Protection by Catalysis (Ho Chi Minh City University of Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam, March 17-18), Ho Chi Minh City University of Technology. (Oral)
- Arpavate, W., Chuangchote, S., Wootthikanokkhan, J. and Sagawa, T. ZnO Nanorod Arrays Fabricated by Hydrothermal Method Using Different Thicknesses of Seed Layer for Applications in Hybrid Photovoltaic Cells. In *International Conference on Applied System Innovation 2015 (ICASI 2015)*, Osaka, Japan. 22-27 May 2015. (Oral)
- Arpavate, W., Chuangchote, S., Sagawa, T., Kumnorkaew, P. and Keawprajak, A. Synthesis and Modification of Nanowire Arrays for Applications in Hybrid Photovoltaic Cells. In *The 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and*

Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), Niigata, Japan. 16-19 June 2015. (Oral)

- Sanglee, K., Chuangchote, S., Chaiwiwatworakul, P., Kumnorkaew, P. (2015) "Development of Transparent Conducting Films for Flexible Electrochromic Devices," Abstract and full paper of Energy Materials and Nanotechnology (EMN Hong Kong 2015) (Eaton Hotel, Hong Kong, December 9-12), University of Electronic Science and Technology of China, B49. (Oral)
- Chuangchote, S., Arpavate, W., Laosiripojana, N., Sagawa, T. (2016) "Metal Oxide Nanorod Arrays Fabricated by Solution Processes for Applications in Hybrid Photovoltaic Cells," Abstract of Nanomaterials for Energy and Environment (NanoMatEn 2016) in Nanotech France 2016 (Pole Universitaire Leonard de Vinci, La Defense, Paris, France, June 1-3), Setcor Media. (Oral)

### 1.3 รางวัลระดับชาติ

คณะผู้วิจัยได้เข้าร่วมการแข่งขันในการประกวดโครงการวิจัย PTTGC Open Innovation Challenge 2016: "Smart-Eco Innovation" ในชื่อทีม Photocat สมาชิกทีมประกอบไปด้วย ผศ.ดร.สุรุจณี ช่วงโชติ อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ (นักวิจัยเจ้าของโครงการ) ศ.ดร.นพดล เหล่าศิริพจน์ อาจารย์ประจำบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม (ที่ปรึกษาโครงการ) มจร. ดร.วีระวัฒน์ แซ่มปรีดา หัวหน้าห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีเอนไซม์ หน่วยปฏิบัติการเทคโนโลยีทรัพยากรชีวภาพ ไบโอเทค นางสาวกมลชนก รุ่งเรือง นักศึกษาปริญญาเอก นางสาวณัฐธิดา ศรีศศิวิมล นักศึกษาปริญญาโท นางสาวอรนุช สิทธิพันธ์ศักดิ์ นักศึกษาปริญญาโท บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มจร.) และ จากการแข่งขันครั้งนี้ทางทีมได้รับรางวัลชนะเลิศในประเภท Smart-Eco Products: ในชื่อผลงาน Upgrading Sugar to High Value Products and Chemicals by Green Technology ได้รับรางวัล ถ้วยพระราชทาน สมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารี พร้อมเงินรางวัลมูลค่า 500,000 บาท

### 1.4 สิทธิบัตร

กระบวนการผลิตไซลิทอลจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวด้วยการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง" เลขที่คำขอ 1401007893

### 1.5 การเชื่อมโยงเครือข่ายต่างประเทศ

ได้เกิดความเชื่อมโยงกับ Prof. Dr. Takashi Sagawa, Quantum Energy Processes Laboratory, Graduate School of Energy Science, Kyoto University โดยผู้วิจัยได้ไปทำวิจัยที่นั่นเป็นเวลา 2 เดือน และมีการส่งนักศึกษาไทยไปทำวิจัยที่นั่น 5 คนตลอดโครงการ จนได้ต่อยอดเป็นส่วนหนึ่งของโครงการ The Japan-ASEAN Science, Technology and Innovation Platform: Promotion of Sustainable Development Research (JASTIP)

## 2. สำเนาผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

# ZnO Nanorod Arrays Fabricated by Hydrothermal Method Using Different Thicknesses of Seed Layers for Applications in Hybrid Photovoltaic Cells

Witchaya Arpavate, Surawut Chuangchote,<sup>1,2\*</sup> Navadol Laosiripojana,<sup>1,2</sup>  
Jatuphorn Wootthikanokkhan,<sup>3,4</sup> and Takashi Sagawa<sup>5</sup>

Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Phra Nakhon,  
1381 Pracharat1 Rd., Bangsue, Bangkok 10800, Thailand

<sup>1</sup>The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi,  
126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>2</sup>Center for Energy Technology and Environment, Ministry of Education, Thailand

<sup>3</sup>Division of Materials Technology, School of Energy, Environment and Materials,  
King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd.,  
Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>4</sup>Nanotec-KMUTT Center of Excellence on Hybrid Nanomaterials for Alternative Energy,  
King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd.,  
Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>5</sup>Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-honmachi,  
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received August 31, 2015; accepted February 4, 2016)

**Keywords:** zinc oxide nanorods, hydrothermal method, seed layer, hybrid photovoltaic cell

ZnO nanorod arrays have been synthesized on seed-coated indium tin oxide (ITO) substrates by a hydrothermal method from different thicknesses of seed layers. The ZnO nanorods obtained were investigated by scanning electron microscopy (SEM) to study the influence of different seed layer thicknesses on the orientation of the nanorods. The diameter of ZnO nanorods increased with increasing seed layer thickness. An X-ray diffractometer was used to verify the formation of ZnO nanorods on ITO. Well-aligned ZnO nanorods from various seed layer thicknesses were used as electron transporting layers in hybrid photovoltaic cells. Photovoltaic properties and power conversion efficiency (PCE) of devices made of ZnO nanorod arrays were investigated. PCE of up to 1.02% can be achieved from a cell made of ZnO nanorods grown on two suitable seed layers.

## 1. Introduction

Currently, researchers in solar energy have given much attention to solving increasing demands for energy. The conversion of solar energy into electricity is clean, and the sun is renewable resource. Silicon solar cells dominate the photovoltaic market and have been reported to have power conversion efficiencies (PCEs) of up to 25%. Although the efficiency of silicon-based solar cells is high, manufacturing is still expensive. The development of solar cells with reduced production costs has led to solar cells made of organic materials. Organic photovoltaic cells

---

\*Corresponding author: e-mail: surawut.chu@kmutt.ac.th

are of great interest owing to the ability to process them in solution, low manufacturing costs, and light weight.<sup>(1,2)</sup> In the organic system, an electron donor has the role of absorbing photons and generating excitons. When excitons diffuse to the interface between two components and dissociate, the electron acceptor receives electrons and transfers them to an electrode, while the electron donor carries holes to another electrode. The absorber layer in devices is composed of a conjugated polymer and a soluble fullerene. Many reports of organic photovoltaic cells are focused on poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as a donor and 6,6-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methylester (PCBM) as an acceptor. However, the PCEs of organic photovoltaic cells are still very low, because of low stability and low mobility associated with transferring excited electrons or holes. Therefore, hybrid photovoltaic cells, which combine organic and inorganic materials, have been studied to solve the problem of low charge mobility and to improve efficiency by using inorganic nanostructures as electron collecting layers.<sup>(3,4)</sup>

Among several kinds of inorganic semiconductors, metal oxides have been extensively used in hybrid photovoltaic cells because they have high conductivities and can be prepared as different nanostructures such as nanorods, nanotubes, and nanoparticles. Zinc oxide (ZnO) is an attractive metal oxide that can be used in photovoltaic devices because of its wide band gap (3.37 eV), high electron transport characteristics, and excellent chemical and thermal stability. It can be easily formed as nanorods, which have a direct pathway to transport charges.<sup>(4,5)</sup> ZnO nanorod arrays have been fabricated by various preparation methods such as vapor–liquid–solid techniques,<sup>(6)</sup> chemical vapor deposition,<sup>(7)</sup> electrochemical deposition,<sup>(8)</sup> and hydrothermal methods.<sup>(5,9,10)</sup> A hydrothermal method is a simple and cheap technique when compared with the others because it requires no vacuum, no expensive equipment, and no special substrates.<sup>(11)</sup>

There are many studies about controlling the parameters such as reaction time,<sup>(12)</sup> temperature,<sup>(13)</sup> concentration of precursor,<sup>(14)</sup> and seed layer thicknesses,<sup>(15,16)</sup> which affect the growth of ZnO nanorod arrays by hydrothermal methods. However, there are no reports of hybrid photovoltaic cells made of ZnO nanorods fabricated from seed layers with different thicknesses.

In this work, ZnO nanorod arrays were synthesized under different conditions of seed layer thickness. The morphology of the grown ZnO nanorod arrays was investigated, and the applications of ZnO nanorod arrays to hybrid photovoltaic cells were studied.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Preparation of ZnO nanorod arrays

ZnO nanorod arrays were prepared on indium tin oxide (ITO) substrates, which were cleaned ultrasonically in deionized water, ethanol, and acetone. Zinc acetate in ethanol (0.01 M) was spin-coated on the cleaned ITO substrate. The seed-coated substrate was annealed at 260 °C for 5 h in the air to form crystal seeds on the substrate. ZnO nanorods were grown perpendicularly on the seed layer by immersing ZnO-coated glass substrates into 0.04 M of zinc nitrate and 0.8 M of sodium hydroxide at 110 °C for 20 min. After immersion, the ITO substrates with aligned ZnO nanorod arrays were washed with deionized water to remove the residual material and dried in the air.

## 2.2 Fabrication of hybrid photovoltaic cell

A mixture of P3HT and PCBM (1:0.8 w/w) in dichlorobenzene (500  $\mu$ l) was coated on the ZnO nanorod arrays. Subsequently, the sample was thermally annealed at 165  $^{\circ}$ C for 20 min in a dry environment. After the heat treatment, tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) was coated on the blended polymers using a solution process. Finally, a Ag layer, which served as an anode, was deposited on the fabricated structure by thermal evaporation.

## 2.3 Characterization

The morphology and structure of the nanorod arrays were characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6610LV) with an accelerating voltage of 20 kV. The crystalline structure was characterized by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance). Photocurrent density–voltage ( $J$ – $V$ ) curves were measured under simulated solar light (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>).

## 3. Results and Discussion

ZnO nanorod arrays were grown by the hydrothermal method at a temperature of 110  $^{\circ}$ C for 20 min. The morphology of ZnO nanorod arrays deposited on ITO substrates that were coated with seed layers of different thicknesses was investigated by SEM. Figure 1(a) shows ZnO nanorod arrays grown on one layer of seed thickness; ZnO nanorods have high density and small diameter ( $\sim$ 350 nm). The growth of ZnO nanorod arrays on two seed layers is shown in Fig. 1(b); the ZnO nanorods have the Wurtzite hexagonal structure and the rod diameter increased ( $\sim$ 600 nm). As can be seen in Fig. 1(c), the diameter of ZnO nanorod arrays grown on three seed layers was the largest ( $\sim$ 1  $\mu$ m) and the density of the rods was low.

It was found that a thinner seed layer resulted in a higher density of ZnO nanorod arrays. This results from the nucleation sites on the surface of the seed layer decreasing when the thickness of the seed layers increases. Moreover, the diameter of nanorods depends on the particle size in the seed layer, because an increase in seed layer thickness affects the increase of the particle size in the seed layer. Therefore, the thickness of the seed layer plays a role in determining the diameter of ZnO nanorod arrays.<sup>(16)</sup>

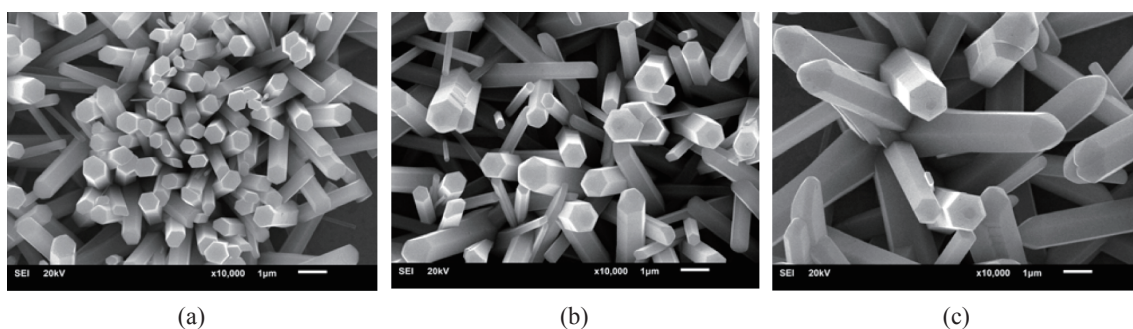


Fig. 1. SEM images of ZnO nanorod arrays grown on seed layers of varying thickness: (a) one, (b) two, and (c) three seed layer(s).



The XRD pattern of a cleaned ITO substrate is shown in Fig. 2(a). Figure 2(b) shows the XRD result of the thickness of two seed layers on an ITO substrate after annealing. The XRD pattern of ZnO nanorod arrays grown on coated ITO with two seed layers is shown in Fig. 2(c). Many peaks in the pattern of ZnO nanorods on ITO are totally different from those seen as pristine ITO, which are the characteristic peaks of ZnO.

The ZnO nanorod arrays with various seed layer thicknesses were applied as electron transporting layers on hybrid photovoltaic cells. The structure of a cell is ITO/ZnO nanorods/PCBM/P3HT/ $\text{WO}_3$ /Ag, as shown in Fig. 3. Figure 4 shows  $J$ - $V$  curves of hybrid photovoltaic cells made of ZnO nanorods grown on ZnO seeds for different seed thicknesses. Table 1 shows characteristic photovoltaic properties, i.e. short-circuit photocurrent density ( $J_{sc}$ ), open-circuit

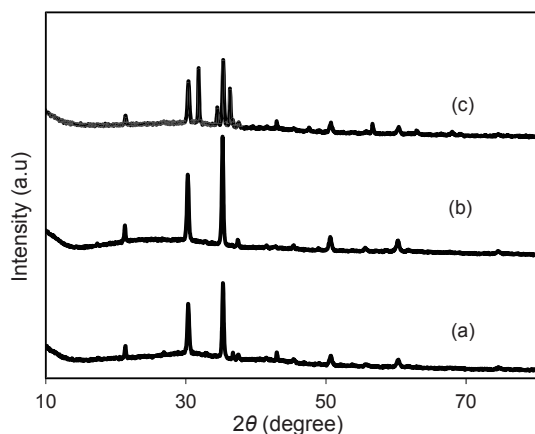


Fig. 2. XRD pattern of (a) ITO substrate, (b) ZnO seeded ITO substrate, and (c) ZnO nanorod arrays on ITO substrate.

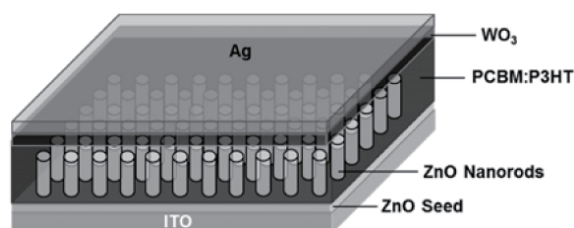


Fig. 3. Cell structure of hybrid photovoltaic cells made of ZnO nanorods.

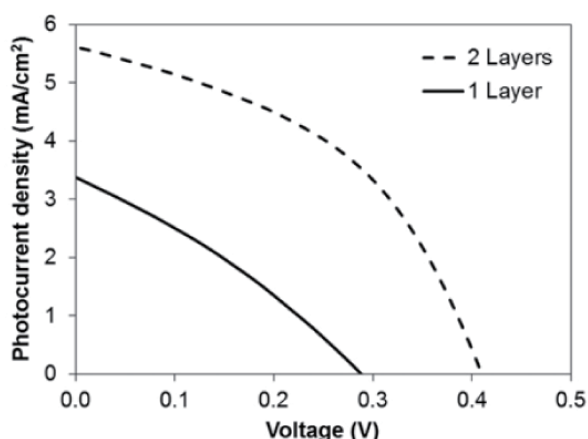


Fig. 4.  $J$ - $V$  curves of hybrid photovoltaic cells made of ZnO nanorods grown on ZnO seeds for different seed thicknesses.

Table 1

Photovoltaic characteristic properties of cells made of ZnO nanorods arrays grown on ZnO seeds with number of different seed layers.

Seed	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$PCE$ (%)
1 layer	3.38	0.29	0.32	0.29
2 layers	5.62	0.41	0.44	1.02
3 layers	n/a	n/a	n/a	n/a

voltage ( $V_{oc}$ ), fill factor ( $FF$ ), and PCE ( $PCE$ ), of the cells investigated. It was observed that ZnO nanorods grown on ZnO seeds with one seed layer showed low PCE. Even if the diameter of cell was small, the density of nanorods was high, so the active PCBM:P3HT could not easily penetrate to the nanorod later. The PCE of the cells increased when the number of seed layers was increased to two. Even if the diameter of rods was larger, which reduced the surface area, the density of rods was suitable for the penetration of the active layer. Lastly, with three layers of seed, the cell short circuited, because the diameter of nanorods standing over the active layer was too large and contacted the Ag electrode. From this observation, we concluded that the suitable number of seed layers for ZnO seeding was two.

#### 4. Conclusions

ZnO nanorod arrays have been synthesized on seed-coated ITO substrates using a hydrothermal method from different thicknesses of seed layers. The seed layer thicknesses influences the diameter and density of nanorods. The ZnO nanorods had low density and increased in diameter as seed layer thickness was increased. Well-aligned ZnO nanorods from the suitable seed layer thickness were used as an electron transporting layer in hybrid photovoltaic cells. A PCE of 1.02% can be achieved to from a cell made of ZnO nanorods grown on two seed layers.

#### Acknowledgements

This work was partially supported by Thailand Research Fund (TRF) (TRG5780129), the Nanotechnology Center (NANOTEC), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA), and the Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

#### References

- 1 M. Wright and A. Uddin: Solar Energy Mater. Solar Cells **107** (2012) 87.
- 2 J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and S. I. Seok: Nat. Photonics **7** (2013) 486.
- 3 T. Rattanaavoravipa, P. Chareonsirithavorn, T. Sagawa, and S. Yoshikawa: Solid-State Electron. **53** (2009) 176.
- 4 S. Chuangchote, T. Sagawa, and S. Yoshikawa: J. Mater. Res. **26** (2011) 2316.
- 5 J. Zhao, Z. G. Jin, X. X. Liu, and Z. F. Liu: J. Eur. Ceramic Soc. **26** (2006) 3745.
- 6 Q. X. Zhao, P. Klason, and M. Willander: Appl. Phys. A **88** (2007) 27.
- 7 J. J. Wu and S. C. Liu: J. Phys. Chem. B **106** (2002) 9546.
- 8 M. Chang, X. Cao, and H. Zeng: J. Phys. Chem. C **113** (2009) 15544.
- 9 K. Khun, Z. H. Ibupoto, M. S. AlSalhi, M. Atif, A. A. Ansari, and M. Willander: Materials **6** (2013) 4361.
- 10 T. P. Chen, S. J. Young, S. J. Chang, C. H. Hsiao, L. W. Ji, Y. J. Hsu, and S. L. Wu: IEEE Sens. J. **13** (2013) 2115.
- 11 S. N. Bai and S. C. Wu: J. Mater. Sci. Mater. Electron. **22** (2011) 339.
- 12 K. A. Wahid, W. Y. Lee, H. W. Lee, A. S. Teh, D. C. S. Bien, and I. A. Azid: Appl. Surf. Sci. **283** (2013) 629.
- 13 Z. Qin, Q. Liao, Y. Huang, L. Tang, X. Zhang, and Y. Zhang: Mater. Chem. Phys. **123** (2010) 811.
- 14 M. Wang, C. Xing, K. Cao, L. Meng, and J. Liu: J. Phys. Chem. Solids **75** (2014) 808.
- 15 S. J. Kim, H. H. Kim, J. B. Kwon, J. G. Lee, B. H. O, S. G. Lee, E. H. Lee, and S. G. Park: Microelectron. Eng. **87** (2010) 1534.
- 16 H. Ghayour, H. R. Rezaie, Sh. Mirdamadi, and A. A. Nourbakhsh: Vacuum **86** (2011) 101.

## About the Authors



**Witchaya Arpavate** received her B.E. and M.E. degrees from King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, in 2012 and 2015, respectively. Since 2015, she has been a lecturer at Rajamangala University of Technology Phra Nakhon, Thailand. Her research interests are the fabrication and characterization of nanorods, fuel cells, and solar cells.



**Surawut Chuangchote** received his B.E. degree from Silpakorn University, Thailand, in 2004, M.S. degree from Chulalongkorn University, Thailand, in 2006, and Ph.D. from Kyoto University, Japan, in 2009. From 2009 to 2012, he was a researcher (6 months) and a postdoctoral research fellow (2 years) at Kyoto University, Japan. Since 2012, he has been a researcher at The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand. His research interests are nanomaterial fabrications, nanomaterials for energy and environmental applications, emerging solar cells, and photocatalysts for biomass conversion.



**Navadol Laosiripojana** received his B.E. degree from Chulalongkorn University, Thailand, in 1999, and his M.S. and Ph.D. degrees from Imperial College London, UK, in 2001 and 2003, respectively. He became a lecturer, an assistant professor, and an associate professor at The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, in 2003, 2005, and 2008, respectively. In 2012, he was promoted to professor at The Joint Graduate School of Energy and Environment. His research interests are biofuel production, biorefinery, hydrogen production, natural gas purification, and catalytic processes.



**Jatuphorn Wootthikanokkhan** received his B.S. degree from Mahidol University, Thailand, in 1989, and his Ph.D. degree from University of New South Wales, Australia, in 1997. He was a lecturer and an assistant professor at The School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, in 1997 and 2002, respectively. Since 2005, he has been an associate professor at The School of Energy, Environment and Materials. His research interests are polymer synthesis, polymer blends, modifications of natural rubber, polymer adhesives, nanomaterials, and conducting polymers for solar cells.



**Takashi Sagawa** received his B.S., M.S., and Ph.D. degrees from Kumamoto University, Japan, in 1987, 1989, and 1995, respectively. He was an assistant professor at Kumamoto University from 1990 to 2000, and Kyoto University from 2000 to 2006. From 2006 to 2012, he was an associate professor at Kyoto University. In 2012, he became a full professor at Kyoto University. His research interests are materials design of organic and inorganic composites for fundamental applications of photocatalysts, solar cells, and LEDs, in addition to spectroscopic and microscopic analyses of the designed materials.

## Research Article

# PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices

Kanyanee Sanglee,<sup>1,2</sup> Surawut Chuangchote,<sup>1,2</sup>  
Pipat Chaiwiwatworakul,<sup>1</sup> and Pisist Kumnorkaew<sup>3</sup>

<sup>1</sup>The Joint Graduate School of Energy and Environment, Centre of Excellence on Energy Technology and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT), 126 Pracha Uthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>2</sup>Nanoscience and Nanotechnology Graduate Program, King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT), 126 Pracha Uthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>3</sup>National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, 111 Thailand Science Park, Phahonyothin Rd., Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

Correspondence should be addressed to Surawut Chuangchote; [surawut.chu@kmutt.ac.th](mailto:surawut.chu@kmutt.ac.th)

Received 23 September 2016; Accepted 16 November 2016; Published 22 January 2017

Academic Editor: Shiren Wang

Copyright © 2017 Kanyanee Sanglee et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Nanofilms of a polymer mixer of two ionomers, poly 3,4-ethylenedioxythiophene:poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS), were used as conducting materials to develop transparent conducting electrodes. It was firstly found that convective deposition, a versatile and wide-area coating method, could be used for the coating and acid treatment of PEDOT:PSS films. Electrical conductivity of the PEDOT:PSS films was significantly enhanced up to 1814 S/cm by only one-time surface treatment by a mild acid solution (4 M methanesulfonic acid). This is because some PSS chains were removed out from the polymer mixer films without damage on the substrates. UV-vis-NIR spectroscopy, Raman spectroscopy, and cyclic voltammetry were used to characterize the acid-treated transparent conducting films. In this report, obtained transparent conducting PEDOT:PSS films on polyester substrates were used as flexible electrodes for fabrication of flexible electrochromic devices. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) was used as an active layer, which its color changed reversibly from transparent-light blue to purple with a small applied voltage ( $\pm 3$  V).

## 1. Introduction

Electrochromic devices or “smart windows” can be used in energy-saving windows in the interior of the building. Generally, they are fabricated from materials that their colors can be changed reversibly by electroredox chemical reactions with small applied voltages [1–5]. Nowadays, organic polymeric materials have been interested to fabricate electrochromic devices based on glasses or flexible substrates [6, 7]. Conducting polymer is one of the alternatives. A polymer mixer of two ionomers, poly 3,4-ethylenedioxythiophene:poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS), can replace conventional-transparent-conducting oxide layers as a new transparent conducting electrode for electrochromic devices, because

conventional conducting substrates, that is, indium doped tin oxide (ITO) and fluorine doped tin oxide (FTO) have some disadvantages such as high cost, poor mechanical flexibility, and high mechanical brittleness [8, 9]. Therefore, PEDOT:PSS is chosen as a promising material for flexible electrode applications, due to its advantages, that is, facile coating, high transparency in visible range, and ability of uses in flexible substrates [10–12]. However, the conductivity of conventional PEDOT:PSS films is still low. Various previous works have been reported on improvement of an electrical conductivity of PEDOT:PSS films by adding dimethyl sulfate (DMS), zwitterions, methanol, and amphiphilic fluorocompounds [12–15]. Similarly, addition of 5 wt% dimethyl sulfoxide (DMSO) or ethylene glycol (EG) into of PEDOT:PSS

aqueous solution (PH1000) has been reported with an obviously enhanced electrical conductivity up to 600–680 S/cm [16–18]. Furthermore, electrical conductivity of PEDOT:PSS (PH1000) films is significantly increased by treatment processes with solutions containing ethylene glycol (EG) and isopropyl (HFIP) alcohol, lithium salt solutions, or phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [10, 19, 20]. Recently, treatment of PEDOT:PSS films by a strong acid (sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) solutions has been studied [21, 22]. The treatment could increase the conductivity to about 3,065 S/cm. Nevertheless, the main problems of strong acid treatment are significant damage on PEDOT:PSS films and flexible substrates and high corrosive and dangerous chemicals to environments. To avoid these problems, weak acid such as methanesulfonic acid solution was used to improve the electrical conductivity of these polymer films [23].

For the active layer of organic electrochromic devices, poly (3-hexylthiophene) (P3HT) is an attractive material because its color can be reversibly changed [24, 25]. The polymers films can be fabricated by various techniques, for example, spray coating, spin coating, and doctor blade [26, 27]. Distinctively, convective deposition is one of coating methods that has been utilized to coat polymer to thin films. This method has many advantages, that is, low material and equipment cost, highly repeatable coating, and possibility of upscaling in industries. Furthermore, the one important thing of this technique is about fabrication on large scale substrates coupled with less solution volume [28–30].

The research reported here focused on fabrication of PEDOT:PSS and improvement of the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by mild acid (methanesulfonic) treatment with convective deposition. The PEDOT:PSS films were further used as transparent conducting electrodes for flexible electrochromic devices. The P3HT films and 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  were used as electrochromic active layer and electrolyte solution, respectively. The obtained flexible electrochromic devices were successfully fabricated and characterized.

## 2. Experimental

**2.1. Preparation and Treatment of Transparent Conducting Films.** In the study of enhancement of electrical conductivity of PEDOT:PSS, rigid glass substrates were used for PEDOT:PSS coating. The glass slides with a dimension of  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  were cleaned by cleanser, deionized (DI) water, acetone, and isopropyl alcohol (IPA), respectively. After sonication, they were dried in the air. The radio frequency oxygen plasma treatment (100 W, 2 min) was then carried out to increase hydrophilic property of the glasses. Subsequently, PEDOT:PSS (Clevios 1000,  $20 \mu\text{L}$ ) was coated on the glasses by convective deposition method at a deposition speed of  $3,000 \mu\text{m/s}$ . Then, the coated samples were annealed at  $110^\circ\text{C}$  on a hot plate for 30 min in ambient air. Methanesulfonic acid solutions with varying concentrations (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 15.33 M) were used for treatment process. The acid solutions were treated on PEDOT:PSS film by convective deposition (one and three times) at a deposition speed of  $750 \mu\text{m/s}$ . Afterward, all treated films were annealed at  $110^\circ\text{C}$

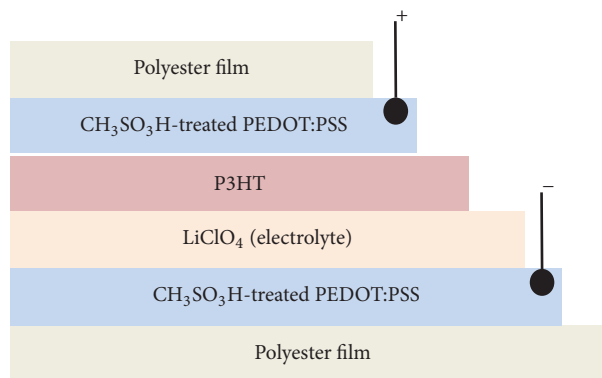


FIGURE 1: Device structure of flexible electrochromic films.

for 2 min. After waiting for the cooling down (about 5 min), isopropanol was used to rinse films and then samples were dried at  $110^\circ\text{C}$  on a hot plate again.

**2.2. Preparation of Flexible Electrochromic Devices.** Fabrications and treatments of PEDOT:PSS on flexible substrates (polyester films) were carried out with similar steps compared with that on the glass substrates. P3HT solution ( $20 \mu\text{L}$ ) was then coated on an obtained transparent conducting film by convective deposition at a deposition speed of  $1500 \mu\text{m/s}$ . The samples were annealed at  $110^\circ\text{C}$  for 60 min in vacuum. Another PEDOT:PSS-coated polyester film was used as a counter electrode of a electrochromic device. Edge of a P3HT-coated PEDOT:PSS/polyester electrode film and edge of a counter electrode film were sealed together by serene sealant. Electrolyte (0.1 M of  $\text{LiClO}_4$ ) was ejected into between two electrode films. The structure of flexible electrochromic device is shown in Figure 1. A small voltage of  $\pm 3 \text{ V}$  was applied to the device for the color change of P3HT layer.

**2.3. Characterizations.** The enhanced electrical conductivity of dried polymer films was measured by four-point probe technique (Yokogawa 7561). An UV-vis-NIR spectrometer (AvaLight-DHc Full-range Compact Light Source, Avenues Enlightening Spectroscopy) was used to measure the transmittance spectra of samples. The change conformation of PEDOT chain and some removed PSS chains were observed by Dispersive Raman spectroscopy (NTEGRA, Olympus). Cyclic voltammetry (CV) with operation program (PS Trace4.6, PlamSens<sup>3</sup>) was used to investigate redox reaction and reduction and oxidation states of PEDOT:PSS films and flexible electrochromic devices.

## 3. Results and Discussion

**3.1. Fabrication of Transparent Conducting Films and Improvement of Their Electrical Conductivity.** PEDOT:PSS nanofilms (180 nm) were successfully coated on the glass substrates by convective deposition. Electrical conductivity of PEDOT:PSS films was about  $1.0 \text{ S cm}^{-1}$ . Treatment on the surface of PEDOT:PSS films by acid solutions was also successfully carried out by convective deposition. Both strong ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,



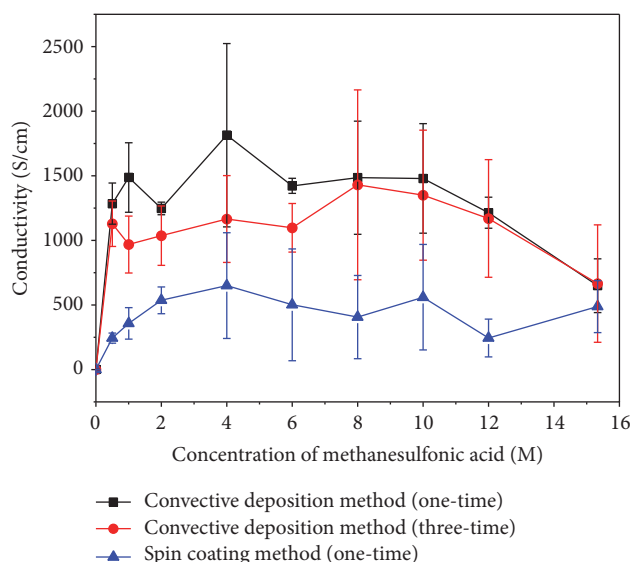


FIGURE 2: Conductivity of PEDOT:PSS films after treatment by methanesulfonic acid at different concentrations of methanesulfonic acid (with different coating methods, thickness of PEDOT:PSS  $\approx 80$  nm).

sulfuric acid) and weak ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , methanesulfonic acid) solutions were studied to enhance the conductivity of the pristine films. It was found that, in strong acid treatment, the films were peeled off from the substrates (see Fig. S1 in Supplementary Material available online at <https://doi.org/10.1155/2017/5176481>), because its high acidity can easily destroy the chains of polymer films in both PEDOT and PSS. Not only strong degradation of the PEDOT:PSS films and flexible substrates but also the strong acid can high corrode and damage environments. For methanesulfonic acid-treated films, the optical images of with and without treatment samples showed no difference in morphology and color compared with untreated ones.

In the literature reported on treatment of PEDOT:PSS by spin coating, one- and three-time treatments of weak or strong acid showed the enhancement in the conductivity of the films [12, 23]. Therefore, in this work, one- or three-time coatings of weak (methanesulfonic) acid solution by convective deposition were carried out. One-time coating by conventional spin coating was also carried out as a reference for comparison. Figure 2 shows electrical conductivities of the acid-treated PEDOT:PSS films. In all cases, convective deposition method not only gave higher conductivity but also spent less amount of solution ( $20\ \mu\text{L}$  of methanesulfonic acid solution in one-time coating) than spin coating ( $100\ \mu\text{L}$ ), which is an advantage of convective deposition method. Furthermore, convective deposition is possible to upscale an electrochromic for wide area, whereas spin coating can be used only in the laboratory scale.

It was reported that the conductivity of PEDOT:PSS layers also depends on the concentration of acid solution in the treatment [23]. Therefore, methanesulfonic acid solutions with concentrations in the range of 0.5–15.3 M were used

for the treatment in this work. After treatment of samples with increasing concentrations of 0.5–8 M, the conductivity of PEDOT:PSS films was found to gradually increase. For further increasing concentration of acid more than 8 M, even the conductivity was much higher than pristine films, but the conductivity was found to decrease. This is due to the fact that, at high concentration, the acid solution could degrade PEDOT:PSS film layer. Not similar to the case of spin coating in the literature [12, 23], one-time treatment process could improve conductivity greater than three-time one, because three-time treatment may damage the polymer films. Hence, the optimal condition to create transparent conducting layer in this research was one-time treatment with 4 M methanesulfonic acid solution by convective deposition, which resulted in conductivity of  $1814\ \text{S cm}^{-1}$ . The advantages of convective deposition coating method are availability for upscaling thin film coating and use of less sample solution volume compared with the conventional spin coating. The thickness of films can be controllable in nanoscales by the speed in deposition of this technique.

Obviously, the different conductivities of between untreated and methanesulfonic acid-treated films were confirmed and showed significant increase of conductivity from proton transfer by weak acid which has an effect on  $\text{PSS}^-$  of PEDOT:PSS [12, 23], after  $\text{PSS}^-$  get  $\text{H}^+$  from acid then formed as PSSH which is neutral. Also, the heat energy from a vibration of polymer chain affected the coulombic force between  $\text{PEDOT}^+$  (positive charge) and  $\text{PSS}^-$  (negative charge) and broke down polymer phases and chains. The coulombic force that occurred was easy to break down because of hydrophobic and hydrophilic properties of PEDOT and PSS, respectively. When thickness of layers of PEDOT:PSS with treatment process increased, the conductivity was found to increase. The relationship between a conductivity of treated PEDOT:PSS films and varied polymer layers is direct variation. Although many layer films gave the high conductivity, it was too translucent to be used in the actual electrochromic application (only 70% light transmittance, Fig. S2 in Supplementary Material). Hence, this research not only focused on the conductivity but also concerned with the intensity of light pass through the polymer films. From the results, it was found that only 2 layers of treated PEDOT:PSS films (thickness of PEDOT:PSS  $\approx 180$  nm, light transmittance  $>90\%$ ) were adequately used as transparent conducting layer for electrochromic devices (conductivity  $<2000\ \text{S/cm}$ ).

The obtained transparent conducting layer of PEDOT:PSS films was characterized by UV-vis-NIR spectroscopy as shown in Figure 3(a). The transmittance of the samples without (black line) and with (blue line) treatment by methanesulfonic acid solution was observed. The transmittance in the range of 300–1100 nm of treated films was relatively higher than that of the pristine sample. The improvement of transmittances occurred due to the fact that some PSS chains were removed from the conductive films, leading the structure of PEDOT:PSS films deformed from coil to linear structure [18, 19, 21]. This transmittance is comparable to transparent substrates used for several optoelectrical devices. Therefore, the treated polymer films demonstrated high transmission of light to create transparent-electron conducting layers.

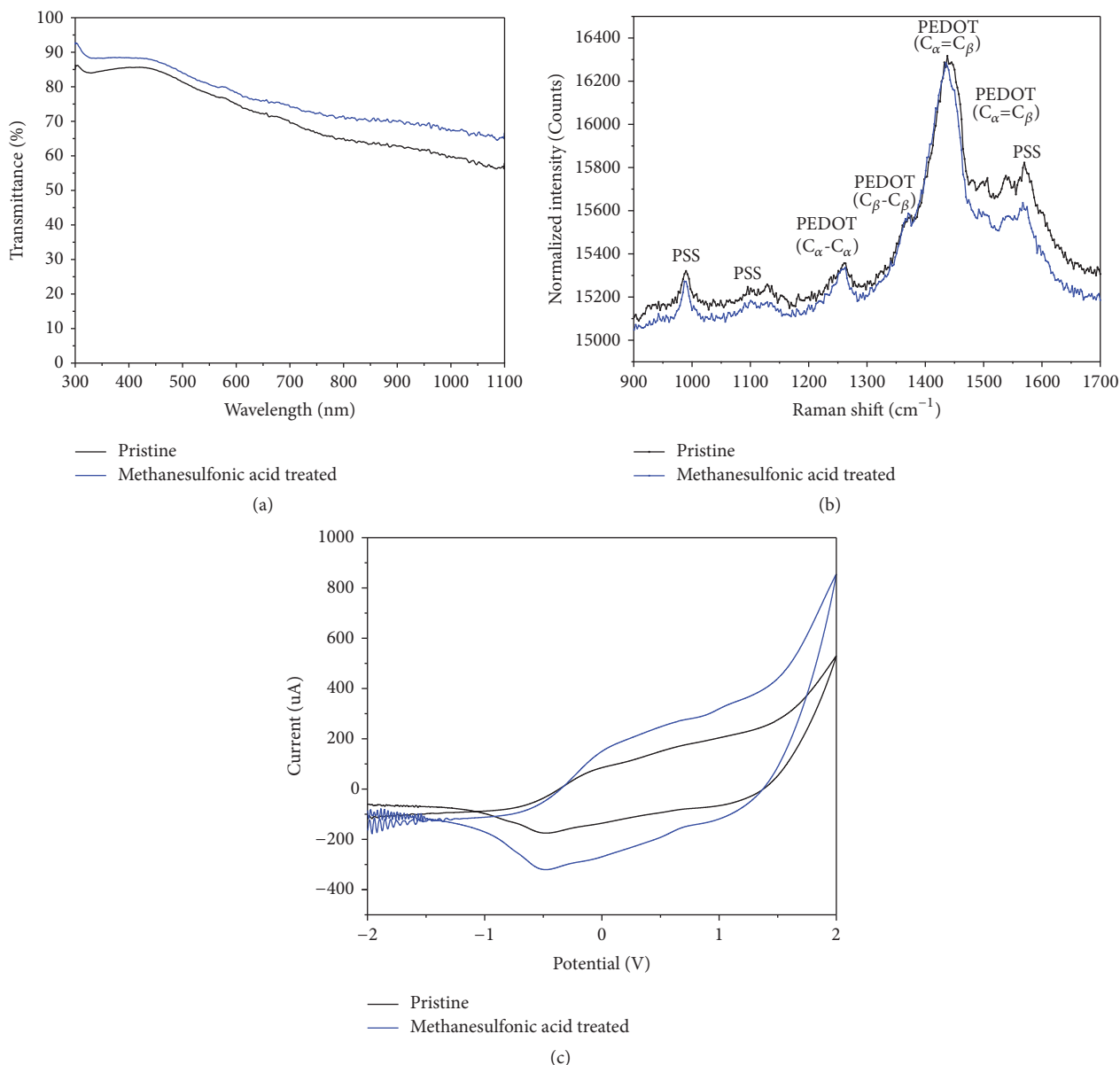


FIGURE 3: Characterizations of untreated and methanesulfonic acid-treated PEDOT:PSS films on glasses: (a) UV-vis-NIR spectra, (b) Raman spectra, and (c) cyclic voltammogram.

In Figure 3(b), Raman spectroscopy under 532 nm green light laser excitation provided the results correlated to the effect of acid on PEDOT chain with and without methanesulfonic acid treatment. The vibration mode at 1510, 1450, 1380, and 1270  $\text{cm}^{-1}$  indicated the position peaks of  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  asymmetrical,  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  symmetrical,  $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$  stretching, and  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\alpha$  interring stretching vibration of the five member rings of PEDOT, respectively. Similarly, the characteristic peaks of PSS chains can be specified at the vibration mode of 1000 and 1100  $\text{cm}^{-1}$  [10, 13, 31]. As a consequence, the Raman-fingerprint for treated samples (blue line) demonstrated lower peak intensity of PSS phases than the former (pristine film, black line) which came from acid removed some PSS from polymer films [23]. Thus, this characterization can

be also confirmed that PEDOT chain was deformed from benzenoid structure (coil) to quinoid structure (linear or expanded-coil). The Raman peaks at 1450  $\text{cm}^{-1}$  of PEDOT with treatment via acid solution are slightly shifted with respect to one another. In the linear structure, the neighboring thiophene rings in polymer chains are arranged in the same plan. The conjugate  $\pi$ -electron should be more delocalized than the original structure, responsible for the conductivity improvements [31, 32].

Cyclic voltammogram (see Figure 3(c)) revealed the redox behavior of PEDOT:PSS film coated on glasses as a working electrode in 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  aqueous solution with a scan rate 0.05 V/s. Ag/AgCl and Pt were used as reference and counter electrodes, respectively. Both anodic and cathodic

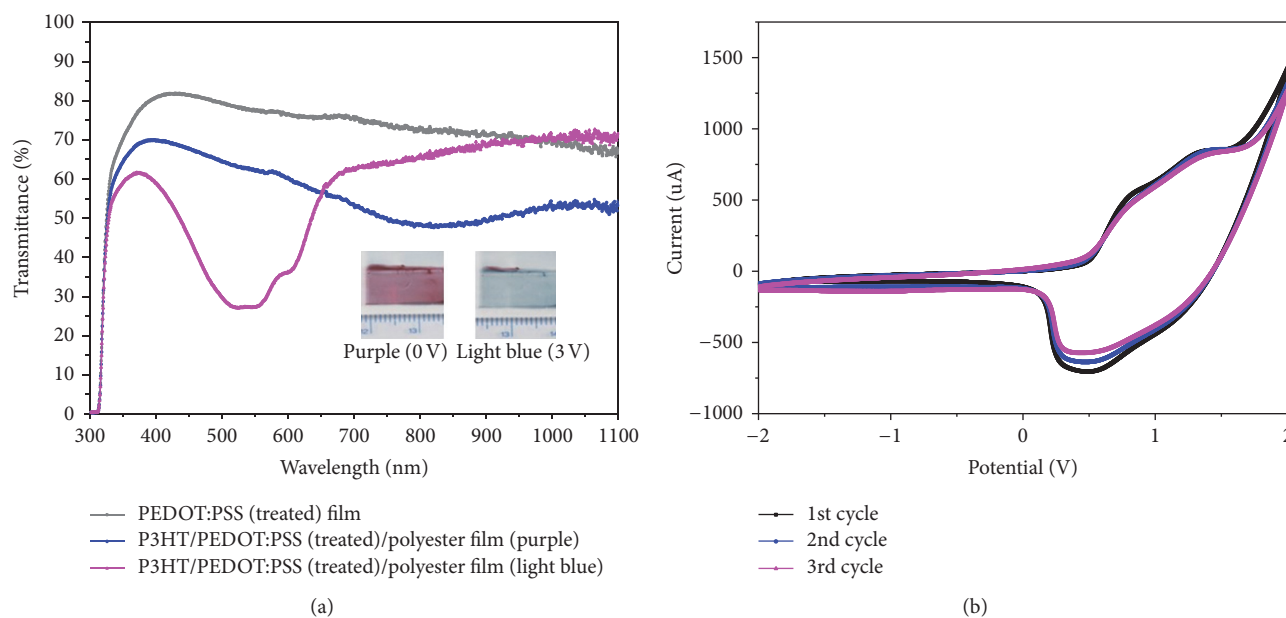


FIGURE 4: (a) UV-vis-NIR transmittance spectra and (b) cyclic voltammogram of P3HT film coated on PEDOT:PSS (treated)/polyester films anode for electrochromic devices at reduced and oxidized states (applied voltage = 3.0 V).

current peaks of pristine PEDOT:PSS films (black line) were less than the treated films (blue lines). Additionally, CV graph also declared that pristine films presented a low electrochemical behavior. Moreover, the color of working electrode made of the pristine PEDOT:PSS films did not change during the test. After treated with weak acid, the electrochemical activity of PEDOT:PSS films significantly increased in the potential range from  $-2.0$  to  $+2.0$  V. The color of PEDOT:PSS was also significantly changed from light blue to dark blue. The increase in separation of anodic and cathodic peaks implied that the electron self-exchange in polymer films as a result of acid-induced behavior [30], whereas redox process (reduction and oxidation) can be indicated in the potential range of CV characterization after the methanesulfonic acid treatment. The PEDOT polymer chains were altered from a core-shell structure to a linear or extended-coil structure induced by the weak acid [23, 31, 33].

**3.2. Application of Flexible Electrodes for Electrochromic Devices.** The fabrication and treatment conditions obtained from above parts can be used for fabrication of transparent conducting films on flexible substrates. Figure 4(a) represents the transmission of flexible working electrode based on a polyester substrate. Before coating of P3HT, the highest transmittance of treated PEDOT:PSS film (gray line) was  $>80\%$  which was same as a glass substrate. For the samples with P3HT coating, when the voltage at 3.0 V was applied, color of P3HT was changed from purple color to transparent-light blue and change the light transmission properties. The performance of P3HT/ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ -treated PEDOT:PSS/polyester film as working electrode presented switching responses with bleaching and color times of 3.0 and 5.0 s.

Figure 4(b) shows cyclic voltammogram of P3HT/ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ -treated PEDOT:PSS/polyester flexible electrode that was recorded in a solution of 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ /acetonitrile (ACN) with Ag/AgCl and Pt as reference and counter electrodes, respectively. The redox peak currents appeared at the range of voltage of  $-2.0$  to  $+2.0$  V with a scan rate of 0.02 V/s. The pristine of P3HT film was in neutral (insulating) state between voltage of  $-2.0$  and 0.0 V. The reversible oxidation/reduction processes were found between 0.0 and 2.0 V. The anodic current showed a peak at  $\sim 0.75$  and 1.25 V where color of P3HT films changed from purple to light blue. The reduction peak current showed at ca. 0.50 and 1.25 V along with purple color returning. The transition between the bipolaronic and polaronic charge carrier states also observed by these characterizations [24, 25].

From the above results, P3HT film can change color from purple to transparent-light blue in oxidation by penetration of  $\text{ClO}_4^-$  ion on its active surface after voltage applied.  $\text{ClO}_4^-$  ions in liquid electrolyte solution not only inserted into the active polymer film but also induced charge transfer into neighboring polymer molecules. The diffusion coefficient values for P3HT film at the oxidation of electrodes are larger than those of the reduction process. So, the redox processes of P3HT polymer film electrode, which is returned to normal state, associated with the dedoping of  $\text{ClO}_4^-$  ions out from polymer chains and took more time to remove because it has a slower switching configuration of P3HT than in the excited state [25, 34, 35]. The performance of P3HT/acid-treated PEDOT:PSS/polyester substrate presented the switching responses with bleaching and color times of 3.0 and 5.0 s (see Figures 5(a) and 5(b)). All lines of CV cycles were quite overlapped, indicating quite-stable polymer films for color change when the voltage was applied. A few changes in CV cycles from the first cycle were reported as because of swollen



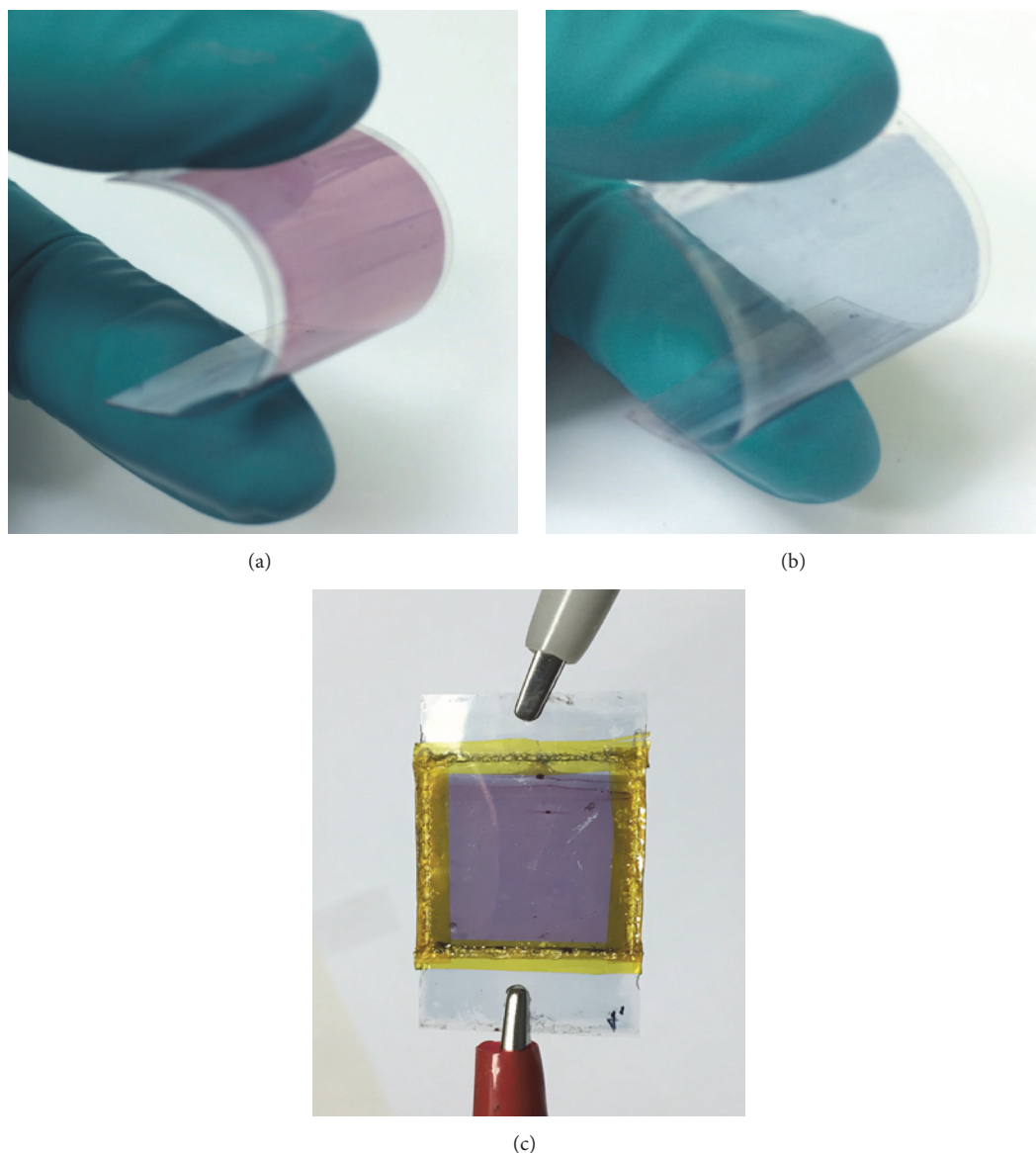


FIGURE 5: Photo images of P3HT/acid-treated PEDOT:PSS/polyester film at (a) normal and (b) excited states and (c) a prototype of close-film devices.

P3HT films [24, 25]. However, working polymer films can still change colors many times when the voltage was applied. These results indicated that the flexible films in this work are candidates for the development of flexible electrochromic devices. To show feasibility in utilization of flexible films as electrodes for flexible electrochromic devices, a prototype of close-film devices was fabricated and tested as shown in Figure 5(c).

#### 4. Conclusion

Electrical conductivity of PEDOT:PSS nanofilms can be enhanced with methanesulfonic acid treatment by only one-time convective deposition coating method. Mild acid is

alternative way to improve conductivity better than strong acid solution, because it has no damage on polymer films and plastic substrates. The electrical conductivity of PEDOT:PSS can be enhanced up to 1814 S/cm by 4 M methanesulfonic acid solution treatments due to the removal of some PSS chains. Obtained polymer films were created and used as flexible transparent conducting substrates instead of conventional FTO/ITO glasses. Finally, full flexible electrochromic devices were successfully fabricated with the structure of polyester/acid-treated PEDOT:PSS/P3HT/LiClO<sub>4</sub>/acid-treated PEDOT:PSS/polyester. P3HT as active layer can control light and showed high transparency after applying a small voltage (3.0 V). Switching responses of a bleaching and a color time demonstrated at 3.0 and 5.0 s, respectively. Flexible transparent conducting film showed a potential for

uses in an actual applications of not only electrochromic devices but also other applications, for example, solar cells and light emitting diodes.

## Competing Interests

The authors declare that there are no competing interests or conflict of interests regarding the publication of this paper.

## Acknowledgments

The authors are sincerely grateful to The Asahi Glass Foundation and The Thailand Research Fund (TRF) (TRG5780129) for providing partial research grants to support this work.

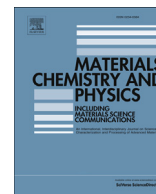
## References

- [1] L. L. Fernandes, E. S. Lee, and G. Ward, "Lighting energy savings potential of split-pane electrochromic windows controlled for daylighting with visual comfort," *Energy and Buildings*, vol. 61, pp. 8–20, 2013.
- [2] L. Liang, J. Zhang, Y. Zhou et al., "High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ultrathin nanosheets," *Scientific Reports*, vol. 3, article 1936, pp. 1–6, 2013.
- [3] Q. Jiang, S. Zhen, D. Mo et al., "Design and synthesis of 9,9-dioctyl-9H-fluorene based electrochromic polymers," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 325–334, 2016.
- [4] Y. He, Y. Xiong, J. Qiu et al., "Preparation and properties of all solid-state electrochromic thermal control thin film," *Physics Procedia*, vol. 18, pp. 61–65, 2011.
- [5] K. A. Gesheva, T. M. Ivanova, and G. Bodurov, "Transition metal oxide films: Technology and "smart Windows" electrochromic device performance," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, no. 4, pp. 635–639, 2012.
- [6] B. Lu, S. Zhen, S. Zhang, J. Xu, and G. Zhao, "Highly stable hybrid selenophene-3,4-ethylenedioxythiophene as electrically conducting and electrochromic polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 17, pp. 4896–4908, 2014.
- [7] S. Ming, S. Zhen, X. Liu et al., "Chalcogenodiazolo[3,4-c]pyridine based donor-acceptor polymers for green and near-infrared electrochromics," *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 48, pp. 8248–8258, 2015.
- [8] O. Inganäs, "Organic photovoltaics: avoiding indium," *Nature Photonics*, vol. 5, no. 4, pp. 201–202, 2011.
- [9] Y. Xia and J. Ouyang, "Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films through a treatment with organic carboxylic acids and inorganic acids," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 2, pp. 474–483, 2010.
- [10] S. H. Chang, C. Chiang, F. Kao, C. Tien, and C. Wu, "Unraveling the enhanced electrical conductivity of PEDOT: PSS thin films for ITO-free organic photovoltaics," *IEEE Photonics Journal*, vol. 6, no. 4, pp. 1–7, 2014.
- [11] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, and J. R. Reynolds, "Electrochromic organic and polymeric materials for display applications," *Displays*, vol. 27, no. 1, pp. 2–18, 2006.
- [12] Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, "Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 2436–2440, 2012.
- [13] M. Reyes-Reyes, I. Cruz-Cruz, and R. López-Sandoval, "Enhancement of the electrical conductivity in PEDOT: PSS films by the addition of dimethyl sulfate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 47, pp. 20220–20224, 2010.
- [14] Y. Xia, H. Zhang, and J. Ouyang, "Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with zwitterions and their application in polymer photovoltaic cells," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 43, pp. 9740–9747, 2010.
- [15] D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, "Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9662–9671, 2012.
- [16] H. Okuzaki, Y. Harashina, and H. Yan, "Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 1, pp. 256–261, 2009.
- [17] P. Wilson, C. Lekakou, and J. F. Watts, "In-plane conduction characterisation and charge transport model of DMSO co-doped, inkjet printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 12, pp. 3277–3285, 2013.
- [18] T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, "PEDOT nanocrystal in highly conductive PEDOT:PSS polymer films," *Macromolecules*, vol. 45, no. 9, pp. 3859–3865, 2012.
- [19] Z. Zhu, H. Song, J. Xu, C. Liu, Q. Jiang, and H. Shi, "Significant conductivity enhancement of PEDOT:PSS films treated with lithium salt solutions," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 1, pp. 429–434, 2014.
- [20] W. Meng, R. Ge, Z. Li et al., "Conductivity enhancement of PEDOT:PSS films via phosphoric acid treatment for flexible all-plastic solar cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 25, pp. 14089–14094, 2015.
- [21] Y. Xia and J. Ouyang, "Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 13, no. 10, pp. 1785–1792, 2012.
- [22] D. A. Mengistie, C.-H. Chen, K. M. Boopathi, F. W. Pranoto, L.-J. Li, and C.-W. Chu, "Enhanced thermoelectric performance of PEDOT:PSS flexible bulky papers by treatment with secondary dopants," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 94–100, 2015.
- [23] J. Ouyang, "Solution-processed pedot:pss films with conductivities as indium tin oxide through a treatment with mild and weak organic acids," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 24, pp. 13082–13088, 2013.
- [24] J.-H. Huang, C.-Y. Yang, C.-Y. Hsu et al., "Solvent-annealing-induced self-organization of poly(3-hexylthiophene), a high-performance electrochromic material," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 12, pp. 2821–2828, 2009.
- [25] Y. Kim, Y. Kim, S. Kim, and E. Kim, "Electrochromic diffraction from nanopatterned poly(3-hexylthiophene)," *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5277–5284, 2010.
- [26] C. Girotto, B. P. Rand, J. Genoe, and P. Heremans, "Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 454–458, 2009.

- [27] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [28] A. L. Weldon, P. Kumnorkaew, B. Wang, X. Cheng, and J. F. Gilchrist, "Fabrication of macroporous polymeric membranes through binary convective deposition," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4532–4540, 2012.
- [29] B. G. Prevo, J. C. Fuller, and O. D. Velev, "Rapid deposition of gold nanoparticle films with controlled thickness and structure by convective assembly," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 1, pp. 28–35, 2005.
- [30] P. Kumnorkaew, Y.-K. Ee, N. Tansu, and J. F. Gilchrist, "Investigation of the deposition of microsphere monolayers for fabrication of microlens arrays," *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12150–12157, 2008.
- [31] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment," *Polymer*, vol. 45, no. 25, pp. 8443–8450, 2004.
- [32] A. Keawprajak, W. Koetnuyom, P. Piyakulawat, K. Jiramitmongkon, S. Pratontep, and U. Asawapirom, "Effects of tetramethylene sulfone solvent additives on conductivity of PEDOT:PSS film and performance of polymer photovoltaic cells," *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, vol. 14, no. 1, pp. 402–410, 2013.
- [33] J. Fei, K. G. Lim, and G. T. R. Palmore, "Polymer composite with three electrochromic states," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 12, pp. 3832–3839, 2008.
- [34] G. Schopf and G. Kossmehl, "Introduction," in *Polythiophenes—Electrically Conductive Polymers*, vol. 129 of *Advances in Polymer Science*, pp. 3–36, Springer, Berlin, Germany, 1997.
- [35] K. Lin, S. Ming, S. Zhen, Y. Zhao, B. Lu, and J. Xu, "Molecular design of DBT/DBF hybrid thiophenes  $\pi$ -conjugated systems and comparative study of their electropolymerization and optoelectronic properties: from comonomers to electrochromic polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 25, pp. 4575–4587, 2015.







# Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO<sub>2</sub> fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties

Jiraporn Payormhorm<sup>a, b</sup>, Surawut Chuangchote<sup>c, d, \*</sup>, Kunlanan Kiatkittipong<sup>e</sup>, Siriluk Chiarakorn<sup>f</sup>, Navadol Laosiripojana<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand

<sup>b</sup> Centre of Excellence on Energy Technology and Environment, Science and Technology Postgraduate Education and Research Development Office, Bangkok, Thailand

<sup>c</sup> Department of Tool and Materials Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand

<sup>d</sup> Nanoscience and Nanotechnology Graduate Program, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand

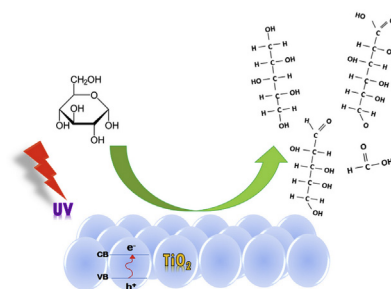
<sup>e</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>f</sup> Division of Environmental Technology, School of Energy Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand

## HIGHLIGHTS

- Xylitol obtained from photocatalytic conversion of glucose is reported.
- Reaction pathways of photocatalytic glucose conversion to high-value chemicals are proposed.
- Surface area of TiO<sub>2</sub> is controlled by surfactant-assisted fabrication methods.
- Models of TiO<sub>2</sub> particle formation without and with PEG and CTAB are proposed.
- The process has low energy consumption and can operate under mild condition.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 November 2016

Received in revised form

3 February 2017

Accepted 31 March 2017

Available online 22 April 2017

## ABSTRACT

High-value chemicals can be converted from biomass and its derivatives by various methods. In this work, gluconic acid was obtained from photocatalytic conversion of glucose with synthesized TiO<sub>2</sub>. Moreover, another high-value chemical, xylitol, was firstly found from the photocatalysis in this work. Arabinose and formic acid are other co-products obtained from the reactions. Two surfactants, polyethylene glycol (PEG) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), were used in conventional sol-gel (SG), ultrasonication sol-gel (US), and hydrothermal (HD) methods to fabricate TiO<sub>2</sub> with different structural and textural properties. Appropriate surface area and phase composition of TiO<sub>2</sub> for production

\* Corresponding author. Department of Tool and Materials Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand.

E-mail addresses: [jiraporn.p330@gmail.com](mailto:jiraporn.p330@gmail.com) (J. Payormhorm), [surawut.chu@kmutt.ac.th](mailto:surawut.chu@kmutt.ac.th) (S. Chuangchote), [kunlanan.kia@kmitl.ac.th](mailto:kunlanan.kia@kmitl.ac.th) (K. Kiatkittipong), [siriluk.chi@kmutt.ac.th](mailto:siriluk.chi@kmutt.ac.th) (S. Chiarakorn), [navadol\\_l@jgsee.kmutt.ac.th](mailto:navadol_l@jgsee.kmutt.ac.th) (N. Laosiripojana).

**Keywords:**

Biomass conversion  
Photocatalysis  
High-value chemical  
Titanium dioxide  
Surfactant

of the highest yields of gluconic acid and xylitol were investigated. It was found that all surfactant-assisted fabrications increased surface area and anatase content of TiO<sub>2</sub> photocatalysts, resulting in high glucose conversion and high yields of xylitol, arabinose and formic acid. The highest yield of xylitol (6.45%) was obtained from US/CTAB-TiO<sub>2</sub>. Unfortunately, the yield of gluconic acid did not increase by increasing time, because it was also decomposed during photocatalysis. The moderate photocatalysis was found from SG/PEG-TiO<sub>2</sub> (100% anatase, surface area 5.93 m<sup>2</sup>/g) that provided the highest yield of gluconic acid (7.6%) in 120 min.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Biomass conversion has attracted much attention as one of promising technologies to produce renewable chemicals and energy in the future. Generally, biomass consists of hydrocarbon compounds like fossil fuels, but its chemical compositions are different. Hydrocarbon compounds in biomass have been used as intermediate platform molecules to produce chemicals and fuels [1–3]. Moreover, its components (i.e., cellulose and lignin) have been applied in fabrication of bio-based materials for solar energy conversion and energy storage device, such as solar cells [4], batteries [5], supercapacitors [6], etc.

Glucose is one of monosaccharide found in structure of plant biomass [3,7]. It is transformed to variety forms of high-value chemicals and fuels, such as gluconic acid, glucaric acid, arabinitol, 5-hydroxymethylfurfural, ethanol, H<sub>2</sub>, etc. [2,8]. There are various technologies that can be used to convert glucose to fuels and high-value chemicals. However, these technologies are thermodynamically and/or biochemically conversion processes which are limited by some restrictions in practice, such as high cost of reagents and equipment, high energy consumption and harsh reaction conditions. Therefore, the exploration of new routes for the production of platform chemicals or fuels from biomass is becoming increasingly important.

Photocatalysis is one of the promising processes for energy and chemical production, because it can be performed under solar irradiation at room temperature and mild conditions [9]. It is considered as clean, effective, energy-saving, simple, ecologically benign and low cost technology [10]. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been considered to be the most attractive heterogeneous photocatalyst, since it presents excellent photocatalytic activity, strong oxidizing ability, chemical stability, long durability, nontoxicity, low cost and transparency to visible light [11]. Therefore, it has been widely used as a versatile material with applications in the production of electrodes, capacitors, solar cells, chemical catalysis, photocatalysis, degradation of organic species in waste water and H<sub>2</sub> production [12–14].

Previously reported photocatalytic reactions of glucose are mostly focused on glucose conversion and H<sub>2</sub> production, in which only gaseous products got attentions [15–17]. For more study of photocatalytic conversion of glucose, products in the liquid phase should be considered as well. In the opened literature, there are not many reports studied on the liquid phase products. Colmenares et al. (2013) studied the photocatalytic conversion of glucose with their synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Two high-value chemicals, i.e. gluconic and glucaric acids, were found [18]. However, at the high level of glucose conversion, almost glucose was converted to be CO<sub>2</sub> and selectivity of photocatalysis for high-value products was relatively low. Therefore, the suitable, mild-conditional photocatalysis with high conversion and high product selectivity should be further considered.

The aim of this research is to study the effects of structural and textural properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on photocatalytic

conversion of glucose and yield of desired high-value chemicals in different fabrication techniques. In this study, we focused on the formation of gluconic acid and xylitol which have been mentioned as top value chemicals from biomass [1]. Interestingly, differently from other reports, we firstly found that xylitol can also be produced from photocatalytic conversion of glucose. The gluconic acid is selected as the preferred high-value chemicals from photocatalysis, because of its benefits and costs, and because it has been reported to convert from glucose by photocatalysis [8,9,18]. Additionally, arabinose (a C5 sugar) and formic acid are other coproducts that were also obtained from this work.

A well-known process for the preparation of nanomaterial is the sol-gel synthesis. In many works, some surfactants were also used to assist in the conventional sol-gel method [19,20]. In this contribution, we used conventional sol-gel and modified sol-gel techniques (ultrasonication- and thermal-assisted techniques) to fabricate conventional TiO<sub>2</sub> photocatalysts with different structural and textural properties. Moreover, two different types of surfactants were used to assist in all TiO<sub>2</sub> fabrication techniques. The obtained TiO<sub>2</sub> photocatalysts were characterized and used in photocatalytic conversion of glucose to high-value products as mentioned above.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Titanium(IV) butoxide ( $\geq 97.0\%$ ) was purchased from Fluka (USA). Acetylacetone was obtained from Sigma-Aldrich (USA). Analytical-grade 2-propanol was obtained from QR&C (New Zealand). Polyethylene glycol (PEG, HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, molecular weight = 4000) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, molecular weight = 364.46) from Ajax Finechem (Australia) were used as received. D(+)-glucose monohydrate was obtained from Carlo Erba Reagents (France). Acetonitrile was manufactured from Honeywell Burdick and Jackson (USA).

### 2.2. Synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

#### 2.2.1. Sol-gel method

Titanium(IV) butoxide (17.1446 g) was mixed with the same moles of acetylacetone to slowdown hydrolysis and condensation reactions [21]. Subsequently, Milli-Q water (133 ml) was slowly added into the mixed solution under continuous stirring at room temperature, followed by addition of 2-propanol (67 ml). Mixed solution was kept at room temperature for 24 h for gel formation. TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method is denoted as SG-TiO<sub>2</sub>.

#### 2.2.2. Ultrasonic-assisted sol-gel method

TiO<sub>2</sub> fabricated by ultrasonic-assisted sol-gel method was synthesized in the same manner as the conventional sol-gel method, followed by treatment with ultrasonication (35 kHz, 320 W, Sonorex Digitec, Bandelin) for 1 h. The solution was then aged at



room temperature for 24 h. TiO<sub>2</sub> fabricated by ultrasonic-assisted sol-gel method is denoted as US-TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.3. Hydrothermal method

TiO<sub>2</sub> synthesized by hydrothermal method was fabricated in the same manner of ultrasonication method, but the mixture solution after ultrasonication was performed in a Teflon-lined stainless-steel reactor with heating up to 120 °C for 2 h. The stirring speed during hydrothermal process was kept constant at 400 rpm. The synthesized TiO<sub>2</sub> particles were separated from the solution by centrifugation. TiO<sub>2</sub> synthesized by hydrothermal method called HD-TiO<sub>2</sub>.

All synthesis methods, TiO<sub>2</sub> particles were dried in an oven at 80 °C overnight. The as-synthesized TiO<sub>2</sub> particles were pulverized and were then calcined at 500 °C for 2 h.

For surfactant-assisted fabrication method, after mixing of titanium(IV) butoxide with acetylacetone, instead of Milli-Q water, a surfactant (PEG or CTAB) solution (133 ml) was slowly added into the precursor solution under continuously stirring at room temperature, followed by addition of 2-propanol. Other processes in all sol-gel, ultrasonication and hydrothermal methods, are same as above.

### 2.3. Characterizations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

The microstructure of TiO<sub>2</sub> particles was analyzed by a scanning electron microscope (SEM; JEOL JSM-6500FE). Electron beam energy of 20 kV was used for analysis. The constituent phases were determined by X-ray diffraction (XRD; Rigaku Rint 2100) with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm) at 40 kV and 30 mA. The average crystal sizes were estimated from the line broadening of X-ray diffraction reflections using Scherrer Equation (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $D$  is crystallite size,  $K$  is a coefficient (0.94),  $\lambda$  is wavelength of the X-ray radiation,  $\beta$  is full-width at half-maximum (FWHM) intensity of peak, and  $\theta$  is diffraction angle. The ratio of TiO<sub>2</sub> anatase to rutile phase can be calculated from Equation (2):

$$A = \frac{1}{1 + 1.26(I_R/I_A)} \quad (2)$$

where  $I_A$  and  $I_R$  are diffraction intensities of anatase (101) and rutile (110) crystalline phases at  $2\theta = 25.21$  and  $27.41^\circ$ , respectively. The content of amorphous TiO<sub>2</sub> was not taken into consideration.

The surface area of the TiO<sub>2</sub> photocatalyst was measured according to Brunauer-Emmett-Teller (BET) method by N<sub>2</sub> adsorption using a Belsorp Mini II equipment with bath temperature of 77.0 K. The photocatalyst samples were outgassed for 4 h at 110 °C before the test.

Band gap energies of samples were determined using UV–vis diffuse reflectance with a UV-3100 Shimadzu spectrophotometer equipped with an integrating sphere in the range of 200–900 nm. Band-gaps can be estimated from equation (3):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

where  $h$  is Planck's constant ( $6.626 \times 10^{-34}$  J/s),  $C$  is the speed of light ( $3 \times 10^8$  m/s), and  $\lambda$  is cut-off wavelength.

### 2.4. Photocatalytic reaction

Glucose solution (1 g/L) was prepared in a mixture of Milli-Q

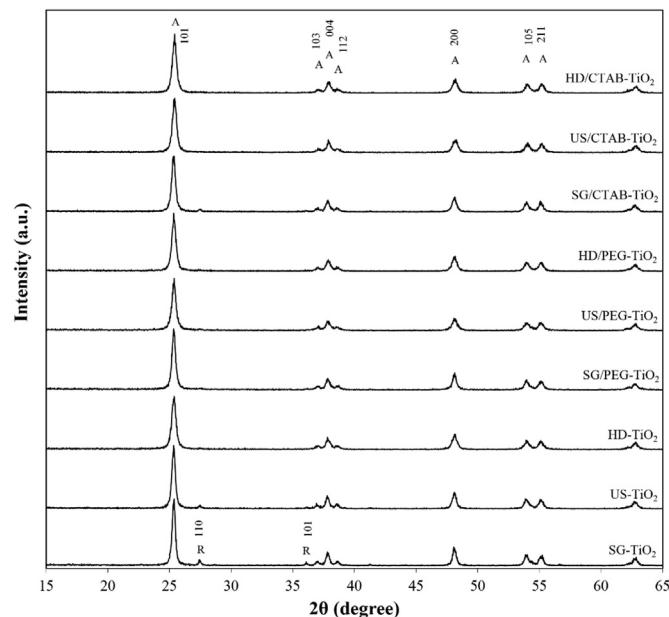
water and acetonitrile (10:90 v/v) [10]. The solution was then transferred into a borosilicate cylindrical double-walled reactor. TiO<sub>2</sub> powders (1 g/L) were suspended in the glucose solution with continuous stirring for 30 min in dark condition for completed adsorption of glucose on the TiO<sub>2</sub> surfaces. A 400-W mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 365$  nm) was used as a light source to irradiate the samples. The reaction temperature was maintained by a cooling water system. The samples were taken from the photoreactor at specified times. They were then filtrated through 0.22- $\mu\text{m}$  nylon filter before the product analysis. Glucose conversion and product yield were monitored by a high-performance liquid chromatography instrument (HPLC, Shimadzu, LC-20AD pump) equipped with a refractive index detector (Shimadzu RID-10A). Separation was performed via an Aminex HPX-87H column ( $300 \times 7.8$  mm) at 65 °C using 5 mM sulfuric acid as the mobile phase.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterizations of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

XRD analysis of synthesized TiO<sub>2</sub> is shown in Fig. 1. It is clearly observed that all samples exhibit high crystallinity of anatase phase. The characteristic peaks at  $25.21^\circ$ ,  $37.91^\circ$ ,  $47.81^\circ$ ,  $53.81^\circ$  and  $55^\circ$  represent the indices of (101), (004), (200), (105) and (211) planes of anatase phase, respectively. These peaks correspond to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) card file number 21-1272 [22]. The occurrences of the weak diffraction peaks at  $27.41^\circ$  and  $36.11^\circ$  in SG-TiO<sub>2</sub>, US-TiO<sub>2</sub> and SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> relate to (110) and (101) planes of small rutile phase that correspond to JCPDS card file number 21-1276 [22]. Rutile crystal was possible to form in thermal treatment at high temperature [23] (i.e., 500 °C in this work).

The approximated crystallite size and phase identification of TiO<sub>2</sub> from XRD analysis are shown in Table 1. We observed that US-TiO<sub>2</sub> showed the highest crystallite size of anatase (84.72 nm) amongst all the synthesized TiO<sub>2</sub> samples. Its anatase content was slightly higher than that of SG-TiO<sub>2</sub>. This result can be explained



**Fig. 1.** XRD patterns of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts without and with surfactants (PEG and CTAB) via sol-gel (SG), ultrasonication (US) and hydrothermal (HD) methods (A = anatase and R = rutile).

**Table 1**  
Summary of structural and textural properties, and band gaps of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

Photocatalyst	XRD				$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$E_{\text{gap}}$ (ev)
	Crystallite size (nm)		Crystal phase (%)			
	Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase	Rutile		
SG-TiO <sub>2</sub>	30.30	127.96	89.74	10.26	2.12	3.00
US-TiO <sub>2</sub>	84.72	64.48	92.89	7.11	2.65	3.01
HD-TiO <sub>2</sub>	26.53	—	100.0	—	29.2	3.08
SG/PEG-TiO <sub>2</sub>	26.50	—	100.0	—	5.93	3.11
US/PEG-TiO <sub>2</sub>	26.53	—	100.0	—	7.44	3.10
HD/PEG-TiO <sub>2</sub>	23.58	—	100.0	—	33.5	3.10
SG/CTAB-TiO <sub>2</sub>	26.46	81.42	93.95	6.05	25.79	3.03
US/CTAB-TiO <sub>2</sub>	26.57	—	100.0	—	41.78	3.07
HD/CTAB-TiO <sub>2</sub>	23.65	—	100.0	—	30.30	3.11

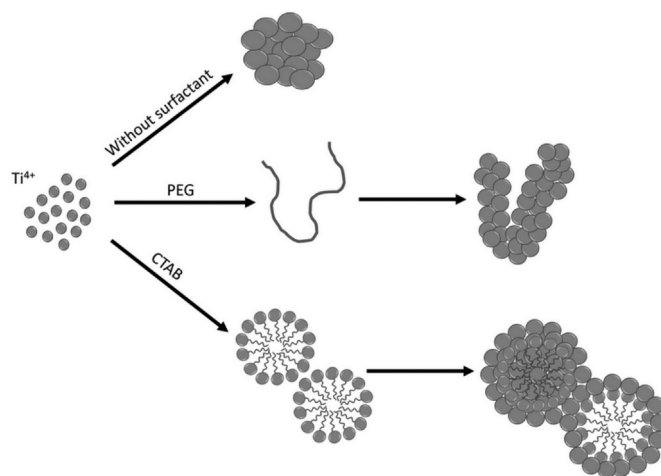
considering that the implosive bubbles/cavities in the bulk of the sol medium during ultrasonication caused small nucleus formations of US-TiO<sub>2</sub> particles [18]. This small nuclei were also separately growth and then the crystallite size of anatase increased after calcination.

In case of surfactant assisted fabrications, the presence of surfactants tended to reduce anatase crystal size, while the contents of anatase increased. Anatase was formed with small crystallite sizes (in the range of 23.5–26.5 nm). The reduction of anatase crystallite size and the suppression of anatase to rutile phase transformation could be annotated that both PEG and CTAB surfactants interrupted the heat transferred to bulk of the sample during calcination. Notably, SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> showed the small percentage of rutile crystal phase (6.05%) with the crystallite size of 81.42 nm, while SG/PEG-TiO<sub>2</sub> showed 100% anatase. This indicates that the small molecular-weight-surfactant CTAB in the synthesis had smaller suppression of phase transformation than the high molecular-weight-surfactant PEG polymer.

Considering surface areas of non-surfactant-assisted photocatalysts (Table 1), SG-TiO<sub>2</sub> and US-TiO<sub>2</sub> had significantly lower surface area (2.1–2.7 m<sup>2</sup>/g) than HD-TiO<sub>2</sub> (29.2 m<sup>2</sup>/g). The presence of PEG or CTAB during TiO<sub>2</sub> synthesis increased the surface area of TiO<sub>2</sub> photocatalysts compared with the absent ones. These were relatively observed in all synthesis methods. Obviously, for CTAB, specific surface area of TiO<sub>2</sub> was significantly higher than ones of TiO<sub>2</sub> synthesized from non-surfactant assisted methods (ca. 12–15 times) in sol-gel and ultrasonication syntheses.

PEG and CTAB are well-known as non-ionic and cationic surfactants, respectively. PEG is a polymer-based surfactant, it has oxygen atoms in the polyethylene oxide structure. The oxygen in the molecular chain of PEG could interact with Ti<sup>4+</sup> metal ions via formation of hydrogen bonds during the sol process. The random interactions of Ti<sup>4+</sup> ions also occurred on the PEG polymer chain at the molecular level [24]. For CTAB, it could reduce the surface tension and make the high dispersion of TiO<sub>2</sub> precursor in solution during sol-gel reaction [25,26]. Moreover, CTAB micelles were formed in the solution, the hydrophilic groups of the CTAB micelles could interact with an intermediated compound for hydrolysis of titanium (IV) butoxide [27]. A possible formation mechanism of TiO<sub>2</sub> particles with PEG and CTAB surfactants is shown in Fig. 2.

In this study, we found that the highest surface area of TiO<sub>2</sub> could be obtained from US/CTAB-TiO<sub>2</sub> (41.78 m<sup>2</sup>/g). This can be explained considering that the sonic wave during ultrasonication further aid in getting smaller micelles in TiO<sub>2</sub> solution. These smaller micelles acted as small reaction sites for TiO<sub>2</sub> formation and avoided the aggregation of TiO<sub>2</sub> particles. After calcination at 500 °C, CTAB micelles were burned away, leaving small separated



**Fig. 2.** A proposed mechanism of TiO<sub>2</sub> particle formation without and with PEG and CTAB surfactants.

particles. However, the surface areas of SG/PEG-TiO<sub>2</sub> and US/PEG-TiO<sub>2</sub> (5.9–7.4 m<sup>2</sup>/g) were lower than that of SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> and US/CTAB-TiO<sub>2</sub> (25.8–41.8 m<sup>2</sup>/g). This indicates that the generation of micelles in the case of CTAB showed more effectiveness in dispersion of TiO<sub>2</sub> precursors than in the case of non-ionic polymer chains in PEG.

Interestingly, the use of surfactants in hydrothermal fabrication did not significantly change the crystallite size and BET surface area of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. It was possibly that the high temperature in fabrication of TiO<sub>2</sub> (120 °C in this work) resulted in breaking CTAB micelles and PEG structures. The crystal growth was then suppressed with the increase of thermal molecular motions [28]. In addition, all of fabricated TiO<sub>2</sub> provided quite same band gaps in the range of 2.95–3.11 eV (Table 1), which are the conventional gaps for anatase TiO<sub>2</sub>. The decrease of the energy gap was associated with the phase transformation from anatase to rutile in some TiO<sub>2</sub> samples (SG-TiO<sub>2</sub>, US-TiO<sub>2</sub> and SG/CTAB-TiO<sub>2</sub>). These band-gap results were well corresponding with XRD patterns in Fig. 1.

SEM images of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized via various synthesis processes with and without surfactants are given in Fig. 3. The images of TiO<sub>2</sub> fabricated from all non-surfactant-assisted methods showed aggregation of TiO<sub>2</sub> particles, especially in the cases of sol-gel and ultrasonication methods. This morphology could confirm the low surface area of photocatalysts. The spherical shape of particles was observed in the HD-TiO<sub>2</sub> photocatalyst that its particle sizes were slightly smaller than that of SG-TiO<sub>2</sub> and US-TiO<sub>2</sub>. Even the precursor solutions in all sol-gel, ultrasonication and hydrothermal synthesis methods were same, but in hydrothermal process, stirring and heat were applied during the particle precipitation. Motion of TiO<sub>2</sub> during particle precipitation caused some separation of particles to form spherical particles.

The obtained particles from ultrasonication were not clearly observed in spherical shape and some particles were formed irregular small fragments. In addition, the formation of TiO<sub>2</sub> particles on different structures of PEG and CTAB surfactants resulted in clearly reduction of the aggregation of TiO<sub>2</sub> particles. The morphological appearances of PEG and CTAB assisted-TiO<sub>2</sub> particles were also different, corresponding to the proposed mechanism in Fig. 2.

### 3.2. Photocatalytic conversion of glucose to high-value chemicals

Glucose was converted to form high-value chemicals via photocatalysis under UV irradiation (wavelength = 365 nm) using



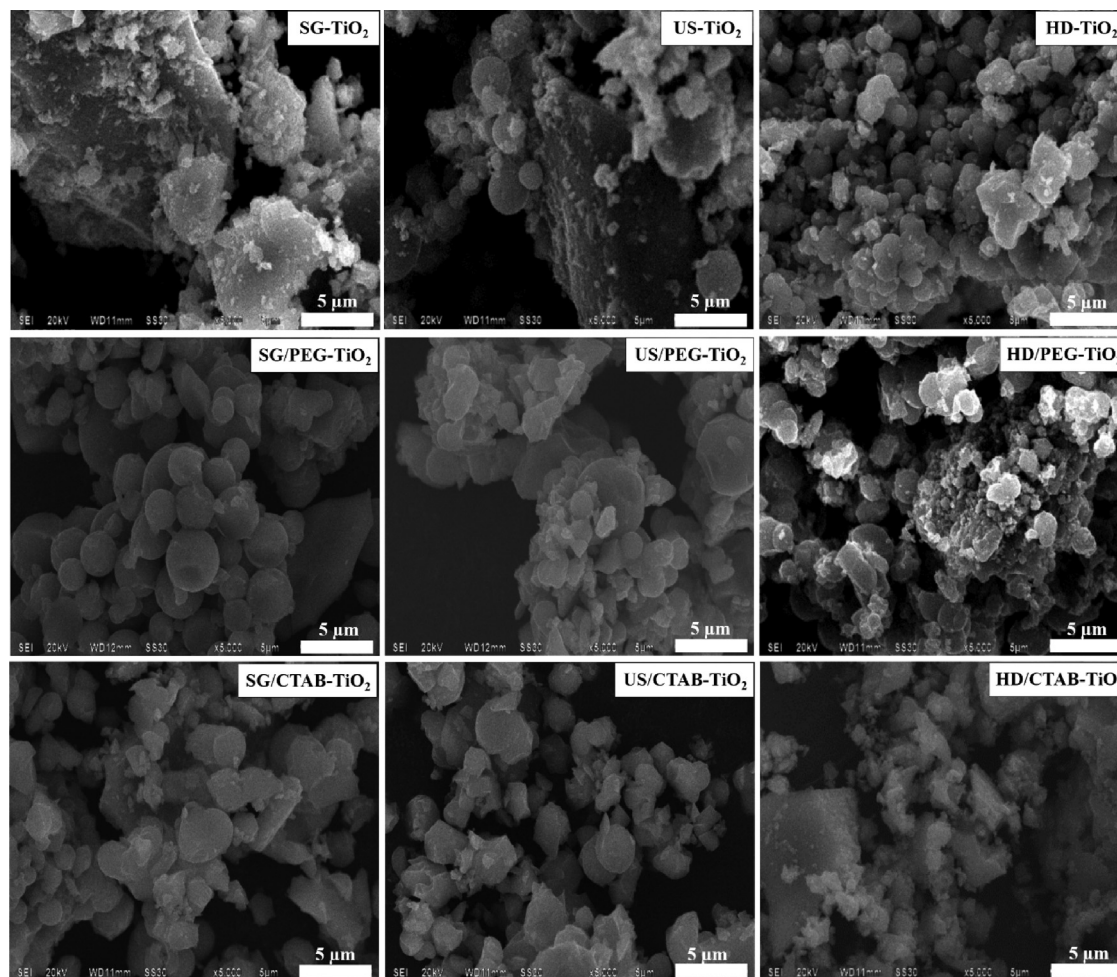


Fig. 3. SEM images of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized via sol-gel, ultrasonication and hydrothermal methods without and with surfactants (PEG and CTAB).

various  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. The main products in solution obtained from photocatalytic conversion of glucose were gluconic acid, arabinose, xylitol and formic acid. The interesting chemicals were xylitol and gluconic acid, because both xylitol and gluconic acid are high-value chemicals from biomass, called “platform molecules”, which can be further synthesized for other specific chemicals. Also, they are currently approved for use in foods, pharmaceuticals and oral health products [1,8].

We proposed a pathway model of glucose conversion to gluconic acid, arabinose, xylitol and formic acid in this contribution, as shown in Fig. 4. Conversion of glucose to these chemicals can be

possibly described via 3 main reactions. For the first reaction, glucose reactant is oxidized by hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) in photocatalysis and forms gluconic acid. These  $\cdot\text{OH}$  radicals are initiated by a nucleophilic attraction of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on  $\text{TiO}_2$  surface at lattice O sites ( $\text{Ti}-\text{O}\cdot$ ). These  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are then oxidized to  $\cdot\text{OH}$  by hole at the valence band of  $\text{TiO}_2$ . For the second one, gluconic acid can be converted to be arabinose and formic acid via photocatalytic decarboxylation [29]. For the last one, xylitol formation, it is possibly produced from photocatalytic decomposition of glucose. The efficiency of photodecomposition depends on the amount of applied irradiation energy. The photocatalytic

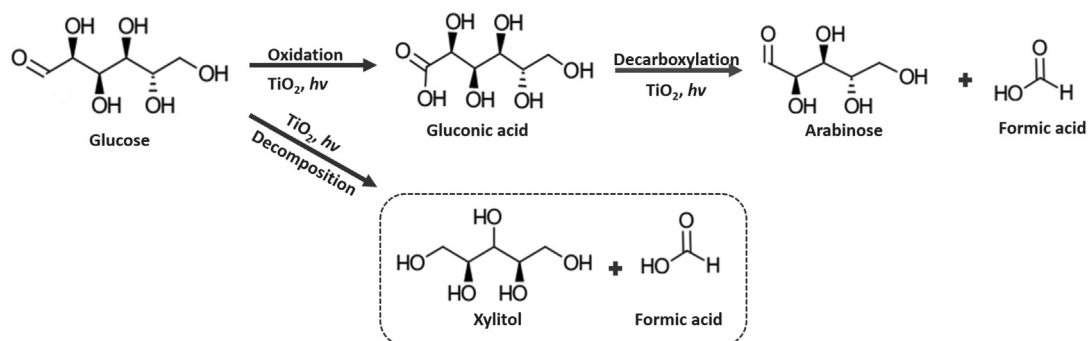
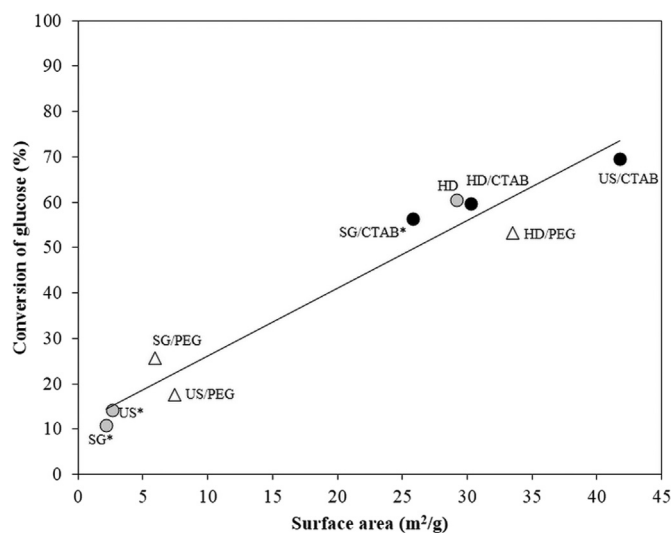


Fig. 4. Proposed reaction pathways of photocatalytic conversion of glucose to gluconic acid, arabinose, xylitol and formic acid by  $\text{TiO}_2$  photocatalysts.



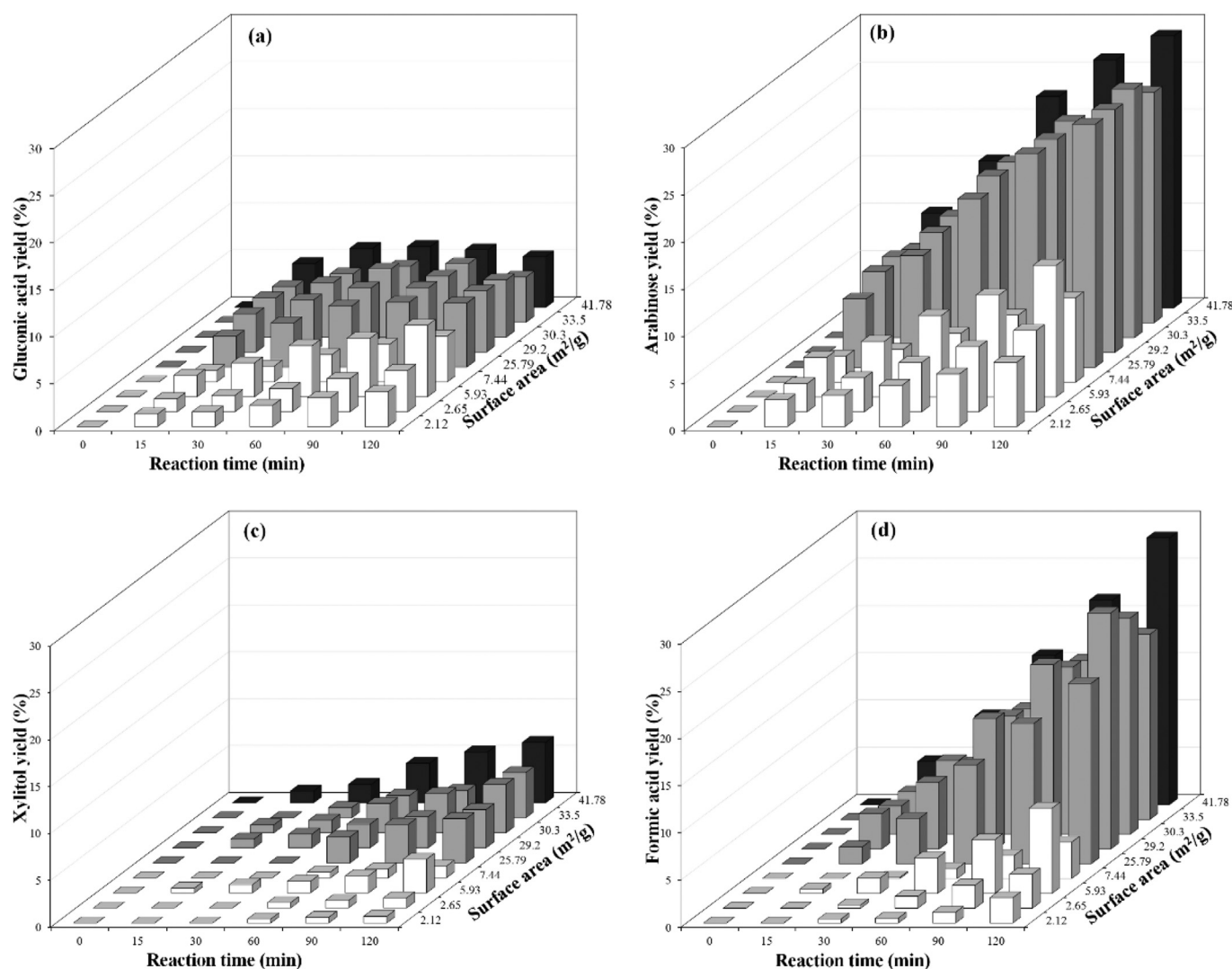
**Fig. 5.** Photocatalytic conversion of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized without (●) and with PEG (Δ) or CTAB (●) via sol-gel (SG), ultrasonication (US) and hydrothermal methods (HD) (asterisk symbol (\*) refers to the mixture phase of anatase and rutile, so no asterisk symbol refers to 100% anatase).

conversions of glucose to gluconic acid and xylitol are interesting routes, because this process reduced the energy consumption and operated under mild condition compared with catalytic-thermochemical and biological processes.

### 3.2.1. Effect of $\text{TiO}_2$ fabrication techniques on photocatalytic activity

Different  $\text{TiO}_2$  techniques resulted in different surface areas and photocatalytic activity for glucose conversion as shown in Fig. 5. Without surfactant in synthesis, although surface area of SG- $\text{TiO}_2$  and US- $\text{TiO}_2$  were not quite different, the glucose conversion of US- $\text{TiO}_2$  was relatively higher than that of SG- $\text{TiO}_2$ . This is because, during ultrasonication, the oxygen vacancies probably generated on  $\text{TiO}_2$  and further enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic activity. These oxygen vacancies acted as electron donors, facilitating transport and separation of photo-excited charges. They then reduced the rate of electron/hole recombination [30]. The high surface-area HD- $\text{TiO}_2$  ( $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gave higher glucose conversion compared with SG- $\text{TiO}_2$  and US- $\text{TiO}_2$  because it had larger adsorption site for glucose substrate.

Considering the CTAB assisted- $\text{TiO}_2$  fabrication, the conversion of glucose with US/CTAB- $\text{TiO}_2$  apparently showed the highest conversion of glucose (69.5%), because US/CTAB- $\text{TiO}_2$  had higher



**Fig. 6.** Product yields of (a) gluconic acid, (b) arabinose, (c) xylitol and (d) formic acid from photocatalytic conversion of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with different surface areas: white = SG < US < SG/PEG < US/PEG; grey = SG/CTAB < HD < HD/CTAB < HD/PEG; and black = US/CTAB.

surface area than SG/CTAB-TiO<sub>2</sub>. The increase of photocatalytic conversion of glucose could also occur from increasing absorption sites of glucose on photocatalyst surface. From Fig. 5, glucose conversion and surface area relatively showed a linear relation. This indicates that the surface area of photocatalyst obtained from different methods strongly plays important roles on the photocatalytic activity for glucose conversion.

The yields of products obtained from glucose conversions at various reaction times are shown in Fig. 6. Not only reaction time, product yields were also plotted as a function of TiO<sub>2</sub> surface area (in ascending order, according to Fig. 5). It was observed that the yields of all products were quite in line with the conversion of glucose. The yields of xylitol, arabinose and formic acid (not gluconic acid) tended to increase with increasing irradiation time. Mostly, the increase of these products also corresponded to the rise of surface area of fabricated TiO<sub>2</sub>.

Considering the gluconic acid converted from TiO<sub>2</sub> fabricated by hydrothermal-assisted method (HD, HD/CTAB and HD/PEG) which had the range of surface areas between 29.2 and 33.5 m<sup>2</sup>/g, the yields of gluconic acid could be achieved to the maximum yields at about 60–90 min, then they slightly decreased with longer irradiation time. In this range of surface areas, a high yield of gluconic acid (7.24%) derived from the use of HD/CTAB-TiO<sub>2</sub> (surface area = 30.3 m<sup>2</sup>/g) for 60 min, then the yield of gluconic acid decreased (6.51% at reaction time of 120 min). This is because TiO<sub>2</sub> fabricated by hydrothermal-assisted method had more photo-oxidation and decarboxylation site of glucose and gluconic acid than ones synthesized by conventional sol-gel and ultrasonication methods. The result is in line with the high surface area and the good electron transferring property in 100%-anatase TiO<sub>2</sub> fabricated by hydrothermal-assisted method. In other words, high surface area causes reaction sites for glucose conversion, but it can also convert gluconic acid to other products. Therefore, if the gluconic acid is a mainly preferred product from photocatalytic conversion of glucose, the state-of-art in design of surface area is a key factor to control its product yield.

In case of xylitol formation, as mentioned above, to the best of our knowledge, this is the first time that xylitol was found to be converted from glucose using photocatalysis. The yield of xylitol gradually increased with increasing surface area and irradiation time in all fabrication techniques. Mostly, the use of CTAB in all fabrications tends to give the high xylitol yields (4.72–6.45% at 120 min). It was found that, the highest yield of xylitol (6.45%) was derived from 100% anatase-TiO<sub>2</sub> fabricated by CTAB-assisted ultrasonication method with highest surface area of 41.78 m<sup>2</sup>/g.

Although US/CTAB-TiO<sub>2</sub> was an effective photocatalyst for glucose conversion as mentioned above, its gluconic acid decarboxylation was higher than that of SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> and HD/CTAB-TiO<sub>2</sub>. This further resulted in the rapid decarboxylation of gluconic acid into arabinose and formic acid. So, the arabinose and formic acid were considered as predominant intermediate products in this work. The highest yield of arabinose (28.81%) was derived from the use of US/CTAB-TiO<sub>2</sub> in photocatalysis for 120 min. This photocatalyst also provided the highest yield of formic acid (28.25%).

All results indicate that the different techniques in fabrication of TiO<sub>2</sub> photocatalysts affected the glucose conversion as well as product conversion via the different structural and textural properties of TiO<sub>2</sub> obtained.

### 3.2.2. Effect of surfactant in TiO<sub>2</sub> fabrication on photocatalytic activity

Effect of surfactant on photocatalytic glucose conversion and product yields can be interpreted from Figs. 5 and 6, respectively. It is clearly observed that photocatalytic conversion of glucose obtained from surfactant assisted-TiO<sub>2</sub> was higher than that of non-

surfactant assisted-TiO<sub>2</sub>, because high surface area and high segregation of TiO<sub>2</sub> particles were obtained from surfactant-assisted fabrications. Moreover, the higher anatase content in surfactant assisted-TiO<sub>2</sub> could enhance photocatalytic conversion of glucose, because of higher electron transfer than the mixed phase of anatase and rutile.

In sol-gel fabrication, photocatalytic glucose conversion with SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> was 56.4%, which was higher than that of SG/PEG-TiO<sub>2</sub> (25.6%) and SG-TiO<sub>2</sub> (10.82%). Regarding product yields, the high-surface area SG/CTAB-TiO<sub>2</sub> (25.97 m<sup>2</sup>/g) provided the gluconic acid yield lower than SG/PEG-TiO<sub>2</sub> (5.93 m<sup>2</sup>/g). The result indicated that SG/PEG-TiO<sub>2</sub> gradually converted glucose to gluconic acid, while gluconic acid was slowly converted to arabinose; therefore the highest remaining yield of gluconic acid (7.6%) at 120 min could be obtained.

The photocatalytic conversions of glucose obtained from the use of CTAB in all fabrications, especially US/CTAB-TiO<sub>2</sub> photocatalyst, are higher than the use of PEG because of the advantages of CTAB-assisted fabrication, such as less particle aggregation, smaller particle size and higher surface area. Although, structural properties of US/PEG-TiO<sub>2</sub> were quite similar to those of US/CTAB-TiO<sub>2</sub> (Table 1), the conversion of glucose with US/CTAB-TiO<sub>2</sub> apparently showed higher conversion of glucose (69.5%), because it had higher surface area for glucose adsorption. Furthermore, it is possible that the oxygen vacancy formation on US/CTAB-TiO<sub>2</sub> is easier formation than that on US/PEG-TiO<sub>2</sub>, because the large structure of PEG interrupts collision between TiO<sub>2</sub> particles. Therefore, the photocatalytic conversion of glucose and most product yields from US-PEG/TiO<sub>2</sub> was found to be lower than that from US/CTAB-TiO<sub>2</sub>.

The use of CTAB and PEG in TiO<sub>2</sub> fabrication with hydrothermal method had not significant effect on photocatalytic activity for glucose conversion and yield of products (compared with non-surfactant-assisted hydrothermal method). This is because, all TiO<sub>2</sub> synthesized with hydrothermal method (HD/CTAB-TiO<sub>2</sub>, HD/PEG-TiO<sub>2</sub> and HD-TiO<sub>2</sub>) had relatively similar structural properties and surface areas (the characterization results of these samples are shown in Table 1).

From all the results, it was found that the use of CTAB in fabrications tends to give high yields of xylitol (4.72–6.45% in 120 min). Use of this surfactant in fabrications also led to increase yields of arabinose and formic acid.

## 4. Conclusions

Photocatalysis is a proposed reaction for high-value chemical production from biomass derivatives, because it is a simple, energy-saving and environmental friendly technology. In this work, glucose was successfully converted to high-value chemicals (i.e. gluconic acid and xylitol) via photocatalytic conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysts that have different structural and textural properties fabricated from different modified and surfactant-assisted techniques. Arabinose and formic acid were co-products obtained from the photocatalytic reaction. Ultrasonication and hydrothermal techniques were applied in conventional sol-gel method to reduce aggregation of spherical-shaped particles. The presence of surfactant (PEG and CTAB) during the fabrication led to an increase of specific surface area of TiO<sub>2</sub> photocatalysts and anatase content in TiO<sub>2</sub> structure. Surface area was an important property of TiO<sub>2</sub> photocatalysts for development of photocatalytic conversion of glucose as well as the presence of high anatase content which facilitated the electron transfer. Therefore, it was found that all TiO<sub>2</sub> fabricated from surfactant-assisted methods showed high glucose conversion and high yields of xylitol, arabinose and formic acid. The highest yield of xylitol (6.45%) was obtained from US/CTAB-TiO<sub>2</sub>. However, the highly efficient TiO<sub>2</sub> photocatalyst for high



photocatalytic conversion of glucose was not only the factor to promote the highest production of chemicals. It was found that the high photocatalytic activity  $\text{TiO}_2$  further accelerate the product conversion that reduced the yield of gluconic acid. The moderate photocatalysis was found from SG/PEG- $\text{TiO}_2$  (100% anatase, surface area  $5.93 \text{ m}^2/\text{g}$ ) that provided the highest yield of gluconic acid (7.6%) in 120 min. Therefore, the development of suitable  $\text{TiO}_2$  photocatalyst structures and properties is one challenge for high selectivity of chemical production via photocatalysis.

## Acknowledgements

The author (JP) would like to acknowledge the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (RGJ-Ph.D.), The Thailand Research Fund (TRF), for academic supports. This work was supported in part by The Thailand Research Fund (TRF) (SC by TRG5780129 and NL by RTA598006) and National Research Council of Thailand (SC by Project 169927). The authors also wish to express their thanks to Asst. Prof. Dr. Sorapong Pavasupree (Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi) for XRD and SEM analysis. HPLC analysis at National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTEC) was appreciated.

## References

- [1] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, National Renewable Energy Laboratory, Tennessee, 2004.
- [2] M.K. Hrncić, G. Kravanja, Ž. Knez, Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals 116 (2016) 1312–1322.
- [3] T. Ennaert, W. Schutyser, J. Dijkmans, M. Dusselier, B.F. Sels, Zeolites and Zeolite-like Materials, Conversion of Biomass to Chemicals: the Catalytic Role of Zeolites (Chapter 9), 2016, pp. 371–431.
- [4] F. Bella, A. Chiappone, J.R. Nair, G. Meligrana, C. Gerbaldi, Effect of different green cellulosic matrices on the performance of polymeric dye-sensitized solar cells, *Chem. Eng. Trans.* 41 (2014) 211–216.
- [5] J.R. Nair, F. Bella, N. Angulakshmi, A.M. Stephan, C. Gerbaldi, Nanocellulose-laden composite polymer electrolytes for high performing lithium–sulphur batteries, *Energy Storage Mater.* 3 (2016) 69–76.
- [6] E. Armelin, M.M. Pérez-Madrigal, C. Alemán, D.D. Díaz, Current status and challenges of biohydrogels for applications as supercapacitors and secondary batteries, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 8952–8968.
- [7] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, *Energy Fuels* 20 (2006) 848–889.
- [8] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, A. Bielejewska, High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 11254–11257.
- [9] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027.
- [10] S. Lu, D. Wu, Q. Wang, J. Yan, A.G. Buekens, K. Cen, Photocatalytic decomposition on nano- $\text{TiO}_2$ : destruction of chloroaromatic compounds, *Chemosphere* 82 (2011) 1215–1224.
- [11] S.Z. Islam, S.E. Rankin, Hydrazine-based synergistic Ti(III)/N doping of surfactant-templated  $\text{TiO}_2$  thin films for enhanced visible light photocatalysis, *Mater. Chem. Phys.* 182 (2016) 382–393.
- [12] S. Mozia, A. Heciak, A.W. Morawski, Photocatalytic acetic acid decomposition leading to the production of hydrocarbons and hydrogen on Fe-modified  $\text{TiO}_2$ , *Catal. Today* 161 (2011) 189–195.
- [13] K. Nakata, A. Fujishima,  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189.
- [14] D.R. Zhang, X.Z. Jin, J.H. Li, Effects of Sc and V dopants on the anatase-to-rutile phase transition and crystallite size of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 176 (2016) 68–74.
- [15] M. Ilie, B. Cojocaru, V.I. Parvulescu, H. Garcia, Improving  $\text{TiO}_2$  activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 15509–15518.
- [16] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y.C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Lia, X. Fua, Improving  $\text{TiO}_2$  activity in photo-production of hydrogen from sugar industry wastewaters, *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [17] H. Bahrui, M. Bowker, P.R. Davies, L.S. Al-Mazroai, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, F. Pedrono, Sustainable  $\text{H}_2$  gas production by photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 115–118.
- [18] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 366 (2013) 156–162.
- [19] K.M. Parida, G.K. Pradhan, Sol–gel synthesis and characterization of mesoporous iron–titanium mixed oxide for catalytic application, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 427–433.
- [20] K. Li, Z. Sun, Z. Xue, Synergistic effect of composite template and La-doping on microdynamic behavior of photogenerated carriers in mesoporous nano- $\text{TiO}_2$ , *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 246–251.
- [21] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun  $\text{TiO}_2$  nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (5) (2009) 1140–1143.
- [22] H. Gong, W. Chu, Photodegradation of sulfamethoxazole with a recyclable catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12763–12769.
- [23] K.J. Antony Raj, B. Visvanathan, Effect of surface area, pore volume and particles size of P25 titania on phase transformation of anatase to rutile, *Indian J. Chem.* 48A (2009) 1378–1382.
- [24] S. Rahim, M. Sasani Ghamsari, S. Radiman, Surface modification of titanium oxide nanocrystals with PEG, *Sci. Iran. F.* 19 (3) (2012) 948–953.
- [25] J.B. Zhong, J.Z. Li, F.M. Fen, S.T. Huang, J. Zeng, CTAB-assisted fabrication of  $\text{TiO}_2$  with improved photocatalytic performance, *Mater. Lett.* 100 (2013) 195–197.
- [26] P.K. Das, A.K. Mallik, R. Ganguly, A.K. Santra, Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$ -water nanofluids with different surfactants, *Int. Commun. Heat. Mass Transf.* 75 (2016) 341–348.
- [27] S. Casino, F. Di Lupo, C. Francia, A. Tuel, S. Bodoardo, C. Gerbaldi, Surfactant-assisted sol gel preparation of high-surface area mesoporous  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline Li-ion battery anodes, *J. Alloys Compd.* 594 (2014) 114–121.
- [28] R. Becker, B. Liedberg, K. Per-Olov, CTAB promoted synthesis of Au nanorods -temperature effects and stability considerations, *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 25–30.
- [29] R. Chong, J. Li, Y. Ma, B. Zhang, H. Han, C. Li, Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts, *J. Catal.* 314 (2014) 101–108.
- [30] P.M. Pesci, G. Wang, D.R. Klug, Y. Li, A.J. Cowan, Efficient suppression of electron-hole Recombination in oxygen deficient hydrogen-treated  $\text{TiO}_2$  nanowires for photoelectrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25837–25844.

## Manuscript Details

<b>Manuscript number</b>	MRB_2017_758
<b>Title</b>	CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO <sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars
<b>Article type</b>	Research Paper

### Abstract

Fabrication technique is an important factor for development of catalysts. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of efficient photocatalysts. In this work, we firstly report the fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-microwave method with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant. Absence of surfactant, microwave treatment significantly reduced the cluster sizes of TiO<sub>2</sub>, but high aggregations of TiO<sub>2</sub> particles were observed. CTAB has great impact on morphology, cluster size and mesoporous structure of TiO<sub>2</sub>. Therefore, surface area of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-microwave method with 0.108 M CTAB increased from 15.97 to 37.60 m<sup>2</sup>/g. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> was tested via the glucose conversion to produce value-added chemicals (gluconic acid, xylitol, arabinose and formic acid). It was found that surface area, mesoporous structure and pore size of TiO<sub>2</sub> are crucial properties for glucose conversion and product distribution. From the reaction test, 0.108 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> achieved the highest glucose conversion (62.28%).

<b>Keywords</b>	Photocatalysis; Titanium dioxide; Surfactant; Sol-microwave method; Mesoporous TiO <sub>2</sub>
<b>Taxonomy</b>	Application of Porous Material, Porous Material Characterization, Materials Synthesis, Porous Material Type, Porous Material Synthesis
<b>Manuscript category</b>	Luminescence, photocatalysis, and photovoltaics
<b>Corresponding Author</b>	Surawut Chuangchote
<b>Corresponding Author's Institution</b>	King Mongkut's University of Technology Thonburi
<b>Order of Authors</b>	Jiraporn Payormhorm, Surawut Chuangchote, Navadol Laosiripojana
<b>Suggested reviewers</b>	Sanly Liu, Maria Vittoria Dozzi, Xiaobo Li, Shuzi Hayase

## Submission Files Included in this PDF

### File Name [File Type]

Cover Letter.doc [Cover Letter]

Response to Reviewers.docx [Response to Reviewers]

Revised manuscript with changes marked.docx [Revised Manuscript with Changes Marked]

Hightlight.docx [Highlights]

Graphical Abstract.tif [Graphical Abstract]

Manuscript.docx [Manuscript File]

To view all the submission files, including those not included in the PDF, click on the manuscript title on your EVISE Homepage, then click 'Download zip file'.



King Mongkut's University of Technology Thonburi  
126 Pracha-Utid Road, Thungkru, Bangkok, 10140, Thailand  
Tel: +66-2-470-9213 Fax: +66-2-872-9080

---

July 3, 2017

Dear Editors,

This letter is enclosed the manuscript entitled “CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars” by Jiraporn Payormhorm, Surawut Chuangchote, and Navadol Laosiripojana.

The manuscript reports an exploration of fast synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. The catalysts synthesized were used in the value-added chemical production via photocatalytic conversion of glucose. The cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant is applied during synthesis to improve the characteristic, photo-activity of TiO<sub>2</sub> and selectivity of the products. To the best of our knowledge, CTAB-assisted sol-microwave method for TiO<sub>2</sub> synthesis is firstly reported in this work. The results indicate that the increase of CTAB concentration during sol-microwave fabrication resulted in different morphologies, surface areas, pore shapes and pore sizes of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Moreover, high concentration of CTAB provided the uniform pore size of TiO<sub>2</sub> clusters. The results showed that the high surface area of mesoporous TiO<sub>2</sub> obtained from the use of high CTAB concentration during sol-microwave synthesis enhance the photocatalytic conversion of glucose. Gluconic acid, xylitol, arabinose and formic acid were products obtained from this reaction. The yield of each product can be controlled by different surface areas and pore sizes of TiO<sub>2</sub>.

The authors would like to acknowledge the reviewer for comments. We have revised the manuscript according to the comments. The changes in the revised manuscript were highlighted in red. Reply to comments and details of other revisions are attached.

Your kind consideration on possible publication of the manuscript in *MATERIALS RESEARCH BULLETIN* is much appreciated. If you have any questions or need additional information, please do not hesitate to let me know.

Yours Sincerely,

Asst. Prof. Dr. Surawut Chuangchote  
Corresponding author

Department of Tool and Materials Engineering,  
King Mongkut's University of Technology Thonburi,  
Bangkok, Thailand  
E-mail: surawut.chu@kmutt.ac.th

## Reply to Comments and Details of Revision

**Journal:** Materials Research Bulletin  
**Manuscript number:** MRB\_2017\_758  
**Title:** CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars  
**Authors:** Jiraporn Payormhorm, Surawut Chuangchote, and Navadol Laosiripojana

### Replies to Comments

#### I. Reviewers' Comments:

**Reviewer #1:** In this work, the TiO<sub>2</sub> nanoparticles is prepared by a sol-microwave method with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant. It is demonstrated that CTAB has great impact on morphology, cluster size and mesoporous structure of TiO<sub>2</sub>, and the surface area of resulting TiO<sub>2</sub> is increased from 15.97 to 37.60 m<sup>2</sup>/g. Its photocatalytic activity is evaluated via the glucose conversion to produce value-added chemicals (gluconic acid, xylitol, arabinose and formic acid). It is of certain significance, and the main conclusion is convincing. Hence, it is suitable to be published after proper revision as noted:

**Reply:** Thank you very much for the comments. We have carefully considered all comments and revised the manuscript according to the comments. The changes in the manuscript were highlighted in red. The replies to the comments are as follows.

**Comment 1.** It is found that the crystal phase ratio of Rutile is changed in different samples from X-ray diffraction patterns. Whether is the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> related to the change of crystal phase ratio?

**Reply:** The composition of phase possibly affects the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. Notably, both MW-TiO<sub>2</sub> and 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> had similar surface area (15.97 and 15.60 m<sup>2</sup>/g), while glucose conversion of 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> was significantly higher than MW-TiO<sub>2</sub>. This result could be explained by relatively higher composition of rutile phase (2.7%) in structure of 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>, compared with MW-TiO<sub>2</sub> (rutile 0%) that could increase photo-oxidation efficiency. Likewise, higher ratio of rutile phase in other synthesized TiO<sub>2</sub> tended to provide higher conversion of glucose. Rutile phase has narrower band gap (3.0 eV) than anatase phase (3.2 eV), therefore the increasing composition of rutile phase in TiO<sub>2</sub> structure can enhance the light absorption of TiO<sub>2</sub>. Moreover, the presence of both phases of anatase and rutile in structure of TiO<sub>2</sub> assists in better electron-hole separation. Additional explanation of effect of phase ratio of synthesized TiO<sub>2</sub> on photocatalytic activity has been added in section 3.2.

**Comment 2.** It's not proper that the crystallite sizes and phase compositions of TiO<sub>2</sub> are revealed only by X-ray diffraction patterns. Other evidences should be provided like TEM images.

**Reply:** TEM images of grinded and dispersed TiO<sub>2</sub> samples (SG-TiO<sub>2</sub>, 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub>, MW-TiO<sub>2</sub>, and 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>) have been illustrated in Fig. 6 to show the TiO<sub>2</sub> crystal sizes. Synthesized TiO<sub>2</sub> had various sizes of crystals that aggregated in their particles. Small particle sizes of samples synthesized by MW caused hardly broken aggregation of crystals after TEM sample preparation, leading relatively hard investigation of crystallite size in some TEM images. Anyhow, crystallite sizes observed from TEM analysis was in line with the crystallite size obtained from XRD analysis. The additional description of crystallite size of synthesized TiO<sub>2</sub> by TEM analysis has shown in section 3.1.4.

Comment 3. In this paper, the author describes “Table 2 shows band gaps of synthesized TiO<sub>2</sub> calculated from adsorption edges of UV-vis”. Thus, UV-vis absorption spectra should be described.

Reply: UV-vis absorption spectra of synthesized TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. 7. For CTAB-absent cases, MW-TiO<sub>2</sub> (blue line) exhibits the relatively lower photo-absorption in UV region than SG-TiO<sub>2</sub> (black dashed line). Similarly, 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> (red line) displays the adsorption spectrum shifted to shorter wavelength, compared with 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> (black line). It is clearly seen that the applied microwave irradiation in synthesis impacted on decrease of UV adsorption of TiO<sub>2</sub>. All TiO<sub>2</sub> synthesized with higher CTAB concentrations had relatively similar absorption edges. The additional explanation of UV-vis absorption spectra of synthesized TiO<sub>2</sub> has shown in section 3.1.4.

Comment 4. Please check the manuscript and refine the language carefully, and the format of the references should be consistent.

Reply: The language used and mistakes have been checked and revised. Regarding the format of the references, there are three reference styles in this manuscript due to the difference sources of references (journals, books, and chapters in edited books). Each of references has been written as examples of reference styles in the guide for authors.

Examples:

A journal publication:

[1] F. Cherubini, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manage.*, 51 (2010) 1412-1421.

A chapter in an edited book:

[5] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic production of renewable hydrogen, in: K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker (Eds.), *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, Elsevier BV, Netherlands, (2013) pp. 495-527.

A book:

[30] Werpy, G. Petersen, *Top value added chemicals from biomass*, National Renewable Energy Laboratory, Tennessee, 2004.

## **II. Other Revisions**

- The scanning wavelength range of UV-vis diffuse reflectance (page 5 line 10-11) was changed from “200-900 nm” to “200-800 nm”.
- The order of figures has been renumbered after additions of Figs. 6 and 7 according to comments 2 and 3, respectively.
- Reference [50] (H. Wen-Chi, C. Yu-Chun, C. Hsin, T. Ting-Ke, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2205-2213.) was added.



# CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars

Jiraporn Payormhorm<sup>1,2</sup>, Surawut Chuangchote<sup>3,4,+</sup>, Navadol Laosiripojana<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand.

<sup>2</sup> Centre of Excellence on Energy Technology and Environment, Science and Technology Postgraduate Education and Research Development Office, Bangkok, Thailand

<sup>3</sup> Department of Tool and Materials Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>4</sup> Nanoscience and Nanotechnology Graduate Program, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand.

## Abstract

Fabrication technique is an important factor for development of catalysts. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of efficient photocatalysts. In this work, we firstly report the fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-microwave method with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant. Absence of surfactant, microwave treatment significantly reduced the cluster sizes of TiO<sub>2</sub>, but high aggregations of TiO<sub>2</sub> particles were observed. CTAB has great impact on morphology, cluster size and mesoporous structure of TiO<sub>2</sub>. Therefore, surface area of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-microwave method with 0.108 M CTAB increased from 15.97 to 37.60 m<sup>2</sup>/g. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> was tested via the glucose conversion to produce value-added chemicals (gluconic acid, xylitol, arabinose and formic acid). It was found that surface area, mesoporous structure and pore size of TiO<sub>2</sub> are crucial properties for glucose conversion and product distribution. From the reaction test, 0.108 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> achieved the highest glucose conversion (62.28%).

---

<sup>+</sup> Corresponding author. Tel.: +66 2 470 9213; Fax: +66 2 872 9080.  
E-mail address: surawut.chu@kmutt.ac.th

*Keywords:* A. titanium dioxide, A. mesoporous TiO<sub>2</sub>, B. surfactant, B. sol-microwave method,  
D. photocatalysis

(Category: A. = types of material, B. = preparation and processing, D. = properties and phenomena)

## 1. Introduction

Biorefinery process is a biomass conversion which is considered as a sustainable process for chemical, power and biofuel productions [1]. Green chemical technology is a sustainable technology that focuses on approaches to develop the products, equipment and systems. It emphasizes on reduction of nonrenewable resource uses and prevention of environmental problems [2]. The integration of green chemistry into biorefinery has been widely investigated for value-added chemical productions. Heterogeneous catalyst is one of crucial materials in chemical productions, because it could be involved in many conversion steps. It is also easily recovered and reused.

Photocatalysis is one of the promising processes for biorefinery and green chemical synthesis because it can efficiently perform under solar irradiation, room temperature and mild conditions. Most of the heterogeneous photocatalysts is solid semiconductors such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiC, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CdS, ZnS, etc. [2-6]. Photocatalysts have been used in several applications depending on their features. Among them, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is known as a high potential photocatalyst for green organic synthesis [7-10]. Photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub> produces varieties of products such as gluconic acid, glucaric acid, arabitol, arabinose, erythrose, glyceraldehyde formic acid, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc. [11-13].

Development of catalyst fabrication is a key point of the improvement of morphology and its catalytic properties. TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been fabricated by various methods such as sol-gel, hydrothermal, solvothermal, microwave, electrodeposition, sonochemical and electrospinning methods [14-17]. Sol-gel method (SG) has been widely used as a conventional way to synthesize TiO<sub>2</sub>. Nevertheless, the formation of particles from this method needs long time and use high temperature [14]. In addition, this fabrication method increases the average size of TiO<sub>2</sub> particles and causes high aggregation of particles, which subsequently causes less material surface area. Alternatively,

microwave irradiation during sol-gel process (so called sol-microwave method) has been applied to assist in preparations of various nanomaterials [18-20]. The major advantages of using microwave are easy technique, rapid heat transfer, energy-saving method, shorter reaction time and convenient method [21-24]. It can be also considered as a green method for photocatalyst synthesis [20]. The homogenous heating of microwave leads to uniform nucleation of nanomaterials.

During synthesis, surfactants are used in a large number of inorganic material synthesis as a stabilizer and template to control particle sizes and crystal growth, and reduce aggregation/agglomeration. An extensive variety of materials with novel structure can be obtained from the incorporation of surfactants into the inorganic networks during sol-gel method [25-27]. Among several surfactants, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), which is a cationic surfactant, has been widely employed in material synthesis to form spherical particles and reduce the size of particles. CTAB can reduce the surface tension and make high dispersion of  $\text{TiO}_2$  precursor in solution during the sol-gel reaction [28]. Previously, some researchers have also reported the effect of CTAB in conventional sol-gel and hydrothermal methods on the morphology and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. They reported that CTAB modified the surface area and morphology and increased the charge separation rate of  $\text{TiO}_2$  [28, 29]. From opened literature, there is no work reported on effect of surfactant in sol-microwave method for  $\text{TiO}_2$  synthesis and applications of the obtained materials.

The main objective of this study is to prepare  $\text{TiO}_2$  particles composed with anatase and rutile using sol-microwave method with and without the presence of CTAB as the surfactant. Herein, the synergetic effect of CTAB concentration and microwave irradiation on size, morphology and crystallization of  $\text{TiO}_2$  were investigated. Moreover, the photocatalytic activity of synthesized  $\text{TiO}_2$  for conversion of glucose was tested. Productions of gluconic acid and xylitol (value-added sugars) as well as formation of arabinose and formic acid from biomass were emphasized in this study. Both xylitol and gluconic acid are called platform molecules from biomass conversion, which can be further synthesized for other chemicals. They are currently approved for use in foods, pharmaceuticals and oral health products [12, 30].

## 2. Experimental

### 2.1 Materials and methods

Titanium(IV) butoxide ( $\geq 97.0\%$ , Fluka, USA, 17.1446 g), a  $\text{TiO}_2$  precursor, was mixed with the same mole of acetylacetone (Sigma-Aldrich, USA) at room temperature to slowdown the hydrolysis and condensation reactions. Subsequently, CTAB aqueous solution (Ajax Finechem, Australia, 0-0.108 M, 133 mL) was slowly dropped into the precursor solution. Isopropyl alcohol (QR&C, New Zealand, 67 mL) was added in the solution with continuous stirring. For  $\text{TiO}_2$  synthesized by sol-gel method (SG), the mixed solution was kept at room temperature for 24 h for gel formation.  $\text{TiO}_2$  particles were dried in an oven at 80 °C overnight. On another hand, for  $\text{TiO}_2$  fabricated by modified sol-microwave method (MW), it was synthesized in the same manner with the conventional sol-gel method, followed by treatment with microwave irradiation (Whirlpool, 2.45 GHz, 970W) for 4 min. The yellow precipitants were obtained and dried overnight at 80 °C. As-synthesized  $\text{TiO}_2$  samples were pulverized to powder, then they were finally calcined at 500 °C for 2 h. The samples modified with CTAB are denoted as “X CTAB/Y- $\text{TiO}_2$ ”, where X refers to the CTAB concentration (0, 0.027, 0.054, 0.081 or 0.108 M) and Y refers to the synthesis method (SG or MW).

### 2.2 $\text{TiO}_2$ photocatalyst characterizations

Surface area of samples was determined according to Brunauer-Emmett-Teller (BET) method by  $\text{N}_2$  adsorption (Belsorp Mini II, Japan) at 77.0 K. The photocatalyst samples were degassed under vacuum at 110 °C for 4 h before the analysis. The microstructure of  $\text{TiO}_2$  particles was monitored by scanning electron microscopy (FESEM; JSM-7610F). The crystalline structures of the  $\text{TiO}_2$  photocatalysts were measured by X-ray diffraction (XRD; RIGAKU RINT 2100) with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15418$  nm) at 40 kV and 30 mA. The average crystal sizes were estimated from the line broadening of X-ray diffraction reflections using Scherrer equation (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $D$  is crystallite size,  $K$  is a coefficient (0.94),  $\lambda$  is wavelength of X-ray radiation and  $\beta$  is full-width at half-maximum intensity of peak, and  $\theta$  is diffraction angle. The ratio of  $\text{TiO}_2$  anatase to rutile phase can be calculated from equation (2):

$$A = \frac{1}{1 + 1.26(I_R / I_A)} \quad (2)$$

where  $I_A$  and  $I_R$  are the diffraction intensities of anatase (1 0 1) and rutile (1 1 0) crystalline phases at  $2\theta = 25.21^\circ$  and  $27.41^\circ$ , respectively.

Band gap energies of samples were determined using UV-vis diffuse reflectance with a UV-3100 Shimadzu spectrophotometer equipped with an integrating sphere in the wavelength range of 200-800 nm.

### 2.3 Photocatalytic conversion of glucose

Glucose (Carlo Erba Reagents, France) solution (1.0 g/L) was prepared in 10/90 v/v of mixed solution of water and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Honeywell Burdick and Jackson, USA). The prepared solution was transferred in a double-walled borosilicate glass reactor.  $\text{TiO}_2$  powder photocatalyst (0.15 g) was suspended in the glucose solution with continuous stirring. The glucose solution was stirred in dark condition for 30 min for completed adsorption of glucose on  $\text{TiO}_2$  surface. A mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}}=365$  nm) was employed as a light source for irradiation. Cooling water was circulated through a cylindrical jacket located around the reactor to control a reaction temperature at  $30^\circ\text{C}$ . Sample solutions were taken at specific times (15 and 30 min) and were then filtered through  $0.22\ \mu\text{m}$ -nylon filters before analysis. Glucose conversion and product yield were monitored by a high-performance liquid chromatography (HPLC, Shimadzu, LC-20AD pump) equipped with a refractive index detector (Shimadzu RID-10A). Separation of converted products was performed via an Aminex HPX-87H column (300 x 7.8 mm) at  $65^\circ\text{C}$  using 5 mM sulfuric acid as the mobile phase.

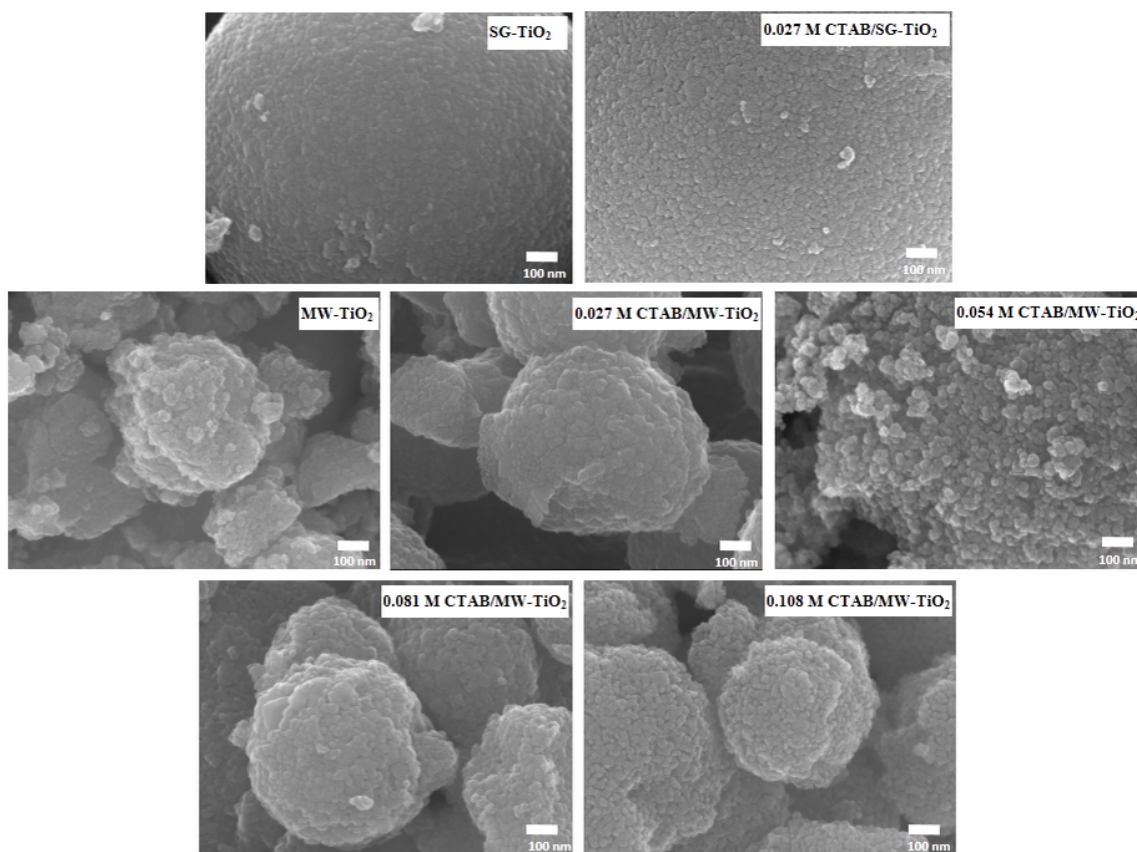
### 3. Results and discussion

#### 3.1 Characterizations

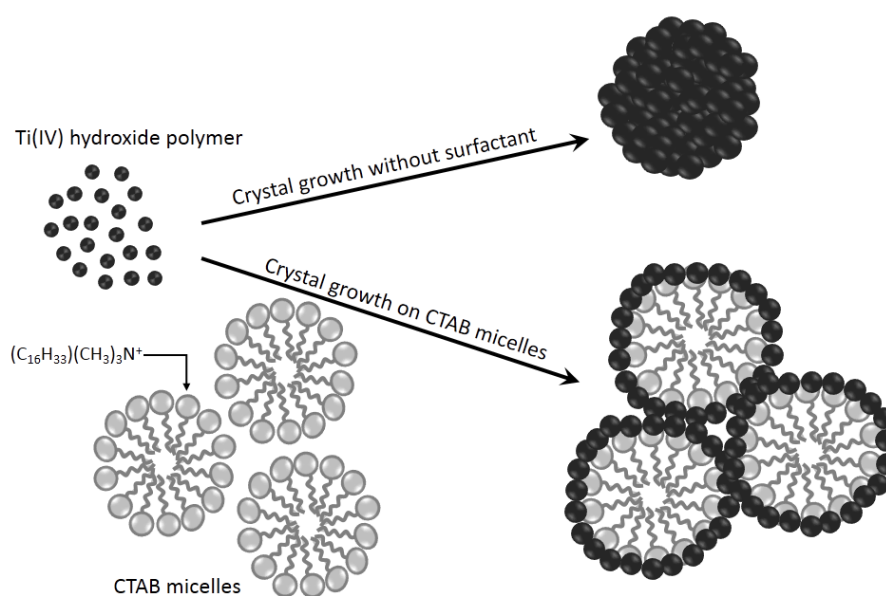
##### 3.1.1 Morphological appearances

Fig. 1 shows FESEM images of clusters of  $\text{TiO}_2$  particles obtained from the absence and presence of CTAB during fabrication at different concentrations. For CTAB-absent cases, it was found that the clusters of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized by SG and MW consisted of small particles (diameter = 8-40 nm). Spherical clusters with relatively smoother surface were observed in  $\text{TiO}_2$  synthesized by SG, but irregular spherical clusters with rougher surface appeared in  $\text{TiO}_2$  samples synthesized by MW. This is because, during MW synthesis, the rotation, friction and collision of solvent molecules (water and isopropyl alcohol) and titanium(IV) butoxide molecules occurred during nucleation and  $\text{TiO}_2$  particle formation under electric field of microwave which resulted in irregular aggregation of spherical clusters [31]. Obviously, the size of  $\text{TiO}_2$  clusters significantly decreased when  $\text{TiO}_2$  was synthesized with MW, because MW inhibited further aggregation of  $\text{TiO}_2$  particles due to large amount of nuclei was generated under increasing temperature in a very short time.

A mechanism of  $\text{TiO}_2$  particle formation is illustrated in Fig. 2. Titanium(IV) butoxide molecules are hydrolyzed with four molecules of water. The hydroxyl terminated titanium is then formed. Condensation reaction occurs after the hydrolysis step to form polymeric Ti(IV) hydroxide which is further precipitated to be  $\text{TiO}_2$  particles [32]. In case of without CTAB, the chains of Ti(IV) hydroxide polymers could interact with other chains by inter-chain hydrogen bonding, so aggregation of  $\text{TiO}_2$  particles and  $\text{TiO}_2$  clusters can be formed. The reduction of  $\text{TiO}_2$  aggregation occurs by the use of CTAB surfactant because the hydrogen atoms of hydroxyl groups (-OH groups) in the polymeric Ti(IV) hydroxide can be interacted with  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  cationic head groups (hydrophilic groups) of CTAB micelles [33, 34]. These head groups of micelles are initial sites for crystallizations of  $\text{TiO}_2$  particles. In case of  $\text{TiO}_2$  synthesized by MW with CTAB, similar with no-CTAB case mentioned above, the vibration of Ti(IV) hydroxide polymers and micelles under microwave irradiation caused more irregular spherical shape of  $\text{TiO}_2$  clusters (compared with  $\text{TiO}_2$  synthesized by SG).



**Fig. 1** FESEM images of  $\text{TiO}_2$  samples synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.



**Fig. 2** Schematic illustration of  $\text{TiO}_2$  synthesis with/without CTAB.

### 3.1.2 Pore type and shape

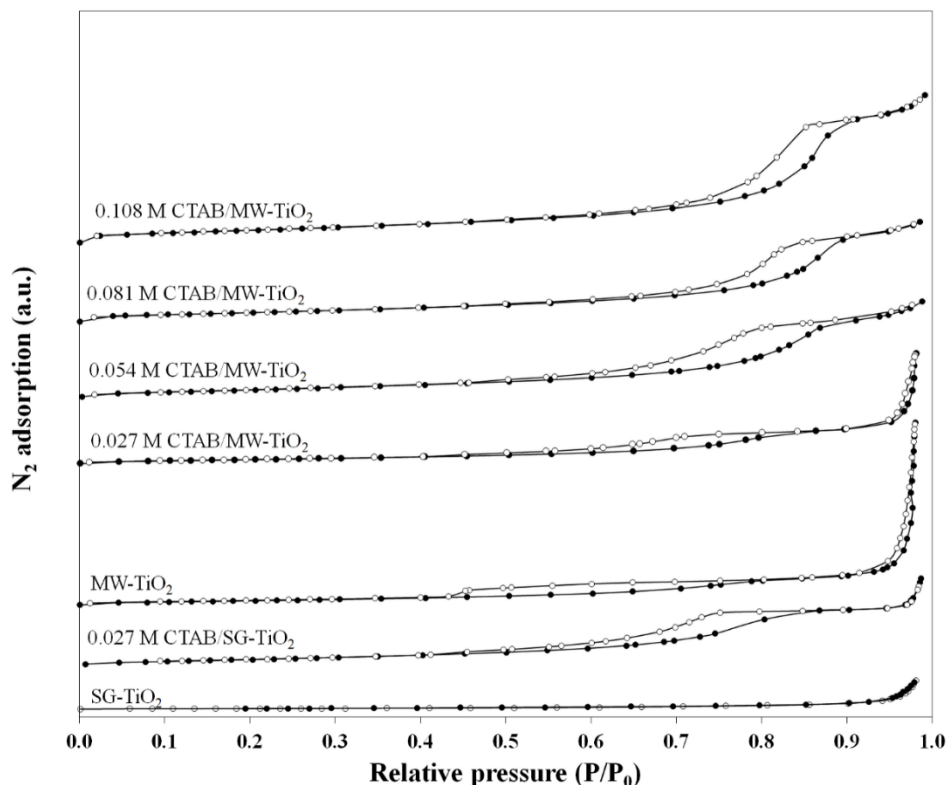
$N_2$  adsorption/desorption isotherms of  $TiO_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB are illustrated in Fig. 3. Isotherm of SG- $TiO_2$  was basically a type III isotherm according to the IUPAC classification because it did not show any hysteresis loop. This isotherm referred to a non-porous or macroporous ( $> 50$  nm) material which was obtained from weak interaction of SG- $TiO_2$  and  $N_2$  molecules.

The isotherm of MW- $TiO_2$  could be classified as a type V isotherm that normally occurs from a mesoporous (2-50 nm) material with very weak adsorbent-adsorbate interaction. This shows the benefit of MW synthesis that can prepare mesoporous  $TiO_2$  photocatalysts in a significantly shorter time compared with conventional SG.

The strong adsorbent-adsorbate interaction was observed in  $TiO_2$  synthesized with CTAB. They could be classified as type IV isotherms which refer to mesoporous materials. The appearance of hysteresis loop in the multilayer adsorption range is related to capillary condensation in mesopore structure [35, 36]. It was observed that the increase of CTAB concentration from 0.027 to 0.108 M in MW synthesis resulted in increase the relative pressure of capillary condensation from 0.43 to 0.61. This affects increasing pore size of  $TiO_2$  clusters which will be discussed in the next section.

It is well recognized that the pore shape of synthesized  $TiO_2$  can be determined with the hysteresis loop of  $N_2$  adsorption/desorption isotherm. Remarkably, the hysteresis loops of all fabricated  $TiO_2$  photocatalysts in this work were mostly in H2 type which correspond to the ink-bottle pore or the voids obtained from close-packed spherical particles [36, 37]. In addition, the small hysteresis loops were also observed in the isotherms of MW- $TiO_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $TiO_2$  ( $P/P_0 > 0.9$ ). These hysteresis loops derived from a secondary condensation step of the inter-particle spaces or the porosity of the aggregation of  $TiO_2$  nanocrystals [38, 39]. This result indicated that MW- $TiO_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $TiO_2$  composed of 2 pore shapes (ink-bottle pore and inter-particle space). However, increase of CTAB concentrations in MW synthesis resulted in only ink-bottle pore in  $TiO_2$  clusters.





**Fig. 3** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

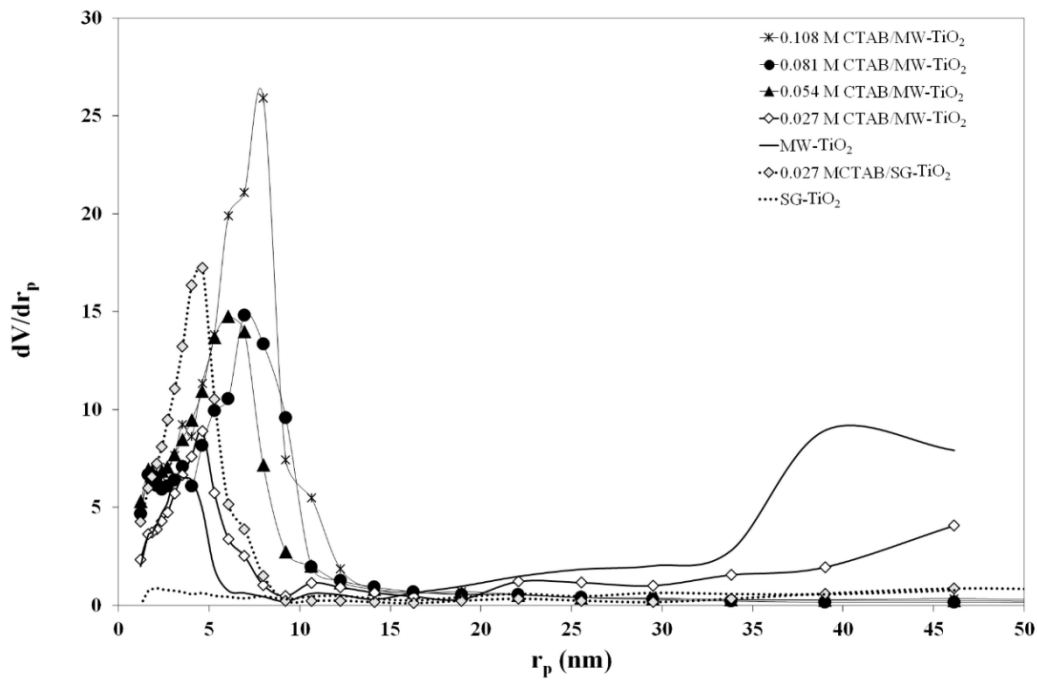
### 3.1.3 Surface areas, pore volumes, and pore size distributions

Surface areas, pore volumes and pore sizes of synthesized TiO<sub>2</sub> are summarized in Table 1. It was found that 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> (25.79 m<sup>2</sup>/g) had the surface area larger than SG-TiO<sub>2</sub> (2.12 m<sup>2</sup>/g). Differently, the surface area of 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> was similar to that of MW-TiO<sub>2</sub>. These results were attributed to the different formations of CTAB micelles at different synthesis temperatures. The critical micelle concentration (CMC) of CTAB at room temperature was reported at ~0.001 M [40, 41]. In this study, CTAB micelles could form during SG synthesis at room temperature because CTAB concentration was 0.027 M. In the case of MW, the structures of micelles are less stable under high temperature of MW [42, 43]. This resulted in the increase of CMC of CTAB, therefore the CTAB micelles could not form during MW synthesis with 0.027 M CTAB. Eventually, the surface area of synthesized TiO<sub>2</sub> increased with increasing CTAB concentration, because of more stability of micelles. In this study, the highest surface area of 37.60 m<sup>2</sup>/g was obtained from 0.108 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

**Table 1** Effect of CTAB concentration on BET surface area, average pore size and pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

Photocatalyst	CTAB concentration (M)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$r_p$ (nm)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)
SG-TiO <sub>2</sub>	-	2.12	26.62	0.0282
	0.027	25.79	6.99	0.0901
MW-TiO <sub>2</sub>	-	15.97	22.76	0.1817
	0.027	15.60	14.17	0.1105
	0.054	31.53	6.35	0.1000
	0.081	28.97	6.98	0.1011
	0.108	37.60	7.86	0.1477

Considering pore sizes and pore volumes of synthesized TiO<sub>2</sub>, without CTAB cases, SG-TiO<sub>2</sub> had the lowest pore volume (0.0282 cm<sup>3</sup>/g) and the largest pore size (pore radius = 26.62 nm). The pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> increased to 0.1817 cm<sup>3</sup>/g with MW synthesis and the smaller pore size (pore radius = 22.76 nm) was also obtained. It was clearly seen that the applied microwave irradiation resulted in the increase of pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> but it affected the reduction of pore sizes of TiO<sub>2</sub>. The pore-size distribution plots obtained from the Barrett-Joyner-Halenda method (BJH) are shown in Fig. 4. It was found that MW-TiO<sub>2</sub> illustrates a narrow pore size distribution at pore radius around 1-6 nm and a wide pore size distribution at pore radius around 33-46 nm. Therefore, MW-TiO<sub>2</sub> showed the non-uniform pore size in TiO<sub>2</sub> clusters. Smaller pore sizes were found in all TiO<sub>2</sub> synthesized with CTAB compared with the absent CTAB cases. The pore sizes of synthesized TiO<sub>2</sub> decreased with increasing the CTAB concentrations. From pore size distribution results, it was found that TiO<sub>2</sub> had the narrow ranges of the distributions which indicated the presence of the uniform pore size in TiO<sub>2</sub> clusters. The increase of CTAB concentration to 0.108 M in MW synthesis resulted in the most uniform pore size at pore radius of 8.0 nm.

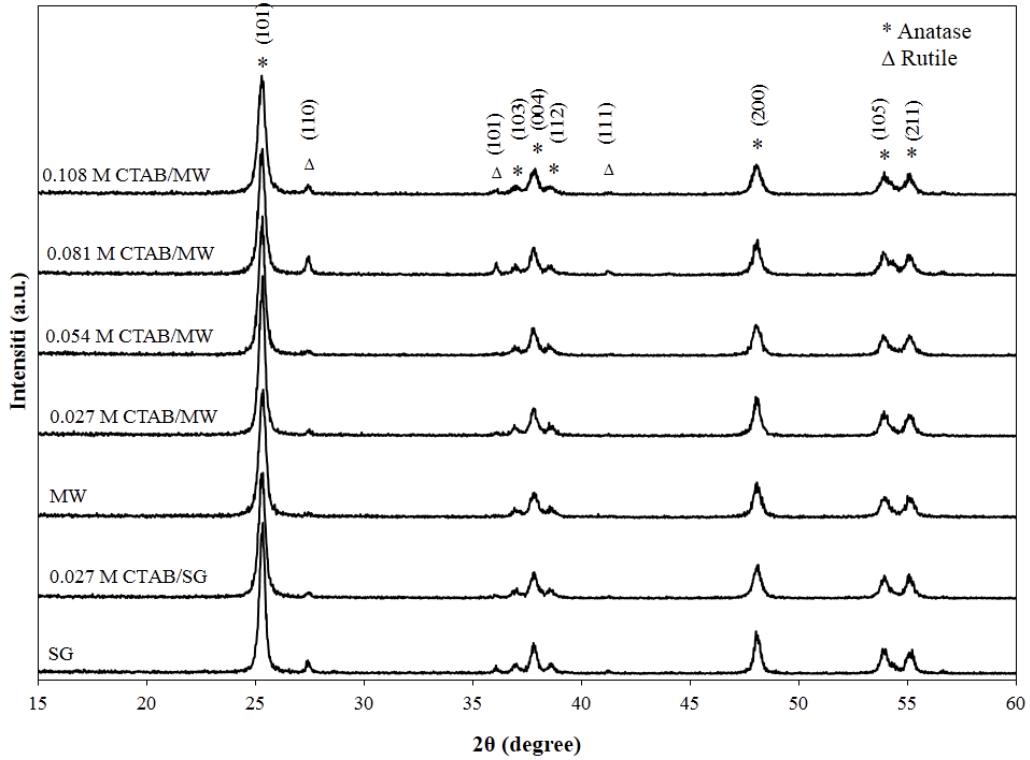


**Fig. 4** Pore size distributions of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

From all results in this section, it can be concluded that microwave irradiation significantly affected the increasing surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. High pore size distribution, however, was found with microwave irradiation. CTAB and increase of CTAB concentration in MW enhanced the surface area and the uniform of pore size in mesoporous TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.4 Structure of TiO<sub>2</sub>

X-Ray diffraction patterns of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts are shown in Fig.5. The prepared TiO<sub>2</sub> photocatalysts (except MW-TiO<sub>2</sub>) had the mixed phase of anatase and rutile. The high crystallinity of anatase exhibits at 25.2°, 36.8°, 37.8°, 38.1°, 47.8°, 53.8° and 55.2° in diffraction lines which represent the indices of (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5) and (2 1 1) planes, respectively. The small peaks of rutile also observed at 27.41° and 36.11° which correspond to (1 1 0) and (1 0 1) planes.



**Fig. 5** X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

Table 2 reveals the approximated crystallite sizes and phase compositions of  $\text{TiO}_2$ . In case of without CTAB in synthesis, the anatase crystallite size of MW- $\text{TiO}_2$  (26.5 nm) was smaller than that of SG- $\text{TiO}_2$  (30.3 nm). The reduction of anatase crystallite size was attributed to the rapid heating of MW which induced faster crystallization, the anatase crystal growth was then restricted [44-46].

Effect of CTAB concentration on crystallite size was also investigated. It was found that the use of CTAB in SG could reduce crystallite sizes of anatase and rutile. On the other hand, the presence of CTAB in MW led to increase of anatase crystallite size. The largest crystallite size of anatase (84.8 nm) was obtained from 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$ . However, the increase of CTAB concentration reduced the sizes of anatase crystals whereas it increased the sizes of rutile crystals. This is because high amount of CTAB molecules suppressed the anatase formation during synthesis [33]. Considering phase composition, the results indicate that the increase of CTAB concentration did not affect the crystal phase compositions of synthesized  $\text{TiO}_2$ .

**Table 2** Effect of CTAB concentration on crystallite size, crystal phase composition and energy gap of fabricated TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

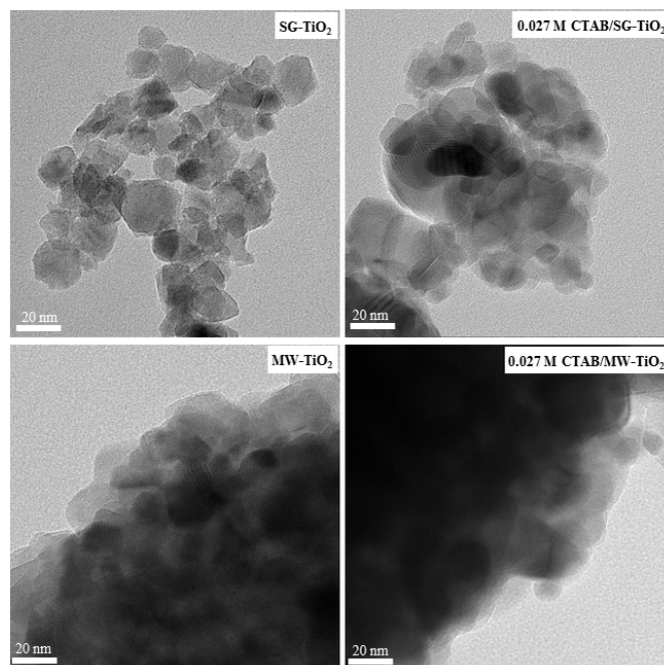
Photocatalyst	CTAB concentration (M)	XRD				$E_{\text{gap}}$ (ev)
		Crystallite size (nm)		Crystal phase (%)		
		Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase	Rutile	
SG-TiO <sub>2</sub>	-	30.3	128.0	89.7	10.3	3.00
	0.027	26.5	81.4	94.0	6.0	3.03
MW-TiO <sub>2</sub>	-	26.5	-	100	-	3.13
	0.027	84.8	90.0	97.2	2.8	3.11
	0.054	38.6	89.8	96.7	3.3	3.03
	0.081	30.2	131.6	85.3	14.7	3.06
	0.108	26.5	135.0	93.3	6.7	3.08

TEM images of grinded and dispersed TiO<sub>2</sub> samples (SG-TiO<sub>2</sub>, 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub>, MW-TiO<sub>2</sub>, and 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>) are illustrated in Fig. 6 to show the TiO<sub>2</sub> crystal sizes. Synthesized TiO<sub>2</sub> had various sizes of crystals in their particles. Small particle sizes of samples synthesized by MW caused hardly broken aggregation of crystals after TEM sample preparation, leading relatively hard investigation of crystallite size in some TEM images. Anyhow, crystallite sizes observed from TEM analysis was in line with the crystallite size obtained from XRD analysis.

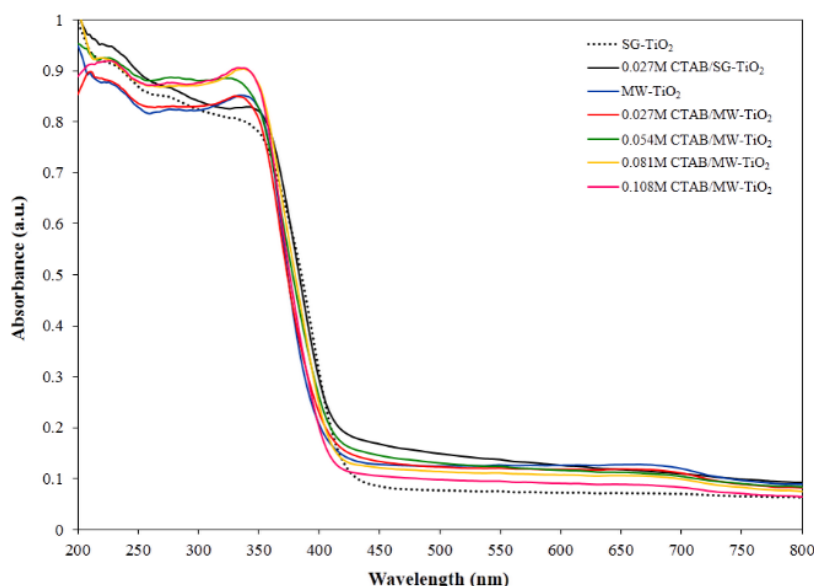
UV-vis absorption spectra of synthesized TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. 7. For CTAB-absent cases, MW-TiO<sub>2</sub> (blue line) exhibits the relatively lower photo-absorption in UV region than SG-TiO<sub>2</sub> (black dashed line). Similarly, 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> (red line) displays the adsorption spectrum shifted to shorter wavelength, compared with 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> (black line). It is clearly seen that the applied microwave irradiation in synthesis impacted on decrease of UV adsorption of TiO<sub>2</sub>. All TiO<sub>2</sub> synthesized with higher CTAB concentrations had relatively similar absorption edges.

Table 2 shows band gaps of synthesized TiO<sub>2</sub> calculated from adsorption edges of UV-vis adsorption spectra. SG-TiO<sub>2</sub> had a narrower band gap than MW-TiO<sub>2</sub>. Similarly, 0.027 M

CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> had the band gap narrower than 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>. The band gaps of all TiO<sub>2</sub> synthesized with CTAB were in the range of 3.03-3.11 eV. Therefore, the different CTAB concentrations in MW synthesis did not significantly affect the band gaps of TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 6** TEM images of grinded and dispersed TiO<sub>2</sub> samples synthesized by SG and MW with and without 0.027 M CTAB.



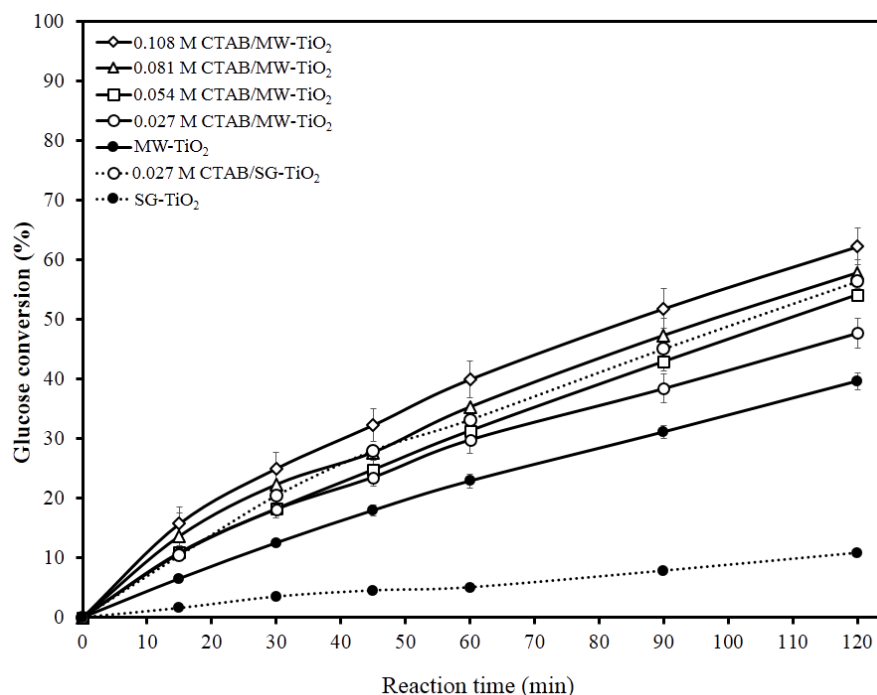
**Fig. 7** UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

### 3.2 Photocatalytic conversion of glucose

Glucose was converted to gluconic acid and xylitol via photocatalysis with synthesized  $\text{TiO}_2$ . Arabinose and formic acid were also found in the product solution. The possible reaction pathway is as follows. Firstly, glucose is photo-oxidized to gluconic acid with hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) obtained from photo-oxidation of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules by hole at valence band of  $\text{TiO}_2$  [47]. The gluconic acid is then continuously converted to be arabinose and formic acid via photocatalytic decarboxylation or  $\alpha$ -scission of glucose [13]. Moreover, the glucose is possibly oxidized to be glucuronic acid which is continuously converted to xylose and formic acid by decarboxylation [48]. Xylose is then converted to xylitol via photocatalytic reduction [49]. However, glucuronic acid and xylose (the intermediate molecules) were not observed in this work.

The photocatalytic conversions of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB are shown in Fig. 8. It was found that MW- $\text{TiO}_2$  provided higher photocatalytic activity than SG- $\text{TiO}_2$ , because it had higher surface area than SG- $\text{TiO}_2$ . Moreover, the presence of CTAB in all synthesis methods improved the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ . However, 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  gave lower conversion of glucose than 0.027 M CTAB/SG- $\text{TiO}_2$ . This results related to lower surface area and aggregation of 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  as discussed above. These indicate that increase of CTAB concentration in MW synthesis gradually enhanced the conversion of glucose because of increasing surface area of synthesized  $\text{TiO}_2$ . The highest photocatalytic conversion of glucose in 120 min (62.28%) obtained from the use of 0.108 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  as the photocatalyst. Notably, the surface area of MW- $\text{TiO}_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  were similar, but the photocatalytic conversion of glucose of MW- $\text{TiO}_2$  was lower than 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$ . This could be explained by weak glucose- $\text{TiO}_2$  interaction in the large pore of MW- $\text{TiO}_2$  which reduced the adsorption of glucose on  $\text{TiO}_2$  surface. Additionally, this result could be explained by relatively higher composition of rutile phase (2.7%) in structure of 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  compared with MW- $\text{TiO}_2$  (rutile 0%) that could increase photo-oxidation efficiency. Likewise, higher ratio of rutile phase in other synthesized  $\text{TiO}_2$  tended to provide higher conversion of glucose. Rutile phase has narrower band gap (3.0 eV) than anatase phase (3.2 eV), therefore the increasing composition of rutile phase in  $\text{TiO}_2$  structure can enhance the light absorption of  $\text{TiO}_2$  [50] (see also

Fig. 7). Moreover, the presence of both phases of anatase and rutile in structure of  $\text{TiO}_2$  assists in better electron-hole separation.

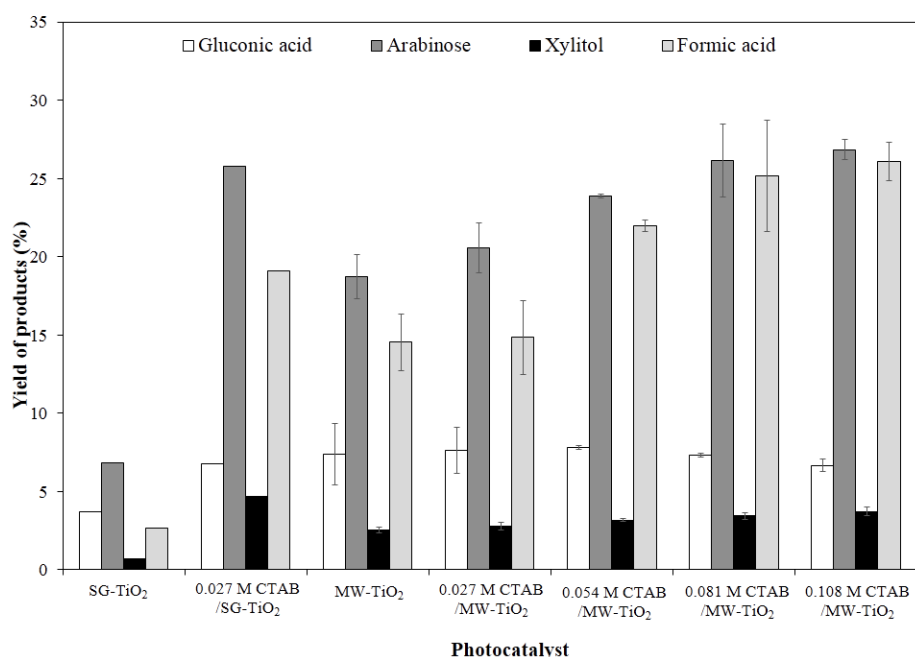


**Fig. 8** Photocatalytic conversions of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

The yields of products obtained from photocatalytic conversion of glucose at 120 min are shown in Fig. 9. SG-TiO<sub>2</sub> provided lower yields of all products compared with MW-TiO<sub>2</sub>, which corresponded to lower conversion of glucose. From all cases of photocatalytic conversions of glucose, it was clearly observed that the yields of arabinose and formic acid related to glucose conversion. Oppositely, the yields of gluconic acid relatively decreased with increasing conversion of glucose. This was attributed to high surface area of  $\text{TiO}_2$  which enhanced the conversion of gluconic acid to arabinose and formic acid in long time reaction. In this work, the highest yield of gluconic acid (7.83%) at 120 min was obtained from 0.054 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>. Regarding the yield of xylitol, it slightly increased with increasing concentration of CTAB in MW. Obviously, the highest yield of xylitol (4.72%) at 120 min derived from the use of 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> in photocatalytic reaction. This is because the fact that the small pore radius (6.99 nm) and small pore volume (0.0901 cm<sup>3</sup>/g) of 0.027 M CTAB/SG-



TiO<sub>2</sub> influenced the increase of selectivity of xylitol by the reduction of re-adsorption of xylitol in pore of TiO<sub>2</sub> photocatalyst.



**Fig. 9** Yields of products obtained from photocatalytic conversions of glucose at 120 min with TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB (0-0.108 M).

## 4. Conclusions

Development of synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts was succeeded via a surfactant-assisted sol-microwave method. The microwave irradiation was applied during synthesis to increase the surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub>. It also provided the small pore size and small clusters of TiO<sub>2</sub>. In the presence of CTAB during MW synthesis, CTAB micelles decreased the aggregation of TiO<sub>2</sub> particles, eventually the mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts with uniform pore size were obtained. The increase of adsorption surface area of TiO<sub>2</sub> evidently related to the enhancement of photocatalytic conversion of glucose. Two value-added sugars, i.e. gluconic acid and xylitol, were produced from photocatalytic reaction. Arabinose and formic acid were also produced from this reaction. The decrease of gluconic acid can be observed in the high surface area TiO<sub>2</sub> case, because of further conversion of gluconic acid to arabinose and formic acid. Interestingly, the small pore size and pore volume of mesoporous TiO<sub>2</sub> affected the selectivity of xylitol production. Therefore, future development of adsorption site of

photocatalyst should be considered to promote the higher conversion of glucose and selectivity of product.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0110/2556), Thailand Research Fund (TRF), for financial supports. This work was also supported in parts by TRF (TRG5780129 and RTA598006), National Research Council of Thailand (Project 169927), and Japan Science and Technology Agency (JST) [Collaboration Hubs for International Research Program (CHIRP) within the framework of the Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)]. The authors also wish to express their thanks to Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for providing characterization instruments.

### References

- [1] F. Cherubini, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manage.*, 51 (2010) 1412-1421.
- [2] P.V.L. Reddy, K. Kim, H. Song, Emerging green chemical technologies for the conversion of  $\text{CH}_4$  to value added products, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 24 (2013) 578-585.
- [3] G.R. Dey, Chemical reduction of  $\text{CO}_2$  to different products during photo catalytic reaction on  $\text{TiO}_2$  under diverse conditions: an overview, *J. Nat. Gas Chem.*, 16 (2007) 217-226.
- [4] G. Liu, N. Hoivik, K. Wang, H. Jakobsen, Engineering  $\text{TiO}_2$  nanomaterials for  $\text{CO}_2$  conversion/solar fuels, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 105 (2012) 53-68.
- [5] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic production of renewable hydrogen, in: K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker (Eds.), *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, Elsevier BV, Netherlands, (2013) pp. 495-527.
- [6] X. Li, Y. Zheng, A.F. Masters, T. Maschmeyer, A nano-engineered graphene/carbon nitride hybrid for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Energy Chem.*, 25 (2016) 225-227.

- [7] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Commun.*, (2007) 3425-3437.
- [8] Y. Shiraishi, T. Hirai, Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol., C* 9(4) (2008) 157-170.
- [9] V. Augugliaro, T. Caronna, A.D. Paola, G. Marci, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis for organic synthesis, in: D.J. Lockwood (Eds.), *Nanostructure science and technology*, Springer, New York, (2010) pp. 623-645.
- [10] Y. Ono, Highly active aggregate photocatalyst with hierarchically porous structures synthesized by using a hydroxyapatite template, *Mater. Res. Bull.*, 83 (2016) 340-344.
- [11] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 366 (2013) 156-162.
- [12] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, A. Bielejewska, High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 11254-11257.
- [13] R. Chong, J. Li, Y. Ma, B. Zhang, H. Han, C. Li, Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts, *J. Catal.*, 314 (2014) 101-108.
- [14] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891-2959.
- [15] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(5) (2009) 1140-1143.
- [16] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13 (2012) 169-189.
- [17] S. Afzal, E.M. Samsudin, L. K. Mun, N.M. Julkapli, S.B.A. Hamid, Room temperature synthesis of TiO<sub>2</sub> supported chitosan photocatalyst: study on physicochemical and adsorption photo-decolorization properties, *Mater. Res. Bull.*, 86 (2017) 24-29.
- [18] L. Feng, B. Pamidighantam, P.C. Lauterbur, Microwave-assisted sol-gel synthesis for molecular imprinting, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 1607-1612.

- [19] L. Luo, M.D. Rossell, D. Xie, R. Erni, M. Niederberger, Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis: from Al:ZnO nanoparticles to transparent conducting films, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1 (2013) 152-160.
- [20] W. Cao, L. Chen, Z. Qi, Microwave-assisted synthesis of Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ZnO nanostructures for efficient visible-light-driven photocatalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 401 (2015) 81-89.
- [21] A.K. Singh, U.T. Nakate, Photocatalytic properties of microwave-synthesized TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles using malachite green dye, *J. Nanopart.*, 2013 (2013) 1-7.
- [22] G.P. Barreto, G. Morales, M.L.L. Quintanilla, Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: effect of precursor reagents, temperature, tradition time, and additives on nano-ZnO morphology development, *J. Mater.*, 2013 (2013) 1-11.
- [23] W. Zhao, Y. Li, M. Zhang, J. Chen, L. Xie, Q. Shi, X. Zhu, Direct microwave-hydrothermal synthesis of Fe-doped titania with extended visible-light response and enhanced H<sub>2</sub>-production performance, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 105-113.
- [24] T. Segawa, T. Fukasawa, A. Huang, Y. Yamada, M. Suzuki, K. Fukui, Influence of the heating method on the particle characteristics of copper oxide powders synthesized from copper nitrate aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.*, 153 (2016) 108-116.
- [25] A. Akgsornpeak, T. Witoon, T. Mungcharoen, J. Limtrakul, Development of synthetic CaO sorbents via CTAB-assisted sol-gel method for CO<sub>2</sub> capture at high temperature, *Chem. Eng. J.*, 237 (2014) 189-198.
- [26] Z. Pei, X. Gao, Y. Zhang, X. Lu, Hydrothermal synthesis of large sized sphere-like polyhedrons of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the assistance of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *Mater. Lett.*, 116 (2014) 215-218.
- [27] M.A.P. Almeida, L.S. Cavalcante, J.A. Varela, M. Siu Li, E. Longo, Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescence behavior of MnWO<sub>4</sub> crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.*, 23 (2012) 124-128.
- [28] J.B. Zhong, J.Z. Li, F.M. Fen, S.T. Huang, J. Zeng, CTAB-assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> with improved photocatalytic performance, *Mater. Lett.*, 100 (2013) 195-197.

- [29] O. Sheikhejad-Bishe, F. Zhao, A. Rajabtabar-Darvishi, E. Khodadad, A. Mostofizadeh, Y. Huang, Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 4230-4240.
- [30] T. Werpy, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass, National Renewable Energy Laboratory, Tennessee, 2004.
- [31] Y. Wang, Y. He, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: an important environmental engineering material, *J. Environ. Sci.*, 26 (2014) 2139-2177.
- [32] M. Miskam, N.K.A. Bakar, S. Mohamad, Preparation and characterization of new sol-gel titanium(IV) butoxide-cyanopropyltriethoxysilane hybrid sorbent for extraction of polar aromatic amines, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1(67) (2013) 121-129.
- [33] D. Lee, S. Jang, R. Vittal, J. Lee, K. Kim, CTAB facilitated spherical rutile TiO<sub>2</sub> particles and their advantage in a dye-sensitized solar cell, *Sol. Energy*, 82 (2008) 1042-1048.
- [34] S. Casino, F. Di Lupo, C. Francia, A. Tuel, S. Bodoardo, C. Gerbaldi, Surfactant-assisted sol gel preparation of high-surface area mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline Li-ion battery anodes, *J. Alloys Compd.*, 594 (2014) 114-121.
- [35] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution 1. adsorbents and catalysts, *J. Membr. Sci.*, 96 (1994) 59-89.
- [36] X.H. Lin, Y. Wu, J. Xiang, D. He, S.F.Y. Li, Elucidation of mesopore-organic molecules interactions in mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts to improve photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, 199 (2016) 64-74.
- [37] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, 4(57) (1985) 603-619.
- [38] J. Zhang, X. Li, J.M. Rosenholm, H. Gu, Synthesis and characterization of pore size-tuneable magnetic mesoporous silica nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 361 (2011) 16-24.
- [39] L. Li, X. Cui, J. Li, J. Wang, Synthesis of SAPO-34/ZSM-5 composite and its catalytic performance in the conversion of methanol to hydrocarbons, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2 (26) (2015) 290-296.

- 1 [40] S.P. Moulik, M.E. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, Micellar properties of cationic surfactants in pure  
2 and mixed states, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 701-708.
- 3 [41] V. Patel, N. Dharaiya, D. Ray, V.K. Aswal, P. Bahadur, pH controlled size/shape in CTAB  
4 micelles with solubilized polar additives: a viscometry, scattering and spectral evaluation,  
5 *Colloid Surface A*, 455 (2014) 67-75.
- 6 [42] R. Becker, B. Liedberg, P. Käll, CTAB promoted synthesis of Au nanorods-temperature effects  
7 and stability considerations, *J. Colloid Interface Sci.*, 343 (2010) 25-30.
- 8 [43] E.L. Michor, J.C. Berg, Temperature effects on micelle formation and particle charging with span  
9 surfactants in a polar media, *Langmuir*, 31 (2015) 9602-9607.
- 10 [44] M. Estruga, C. Domingo, J.A. Ayllón, Microwave radiation as heating method in the synthesis  
11 of titanium dioxide nanoparticles from hexafluorotitanate-organic salts, *Mater. Res. Bull.*, 45  
12 (2010) 1224-1229.
- 13 [45] D.G. Calatayud, T. Jardiel, M. Peiteado, A.C. Caballero, D. Fernández-Hevia, Microwave-  
14 induced fast crystallization of amorphous hierarchical anatase microspheres, *Nanoscale Res. Lett.*,  
15 9 (273) (2014) 1-5.
- 16 [46] F. Tian, Z. Wu, Q. Chen, Y. Yan, Z. Wu, Microwave-induced crystallization of AC/TiO<sub>2</sub> for  
17 improving the performance of rhodamine B dye degradation, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 104-  
18 112.
- 19 [47] F. Zhang, M. Wang, X. Zhu, B. Hong, W. Wang, Z. Qi, W. Xie, J. Ding, J. Bao, S. Sun, C. Gao,  
20 Effect of surface modification with H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> for adsorption and photocatalytic  
21 degradation of gaseous toluene, *Appl. Catal. B*, 170 (2015) 215-224.
- 22 [48] M. Spasojević, L. Ribić-Zelenović, T. Trišović, The Kinetics of the electrochemical reduction of  
23 xylose on amalgamated zinc, *Acta Agr. Serbica*, 14 28(2009) 3-11.
- 24 [49] M. Bellardita, E.I. Garcíía-López, G. Maré, B. Megna, F.R. Pomilla, L. Palmisano, Photocatalytic  
25 conversion of glucose in aqueous suspensions of heteropolyacid-TiO<sub>2</sub> composites, *RSC Adv.*, 5  
26 (2015) 59037-59047.

- 1 [50] H. Wen-Chi, C. Yu-Chun, C. Hsin, T. Ting-Ke, Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$  and  
2  $\text{Fe/TiO}_2$  nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-  
3 dichloroethane, *Appl. Surf. Sci.*, 2555 (2008) 2205-2213.

- $\text{TiO}_2$  with different surface areas is obtained from sol-microwave synthesis.
- CTAB plays an important role in control of mesoporous  $\text{TiO}_2$  structure.
- Synergetic effect of CTAB and microwave results in small and uniform pores in  $\text{TiO}_2$ .
- Surface area and pore size of  $\text{TiO}_2$  affect photocatalytic selectivities of products.

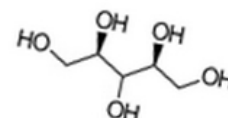
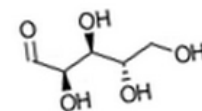
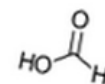
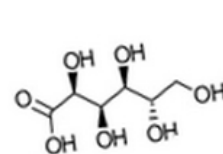
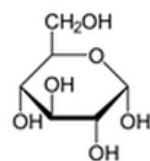
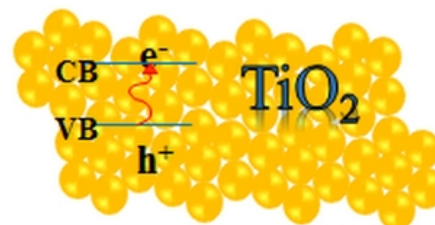


Ti(IV) hydroxide polymer



CTAB micelles

*microwave*



# CTAB-Assisted Sol-Microwave Method for Fast Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-added Sugars

Jiraporn Payormhorm<sup>1,2</sup>, Surawut Chuangchote<sup>3,4,+</sup>, Navadol Laosiripojana<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand.

<sup>2</sup> Centre of Excellence on Energy Technology and Environment, Science and Technology Postgraduate Education and Research Development Office, Bangkok, Thailand

<sup>3</sup> Department of Tool and Materials Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand

<sup>4</sup> Nanoscience and Nanotechnology Graduate Program, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Prachauthit Rd., Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand.

## Abstract

Fabrication technique is an important factor for development of catalysts. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of efficient photocatalysts. In this work, we firstly report the fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-microwave method with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant. Absence of surfactant, microwave treatment significantly reduced the cluster sizes of TiO<sub>2</sub>, but high aggregations of TiO<sub>2</sub> particles were observed. CTAB has great impact on morphology, cluster size and mesoporous structure of TiO<sub>2</sub>. Therefore, surface area of TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-microwave method with 0.108 M CTAB increased from 15.97 to 37.60 m<sup>2</sup>/g. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> was tested via the glucose conversion to produce value-added chemicals (gluconic acid, xylitol, arabinose and formic acid). It was found that surface area, mesoporous structure and pore size of TiO<sub>2</sub> are crucial properties for glucose conversion and product distribution. From the reaction test, 0.108 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> achieved the highest glucose conversion (62.28%).

---

<sup>+</sup> Corresponding author. Tel.: +66 2 470 9213; Fax: +66 2 872 9080.  
E-mail address: surawut.chu@kmutt.ac.th

*Keywords:* A. titanium dioxide, A. mesoporous TiO<sub>2</sub>, B. surfactant, B. sol-microwave method,  
D. photocatalysis

(Category: A. = types of material, B. = preparation and processing, D. = properties and phenomena)

## 1. Introduction

Biorefinery process is a biomass conversion which is considered as a sustainable process for chemical, power and biofuel productions [1]. Green chemical technology is a sustainable technology that focuses on approaches to develop the products, equipment and systems. It emphasizes on reduction of nonrenewable resource uses and prevention of environmental problems [2]. The integration of green chemistry into biorefinery has been widely investigated for value-added chemical productions. Heterogeneous catalyst is one of crucial materials in chemical productions, because it could be involved in many conversion steps. It is also easily recovered and reused.

Photocatalysis is one of the promising processes for biorefinery and green chemical synthesis because it can efficiently perform under solar irradiation, room temperature and mild conditions. Most of the heterogeneous photocatalysts is solid semiconductors such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiC, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CdS, ZnS, etc. [2-6]. Photocatalysts have been used in several applications depending on their features. Among them, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is known as a high potential photocatalyst for green organic synthesis [7-10]. Photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub> produces varieties of products such as gluconic acid, glucaric acid, arabitol, arabinose, erythrose, glyceraldehyde formic acid, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc. [11-13].

Development of catalyst fabrication is a key point of the improvement of morphology and its catalytic properties. TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been fabricated by various methods such as sol-gel, hydrothermal, solvothermal, microwave, electrodeposition, sonochemical and electrospinning methods [14-17]. Sol-gel method (SG) has been widely used as a conventional way to synthesize TiO<sub>2</sub>. Nevertheless, the formation of particles from this method needs long time and use high temperature [14]. In addition, this fabrication method increases the average size of TiO<sub>2</sub> particles and causes high aggregation of particles, which subsequently causes less material surface area. Alternatively,

microwave irradiation during sol-gel process (so called sol-microwave method) has been applied to assist in preparations of various nanomaterials [18-20]. The major advantages of using microwave are easy technique, rapid heat transfer, energy-saving method, shorter reaction time and convenient method [21-24]. It can be also considered as a green method for photocatalyst synthesis [20]. The homogenous heating of microwave leads to uniform nucleation of nanomaterials.

During synthesis, surfactants are used in a large number of inorganic material synthesis as a stabilizer and template to control particle sizes and crystal growth, and reduce aggregation/agglomeration. An extensive variety of materials with novel structure can be obtained from the incorporation of surfactants into the inorganic networks during sol-gel method [25-27]. Among several surfactants, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), which is a cationic surfactant, has been widely employed in material synthesis to form spherical particles and reduce the size of particles. CTAB can reduce the surface tension and make high dispersion of  $\text{TiO}_2$  precursor in solution during the sol-gel reaction [28]. Previously, some researchers have also reported the effect of CTAB in conventional sol-gel and hydrothermal methods on the morphology and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. They reported that CTAB modified the surface area and morphology and increased the charge separation rate of  $\text{TiO}_2$  [28, 29]. From opened literature, there is no work reported on effect of surfactant in sol-microwave method for  $\text{TiO}_2$  synthesis and applications of the obtained materials.

The main objective of this study is to prepare  $\text{TiO}_2$  particles composed with anatase and rutile using sol-microwave method with and without the presence of CTAB as the surfactant. Herein, the synergetic effect of CTAB concentration and microwave irradiation on size, morphology and crystallization of  $\text{TiO}_2$  were investigated. Moreover, the photocatalytic activity of synthesized  $\text{TiO}_2$  for conversion of glucose was tested. Productions of gluconic acid and xylitol (value-added sugars) as well as formation of arabinose and formic acid from biomass were emphasized in this study. Both xylitol and gluconic acid are called platform molecules from biomass conversion, which can be further synthesized for other chemicals. They are currently approved for use in foods, pharmaceuticals and oral health products [12, 30].

## 2. Experimental

### 2.1 Materials and methods

Titanium(IV) butoxide ( $\geq 97.0\%$ , Fluka, USA, 17.1446 g), a  $\text{TiO}_2$  precursor, was mixed with the same mole of acetylacetone (Sigma-Aldrich, USA) at room temperature to slowdown the hydrolysis and condensation reactions. Subsequently, CTAB aqueous solution (Ajax Finechem, Australia, 0-0.108 M, 133 mL) was slowly dropped into the precursor solution. Isopropyl alcohol (QR&C, New Zealand, 67 mL) was added in the solution with continuous stirring. For  $\text{TiO}_2$  synthesized by sol-gel method (SG), the mixed solution was kept at room temperature for 24 h for gel formation.  $\text{TiO}_2$  particles were dried in an oven at 80 °C overnight. On another hand, for  $\text{TiO}_2$  fabricated by modified sol-microwave method (MW), it was synthesized in the same manner with the conventional sol-gel method, followed by treatment with microwave irradiation (Whirlpool, 2.45 GHz, 970W) for 4 min. The yellow precipitants were obtained and dried overnight at 80 °C. As-synthesized  $\text{TiO}_2$  samples were pulverized to powder, then they were finally calcined at 500 °C for 2 h. The samples modified with CTAB are denoted as “X CTAB/Y- $\text{TiO}_2$ ”, where X refers to the CTAB concentration (0, 0.027, 0.054, 0.081 or 0.108 M) and Y refers to the synthesis method (SG or MW).

### 2.2 $\text{TiO}_2$ photocatalyst characterizations

Surface area of samples was determined according to Brunauer-Emmett-Teller (BET) method by  $\text{N}_2$  adsorption (Belsorp Mini II, Japan) at 77.0 K. The photocatalyst samples were degassed under vacuum at 110 °C for 4 h before the analysis. The microstructure of  $\text{TiO}_2$  particles was monitored by scanning electron microscopy (FESEM; JSM-7610F). The crystalline structures of the  $\text{TiO}_2$  photocatalysts were measured by X-ray diffraction (XRD; RIGAKU RINT 2100) with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15418$  nm) at 40 kV and 30 mA. The average crystal sizes were estimated from the line broadening of X-ray diffraction reflections using Scherrer equation (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $D$  is crystallite size,  $K$  is a coefficient (0.94),  $\lambda$  is wavelength of X-ray radiation and  $\beta$  is full-width at half-maximum intensity of peak, and  $\theta$  is diffraction angle. The ratio of  $\text{TiO}_2$  anatase to rutile phase can be calculated from equation (2):

$$A = \frac{1}{1 + 1.26(I_R / I_A)} \quad (2)$$

where  $I_A$  and  $I_R$  are the diffraction intensities of anatase (1 0 1) and rutile (1 1 0) crystalline phases at  $2\theta = 25.21^\circ$  and  $27.41^\circ$ , respectively.

Band gap energies of samples were determined using UV-vis diffuse reflectance with a UV-3100 Shimadzu spectrophotometer equipped with an integrating sphere in the wavelength range of 200-800 nm.

### 2.3 Photocatalytic conversion of glucose

Glucose (Carlo Erba Reagents, France) solution (1.0 g/L) was prepared in 10/90 v/v of mixed solution of water and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Honeywell Burdick and Jackson, USA). The prepared solution was transferred in a double-walled borosilicate glass reactor.  $\text{TiO}_2$  powder photocatalyst (0.15 g) was suspended in the glucose solution with continuous stirring. The glucose solution was stirred in dark condition for 30 min for completed adsorption of glucose on  $\text{TiO}_2$  surface. A mercury lamp ( $\lambda_{\text{max}}=365$  nm) was employed as a light source for irradiation. Cooling water was circulated through a cylindrical jacket located around the reactor to control a reaction temperature at  $30^\circ\text{C}$ . Sample solutions were taken at specific times (15 and 30 min) and were then filtered through  $0.22\ \mu\text{m}$ -nylon filters before analysis. Glucose conversion and product yield were monitored by a high-performance liquid chromatography (HPLC, Shimadzu, LC-20AD pump) equipped with a refractive index detector (Shimadzu RID-10A). Separation of converted products was performed via an Aminex HPX-87H column (300 x 7.8 mm) at  $65^\circ\text{C}$  using 5 mM sulfuric acid as the mobile phase.

### 3. Results and discussion

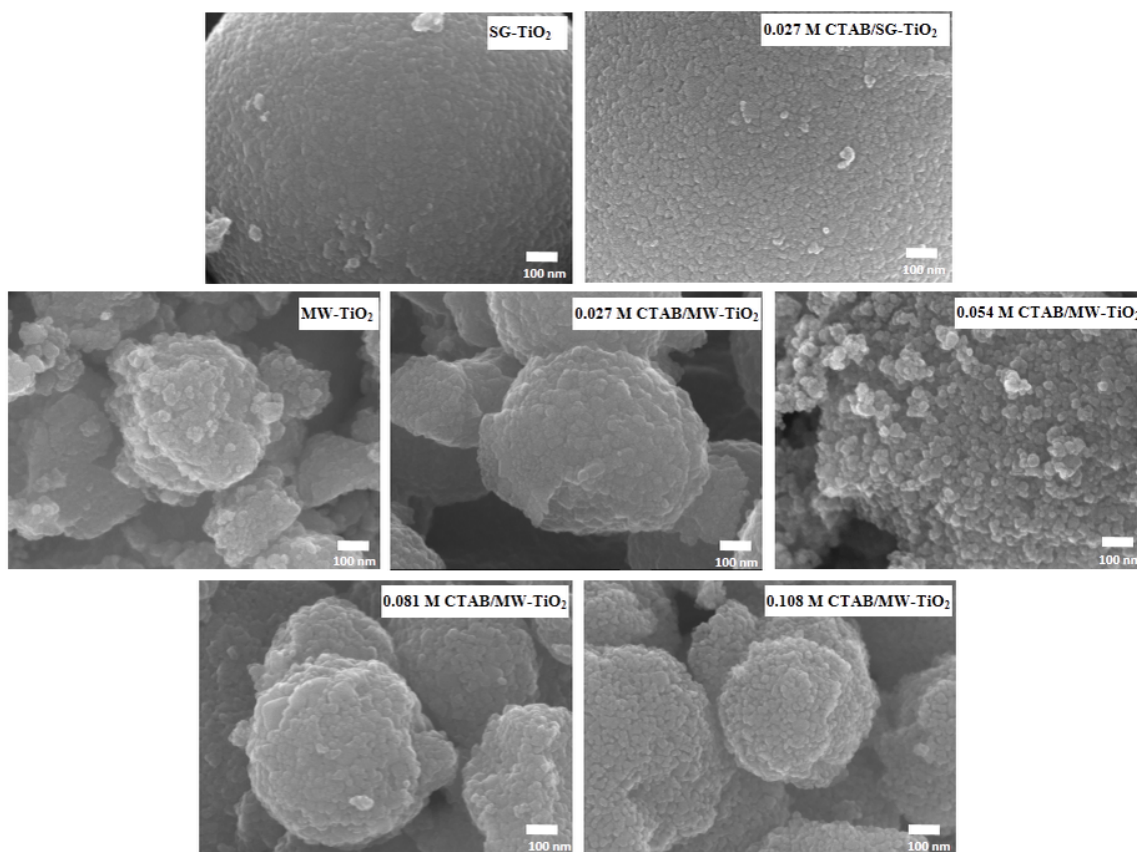
#### 3.1 Characterizations

##### 3.1.1 Morphological appearances

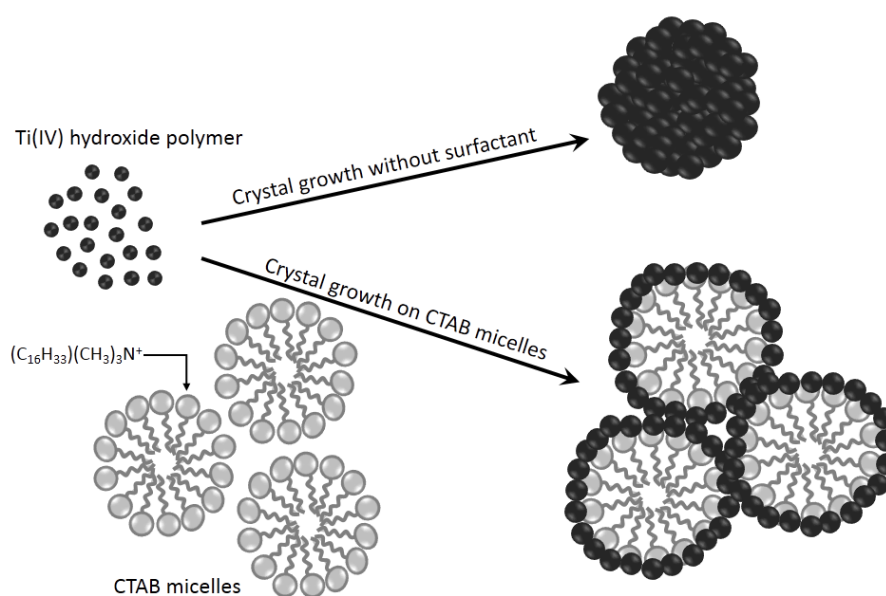
Fig. 1 shows FESEM images of clusters of  $\text{TiO}_2$  particles obtained from the absence and presence of CTAB during fabrication at different concentrations. For CTAB-absent cases, it was found that the clusters of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized by SG and MW consisted of small particles (diameter = 8-40 nm). Spherical clusters with relatively smoother surface were observed in  $\text{TiO}_2$  synthesized by SG, but irregular spherical clusters with rougher surface appeared in  $\text{TiO}_2$  samples synthesized by MW. This is because, during MW synthesis, the rotation, friction and collision of solvent molecules (water and isopropyl alcohol) and titanium(IV) butoxide molecules occurred during nucleation and  $\text{TiO}_2$  particle formation under electric field of microwave which resulted in irregular aggregation of spherical clusters [31]. Obviously, the size of  $\text{TiO}_2$  clusters significantly decreased when  $\text{TiO}_2$  was synthesized with MW, because MW inhibited further aggregation of  $\text{TiO}_2$  particles due to large amount of nuclei was generated under increasing temperature in a very short time.

A mechanism of  $\text{TiO}_2$  particle formation is illustrated in Fig. 2. Titanium(IV) butoxide molecules are hydrolyzed with four molecules of water. The hydroxyl terminated titanium is then formed. Condensation reaction occurs after the hydrolysis step to form polymeric Ti(IV) hydroxide which is further precipitated to be  $\text{TiO}_2$  particles [32]. In case of without CTAB, the chains of Ti(IV) hydroxide polymers could interact with other chains by inter-chain hydrogen bonding, so aggregation of  $\text{TiO}_2$  particles and  $\text{TiO}_2$  clusters can be formed. The reduction of  $\text{TiO}_2$  aggregation occurs by the use of CTAB surfactant because the hydrogen atoms of hydroxyl groups (-OH groups) in the polymeric Ti(IV) hydroxide can be interacted with  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$  cationic head groups (hydrophilic groups) of CTAB micelles [33, 34]. These head groups of micelles are initial sites for crystallizations of  $\text{TiO}_2$  particles. In case of  $\text{TiO}_2$  synthesized by MW with CTAB, similar with no-CTAB case mentioned above, the vibration of Ti(IV) hydroxide polymers and micelles under microwave irradiation caused more irregular spherical shape of  $\text{TiO}_2$  clusters (compared with  $\text{TiO}_2$  synthesized by SG).





**Fig. 1** FESEM images of  $\text{TiO}_2$  samples synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.



**Fig. 2** Schematic illustration of  $\text{TiO}_2$  synthesis with/without CTAB.

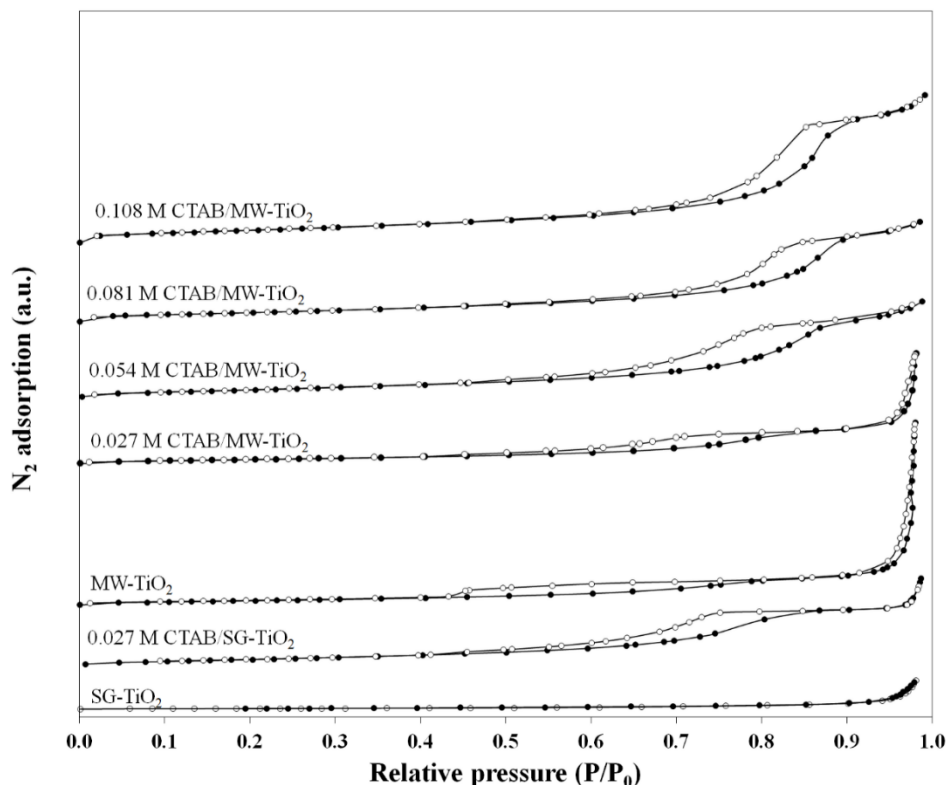
### 3.1.2 Pore type and shape

$N_2$  adsorption/desorption isotherms of  $TiO_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB are illustrated in Fig. 3. Isotherm of SG- $TiO_2$  was basically a type III isotherm according to the IUPAC classification because it did not show any hysteresis loop. This isotherm referred to a non-porous or macroporous ( $> 50$  nm) material which was obtained from weak interaction of SG- $TiO_2$  and  $N_2$  molecules.

The isotherm of MW- $TiO_2$  could be classified as a type V isotherm that normally occurs from a mesoporous (2-50 nm) material with very weak adsorbent-adsorbate interaction. This shows the benefit of MW synthesis that can prepare mesoporous  $TiO_2$  photocatalysts in a significantly shorter time compared with conventional SG.

The strong adsorbent-adsorbate interaction was observed in  $TiO_2$  synthesized with CTAB. They could be classified as type IV isotherms which refer to mesoporous materials. The appearance of hysteresis loop in the multilayer adsorption range is related to capillary condensation in mesopore structure [35, 36]. It was observed that the increase of CTAB concentration from 0.027 to 0.108 M in MW synthesis resulted in increase the relative pressure of capillary condensation from 0.43 to 0.61. This affects increasing pore size of  $TiO_2$  clusters which will be discussed in the next section.

It is well recognized that the pore shape of synthesized  $TiO_2$  can be determined with the hysteresis loop of  $N_2$  adsorption/desorption isotherm. Remarkably, the hysteresis loops of all fabricated  $TiO_2$  photocatalysts in this work were mostly in H2 type which correspond to the ink-bottle pore or the voids obtained from close-packed spherical particles [36, 37]. In addition, the small hysteresis loops were also observed in the isotherms of MW- $TiO_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $TiO_2$  ( $P/P_0 > 0.9$ ). These hysteresis loops derived from a secondary condensation step of the inter-particle spaces or the porosity of the aggregation of  $TiO_2$  nanocrystals [38, 39]. This result indicated that MW- $TiO_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $TiO_2$  composed of 2 pore shapes (ink-bottle pore and inter-particle space). However, increase of CTAB concentrations in MW synthesis resulted in only ink-bottle pore in  $TiO_2$  clusters.



**Fig. 3** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

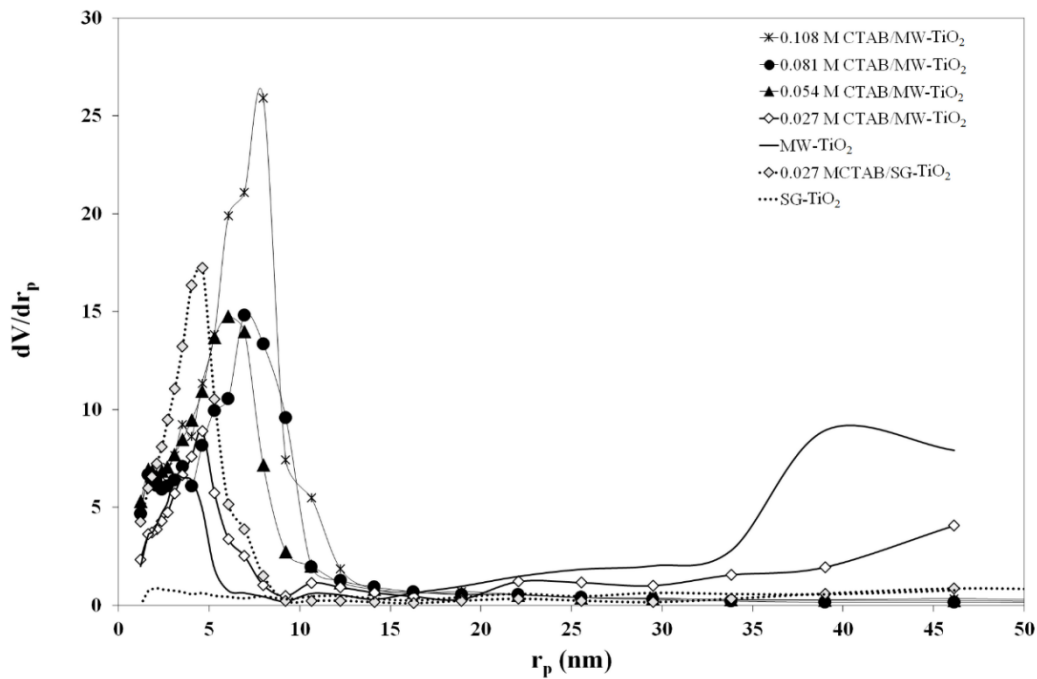
### 3.1.3 Surface areas, pore volumes, and pore size distributions

Surface areas, pore volumes and pore sizes of synthesized TiO<sub>2</sub> are summarized in Table 1. It was found that 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> (25.79 m<sup>2</sup>/g) had the surface area larger than SG-TiO<sub>2</sub> (2.12 m<sup>2</sup>/g). Differently, the surface area of 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> was similar to that of MW-TiO<sub>2</sub>. These results were attributed to the different formations of CTAB micelles at different synthesis temperatures. The critical micelle concentration (CMC) of CTAB at room temperature was reported at ~0.001 M [40, 41]. In this study, CTAB micelles could form during SG synthesis at room temperature because CTAB concentration was 0.027 M. In the case of MW, the structures of micelles are less stable under high temperature of MW [42, 43]. This resulted in the increase of CMC of CTAB, therefore the CTAB micelles could not form during MW synthesis with 0.027 M CTAB. Eventually, the surface area of synthesized TiO<sub>2</sub> increased with increasing CTAB concentration, because of more stability of micelles. In this study, the highest surface area of 37.60 m<sup>2</sup>/g was obtained from 0.108 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

**Table 1** Effect of CTAB concentration on BET surface area, average pore size and pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

Photocatalyst	CTAB concentration (M)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$r_p$ (nm)	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)
SG-TiO <sub>2</sub>	-	2.12	26.62	0.0282
	0.027	25.79	6.99	0.0901
MW-TiO <sub>2</sub>	-	15.97	22.76	0.1817
	0.027	15.60	14.17	0.1105
	0.054	31.53	6.35	0.1000
	0.081	28.97	6.98	0.1011
	0.108	37.60	7.86	0.1477

Considering pore sizes and pore volumes of synthesized TiO<sub>2</sub>, without CTAB cases, SG-TiO<sub>2</sub> had the lowest pore volume (0.0282 cm<sup>3</sup>/g) and the largest pore size (pore radius = 26.62 nm). The pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> increased to 0.1817 cm<sup>3</sup>/g with MW synthesis and the smaller pore size (pore radius = 22.76 nm) was also obtained. It was clearly seen that the applied microwave irradiation resulted in the increase of pore volume of synthesized TiO<sub>2</sub> but it affected the reduction of pore sizes of TiO<sub>2</sub>. The pore-size distribution plots obtained from the Barrett-Joyner-Halenda method (BJH) are shown in Fig. 4. It was found that MW-TiO<sub>2</sub> illustrates a narrow pore size distribution at pore radius around 1-6 nm and a wide pore size distribution at pore radius around 33-46 nm. Therefore, MW-TiO<sub>2</sub> showed the non-uniform pore size in TiO<sub>2</sub> clusters. Smaller pore sizes were found in all TiO<sub>2</sub> synthesized with CTAB compared with the absent CTAB cases. The pore sizes of synthesized TiO<sub>2</sub> decreased with increasing the CTAB concentrations. From pore size distribution results, it was found that TiO<sub>2</sub> had the narrow ranges of the distributions which indicated the presence of the uniform pore size in TiO<sub>2</sub> clusters. The increase of CTAB concentration to 0.108 M in MW synthesis resulted in the most uniform pore size at pore radius of 8.0 nm.

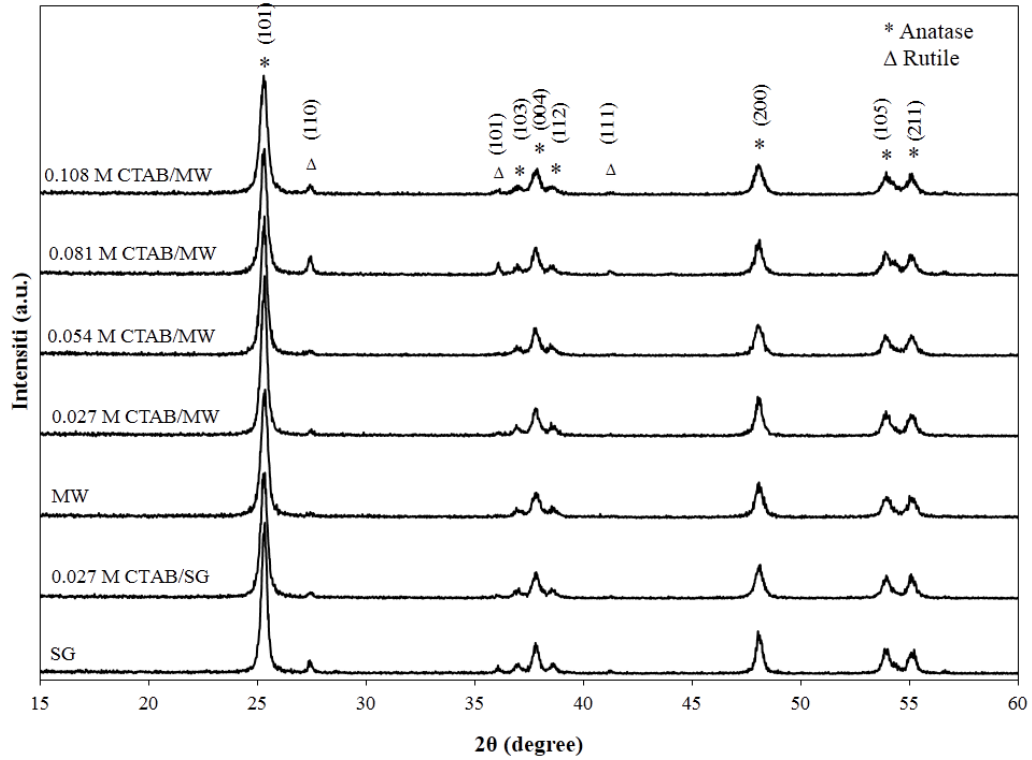


**Fig. 4** Pore size distributions of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

From all results in this section, it can be concluded that microwave irradiation significantly affected the increasing surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. High pore size distribution, however, was found with microwave irradiation. CTAB and increase of CTAB concentration in MW enhanced the surface area and the uniform of pore size in mesoporous TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.4 Structure of TiO<sub>2</sub>

X-Ray diffraction patterns of synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts are shown in Fig.5. The prepared TiO<sub>2</sub> photocatalysts (except MW-TiO<sub>2</sub>) had the mixed phase of anatase and rutile. The high crystallinity of anatase exhibits at 25.2°, 36.8°, 37.8°, 38.1°, 47.8°, 53.8° and 55.2° in diffraction lines which represent the indices of (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5) and (2 1 1) planes, respectively. The small peaks of rutile also observed at 27.41° and 36.11° which correspond to (1 1 0) and (1 0 1) planes.



**Fig. 5** X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

Table 2 reveals the approximated crystallite sizes and phase compositions of  $\text{TiO}_2$ . In case of without CTAB in synthesis, the anatase crystallite size of MW- $\text{TiO}_2$  (26.5 nm) was smaller than that of SG- $\text{TiO}_2$  (30.3 nm). The reduction of anatase crystallite size was attributed to the rapid heating of MW which induced faster crystallization, the anatase crystal growth was then restricted [44-46].

Effect of CTAB concentration on crystallite size was also investigated. It was found that the use of CTAB in SG could reduce crystallite sizes of anatase and rutile. On the other hand, the presence of CTAB in MW led to increase of anatase crystallite size. The largest crystallite size of anatase (84.8 nm) was obtained from 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$ . However, the increase of CTAB concentration reduced the sizes of anatase crystals whereas it increased the sizes of rutile crystals. This is because high amount of CTAB molecules suppressed the anatase formation during synthesis [33]. Considering phase composition, the results indicate that the increase of CTAB concentration did not affect the crystal phase compositions of synthesized  $\text{TiO}_2$ .

**Table 2** Effect of CTAB concentration on crystallite size, crystal phase composition and energy gap of fabricated TiO<sub>2</sub> photocatalysts.

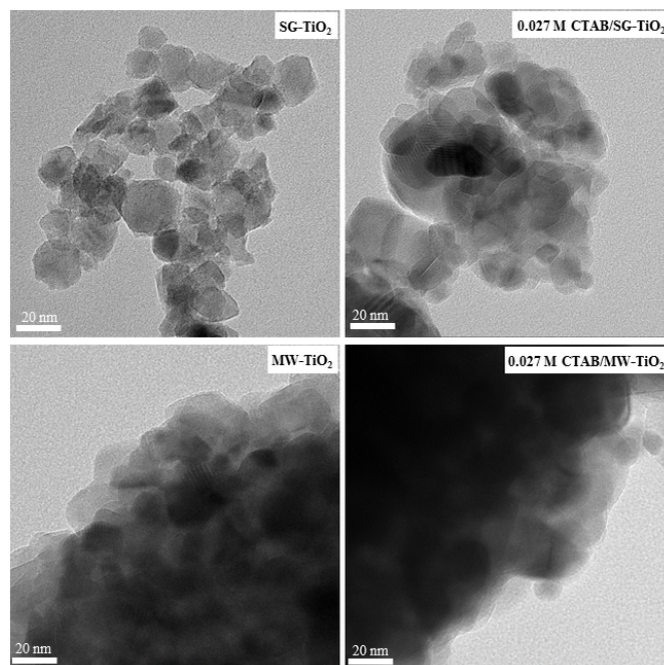
Photocatalyst	CTAB concentration (M)	XRD				$E_{\text{gap}}$ (ev)
		Crystallite size (nm)		Crystal phase (%)		
		Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase	Rutile	
SG-TiO <sub>2</sub>	-	30.3	128.0	89.7	10.3	3.00
	0.027	26.5	81.4	94.0	6.0	3.03
MW-TiO <sub>2</sub>	-	26.5	-	100	-	3.13
	0.027	84.8	90.0	97.2	2.8	3.11
	0.054	38.6	89.8	96.7	3.3	3.03
	0.081	30.2	131.6	85.3	14.7	3.06
	0.108	26.5	135.0	93.3	6.7	3.08

TEM images of grinded and dispersed TiO<sub>2</sub> samples (SG-TiO<sub>2</sub>, 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub>, MW-TiO<sub>2</sub>, and 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>) are illustrated in Fig. 6 to show the TiO<sub>2</sub> crystal sizes. Synthesized TiO<sub>2</sub> had various sizes of crystals in their particles. Small particle sizes of samples synthesized by MW caused hardly broken aggregation of crystals after TEM sample preparation, leading relatively hard investigation of crystallite size in some TEM images. Anyhow, crystallite sizes observed from TEM analysis was in line with the crystallite size obtained from XRD analysis.

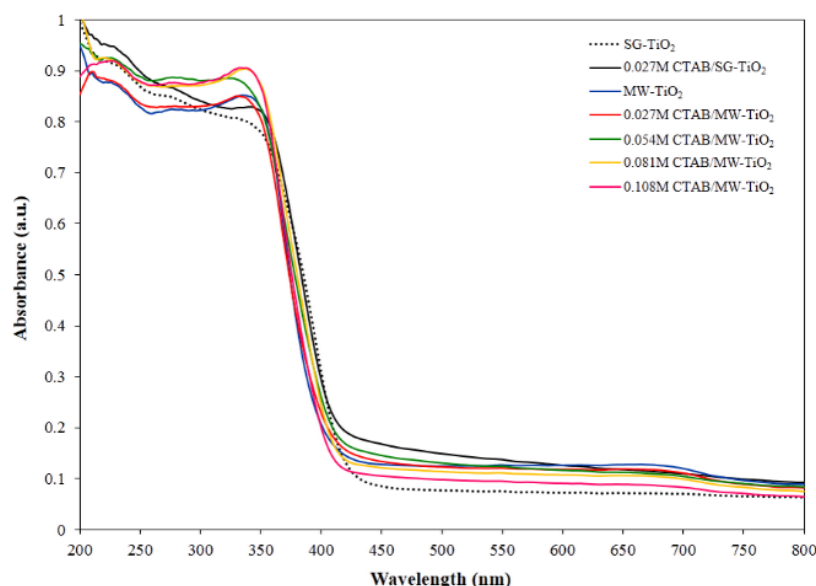
UV-vis absorption spectra of synthesized TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. 7. For CTAB-absent cases, MW-TiO<sub>2</sub> (blue line) exhibits the relatively lower photo-absorption in UV region than SG-TiO<sub>2</sub> (black dashed line). Similarly, 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub> (red line) displays the adsorption spectrum shifted to shorter wavelength, compared with 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> (black line). It is clearly seen that the applied microwave irradiation in synthesis impacted on decrease of UV adsorption of TiO<sub>2</sub>. All TiO<sub>2</sub> synthesized with higher CTAB concentrations had relatively similar absorption edges.

Table 2 shows band gaps of synthesized TiO<sub>2</sub> calculated from adsorption edges of UV-vis adsorption spectra. SG-TiO<sub>2</sub> had a narrower band gap than MW-TiO<sub>2</sub>. Similarly, 0.027 M

1 CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> had the band gap narrower than 0.027 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>. The band gaps of  
 2 all TiO<sub>2</sub> synthesized with CTAB were in the range of 3.03-3.11 eV. Therefore, the different  
 3 CTAB concentrations in MW synthesis did not significantly affect the band gaps of TiO<sub>2</sub>.



4  
 5 **Fig. 6** TEM images of grinded and dispersed TiO<sub>2</sub> samples synthesized by SG and MW with and  
 6 without 0.027 M CTAB.



7  
 8 **Fig. 7** UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with  
 9 different concentrations of CTAB.

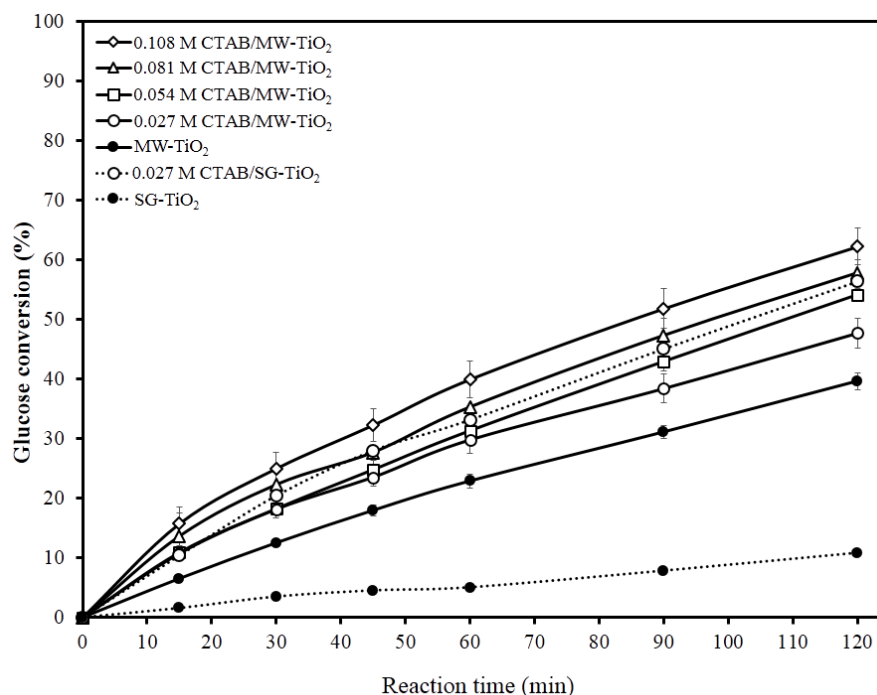
### 10 3.2 Photocatalytic conversion of glucose



Glucose was converted to gluconic acid and xylitol via photocatalysis with synthesized  $\text{TiO}_2$ . Arabinose and formic acid were also found in the product solution. The possible reaction pathway is as follows. Firstly, glucose is photo-oxidized to gluconic acid with hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) obtained from photo-oxidation of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules by hole at valence band of  $\text{TiO}_2$  [47]. The gluconic acid is then continuously converted to be arabinose and formic acid via photocatalytic decarboxylation or  $\alpha$ -scission of glucose [13]. Moreover, the glucose is possibly oxidized to be glucuronic acid which is continuously converted to xylose and formic acid by decarboxylation [48]. Xylose is then converted to xylitol via photocatalytic reduction [49]. However, glucuronic acid and xylose (the intermediate molecules) were not observed in this work.

The photocatalytic conversions of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB are shown in Fig. 8. It was found that MW- $\text{TiO}_2$  provided higher photocatalytic activity than SG- $\text{TiO}_2$ , because it had higher surface area than SG- $\text{TiO}_2$ . Moreover, the presence of CTAB in all synthesis methods improved the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ . However, 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  gave lower conversion of glucose than 0.027 M CTAB/SG- $\text{TiO}_2$ . This results related to lower surface area and aggregation of 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  as discussed above. These indicate that increase of CTAB concentration in MW synthesis gradually enhanced the conversion of glucose because of increasing surface area of synthesized  $\text{TiO}_2$ . The highest photocatalytic conversion of glucose in 120 min (62.28%) obtained from the use of 0.108 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  as the photocatalyst. Notably, the surface area of MW- $\text{TiO}_2$  and 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  were similar, but the photocatalytic conversion of glucose of MW- $\text{TiO}_2$  was lower than 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$ . This could be explained by weak glucose- $\text{TiO}_2$  interaction in the large pore of MW- $\text{TiO}_2$  which reduced the adsorption of glucose on  $\text{TiO}_2$  surface. Additionally, this result could be explained by relatively higher composition of rutile phase (2.7%) in structure of 0.027 M CTAB/MW- $\text{TiO}_2$  compared with MW- $\text{TiO}_2$  (rutile 0%) that could increase photo-oxidation efficiency. Likewise, higher ratio of rutile phase in other synthesized  $\text{TiO}_2$  tended to provide higher conversion of glucose. Rutile phase has narrower band gap (3.0 eV) than anatase phase (3.2 eV), therefore the increasing composition of rutile phase in  $\text{TiO}_2$  structure can enhance the light absorption of  $\text{TiO}_2$  [50] (see also

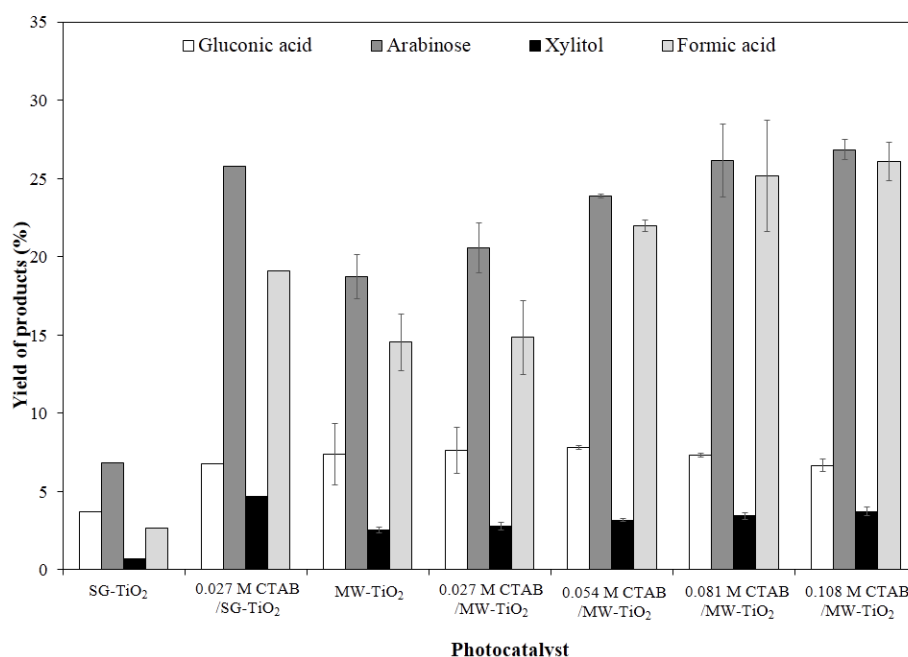
Fig. 7). Moreover, the presence of both phases of anatase and rutile in structure of  $\text{TiO}_2$  assists in better electron-hole separation.



**Fig. 8** Photocatalytic conversions of glucose with  $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB.

The yields of products obtained from photocatalytic conversion of glucose at 120 min are shown in Fig. 9. SG-TiO<sub>2</sub> provided lower yields of all products compared with MW-TiO<sub>2</sub>, which corresponded to lower conversion of glucose. From all cases of photocatalytic conversions of glucose, it was clearly observed that the yields of arabinose and formic acid related to glucose conversion. Oppositely, the yields of gluconic acid relatively decreased with increasing conversion of glucose. This was attributed to high surface area of  $\text{TiO}_2$  which enhanced the conversion of gluconic acid to arabinose and formic acid in long time reaction. In this work, the highest yield of gluconic acid (7.83%) at 120 min was obtained from 0.054 M CTAB/MW-TiO<sub>2</sub>. Regarding the yield of xylitol, it slightly increased with increasing concentration of CTAB in MW. Obviously, the highest yield of xylitol (4.72%) at 120 min derived from the use of 0.027 M CTAB/SG-TiO<sub>2</sub> in photocatalytic reaction. This is because the fact that the small pore radius (6.99 nm) and small pore volume (0.0901  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) of 0.027 M CTAB/SG-

TiO<sub>2</sub> influenced the increase of selectivity of xylitol by the reduction of re-adsorption of xylitol in pore of TiO<sub>2</sub> photocatalyst.



**Fig. 9** Yields of products obtained from photocatalytic conversions of glucose at 120 min with TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by SG and MW with different concentrations of CTAB (0-0.108 M).

## 4. Conclusions

Development of synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts was succeeded via a surfactant-assisted sol-microwave method. The microwave irradiation was applied during synthesis to increase the surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub>. It also provided the small pore size and small clusters of TiO<sub>2</sub>. In the presence of CTAB during MW synthesis, CTAB micelles decreased the aggregation of TiO<sub>2</sub> particles, eventually the mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts with uniform pore size were obtained. The increase of adsorption surface area of TiO<sub>2</sub> evidently related to the enhancement of photocatalytic conversion of glucose. Two value-added sugars, i.e. gluconic acid and xylitol, were produced from photocatalytic reaction. Arabinose and formic acid were also produced from this reaction. The decrease of gluconic acid can be observed in the high surface area TiO<sub>2</sub> case, because of further conversion of gluconic acid to arabinose and formic acid. Interestingly, the small pore size and pore volume of mesoporous TiO<sub>2</sub> affected the selectivity of xylitol production. Therefore, future development of adsorption site of

photocatalyst should be considered to promote the higher conversion of glucose and selectivity of product.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0110/2556), Thailand Research Fund (TRF), for financial supports. This work was also supported in parts by TRF (TRG5780129 and RTA598006), National Research Council of Thailand (Project 169927), and Japan Science and Technology Agency (JST) [Collaboration Hubs for International Research Program (CHIRP) within the framework of the Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)]. The authors also wish to express their thanks to Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for providing characterization instruments.

### References

- [1] F. Cherubini, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manage.*, 51 (2010) 1412-1421.
- [2] P.V.L. Reddy, K. Kim, H. Song, Emerging green chemical technologies for the conversion of CH<sub>4</sub> to value added products, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 24 (2013) 578-585.
- [3] G.R. Dey, Chemical reduction of CO<sub>2</sub> to different products during photo catalytic reaction on TiO<sub>2</sub> under diverse conditions: an overview, *J. Nat. Gas Chem.*, 16 (2007) 217-226.
- [4] G. Liu, N. Hoivik, K. Wang, H. Jakobsen, Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 105 (2012) 53-68.
- [5] D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic production of renewable hydrogen, in: K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stöcker (Eds.), *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*, Elsevier BV, Netherlands, (2013) pp. 495-527.
- [6] X. Li, Y. Zheng, A.F. Masters, T. Maschmeyer, A nano-engineered graphene/carbon nitride hybrid for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Energy Chem.*, 25 (2016) 225-227.

- [7] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Commun.*, (2007) 3425-3437.
- [8] Y. Shiraishi, T. Hirai, Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol., C* 9(4) (2008) 157-170.
- [9] V. Augugliaro, T. Caronna, A.D. Paola, G. Marci, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis for organic synthesis, in: D.J. Lockwood (Eds.), *Nanostructure science and technology*, Springer, New York, (2010) pp. 623-645.
- [10] Y. Ono, Highly active aggregate photocatalyst with hierarchically porous structures synthesized by using a hydroxyapatite template, *Mater. Res. Bull.*, 83 (2016) 340-344.
- [11] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 366 (2013) 156-162.
- [12] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, A. Bielejewska, High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 11254-11257.
- [13] R. Chong, J. Li, Y. Ma, B. Zhang, H. Han, C. Li, Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts, *J. Catal.*, 314 (2014) 101-108.
- [14] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891-2959.
- [15] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, S. Yoshikawa, Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1(5) (2009) 1140-1143.
- [16] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13 (2012) 169-189.
- [17] S. Afzal, E.M. Samsudin, L. K. Mun, N.M. Julkapli, S.B.A. Hamid, Room temperature synthesis of TiO<sub>2</sub> supported chitosan photocatalyst: study on physicochemical and adsorption photo-decolorization properties, *Mater. Res. Bull.*, 86 (2017) 24-29.
- [18] L. Feng, B. Pamidighantam, P.C. Lauterbur, Microwave-assisted sol-gel synthesis for molecular imprinting, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396 (2010) 1607-1612.

- [19] L. Luo, M.D. Rossell, D. Xie, R. Erni, M. Niederberger, Microwave-assisted nonaqueous sol-gel synthesis: from Al:ZnO nanoparticles to transparent conducting films, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1 (2013) 152-160.
- [20] W. Cao, L. Chen, Z. Qi, Microwave-assisted synthesis of Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ZnO nanostructures for efficient visible-light-driven photocatalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 401 (2015) 81-89.
- [21] A.K. Singh, U.T. Nakate, Photocatalytic properties of microwave-synthesized TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles using malachite green dye, *J. Nanopart.*, 2013 (2013) 1-7.
- [22] G.P. Barreto, G. Morales, M.L.L. Quintanilla, Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: effect of precursor reagents, temperature, tradition time, and additives on nano-ZnO morphology development, *J. Mater.*, 2013 (2013) 1-11.
- [23] W. Zhao, Y. Li, M. Zhang, J. Chen, L. Xie, Q. Shi, X. Zhu, Direct microwave-hydrothermal synthesis of Fe-doped titania with extended visible-light response and enhanced H<sub>2</sub>-production performance, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 105-113.
- [24] T. Segawa, T. Fukasawa, A. Huang, Y. Yamada, M. Suzuki, K. Fukui, Influence of the heating method on the particle characteristics of copper oxide powders synthesized from copper nitrate aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.*, 153 (2016) 108-116.
- [25] A. Akgsornpeak, T. Witoon, T. Mungcharoen, J. Limtrakul, Development of synthetic CaO sorbents via CTAB-assisted sol-gel method for CO<sub>2</sub> capture at high temperature, *Chem. Eng. J.*, 237 (2014) 189-198.
- [26] Z. Pei, X. Gao, Y. Zhang, X. Lu, Hydrothermal synthesis of large sized sphere-like polyhedrons of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the assistance of surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *Mater. Lett.*, 116 (2014) 215-218.
- [27] M.A.P. Almeida, L.S. Cavalcante, J.A. Varela, M. Siu Li, E. Longo, Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescence behavior of MnWO<sub>4</sub> crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method, *Adv. Powder Technol.*, 23 (2012) 124-128.
- [28] J.B. Zhong, J.Z. Li, F.M. Fen, S.T. Huang, J. Zeng, CTAB-assisted fabrication of TiO<sub>2</sub> with improved photocatalytic performance, *Mater. Lett.*, 100 (2013) 195-197.

- [29] O. Sheikhejad-Bishe, F. Zhao, A. Rajabtabar-Darvishi, E. Khodadad, A. Mostofizadeh, Y. Huang, Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 4230-4240.
- [30] T. Werpy, G. Petersen, Top value added chemicals from biomass, National Renewable Energy Laboratory, Tennessee, 2004.
- [31] Y. Wang, Y. He, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: an important environmental engineering material, *J. Environ. Sci.*, 26 (2014) 2139-2177.
- [32] M. Miskam, N.K.A. Bakar, S. Mohamad, Preparation and characterization of new sol-gel titanium(IV) butoxide-cyanopropyltriethoxysilane hybrid sorbent for extraction of polar aromatic amines, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1(67) (2013) 121-129.
- [33] D. Lee, S. Jang, R. Vittal, J. Lee, K. Kim, CTAB facilitated spherical rutile TiO<sub>2</sub> particles and their advantage in a dye-sensitized solar cell, *Sol. Energy*, 82 (2008) 1042-1048.
- [34] S. Casino, F. Di Lupo, C. Francia, A. Tuel, S. Bodoardo, C. Gerbaldi, Surfactant-assisted sol gel preparation of high-surface area mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline Li-ion battery anodes, *J. Alloys Compd.*, 594 (2014) 114-121.
- [35] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution 1. adsorbents and catalysts, *J. Membr. Sci.*, 96 (1994) 59-89.
- [36] X.H. Lin, Y. Wu, J. Xiang, D. He, S.F.Y. Li, Elucidation of mesopore-organic molecules interactions in mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts to improve photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, 199 (2016) 64-74.
- [37] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, 4(57) (1985) 603-619.
- [38] J. Zhang, X. Li, J.M. Rosenholm, H. Gu, Synthesis and characterization of pore size-tuneable magnetic mesoporous silica nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 361 (2011) 16-24.
- [39] L. Li, X. Cui, J. Li, J. Wang, Synthesis of SAPO-34/ZSM-5 composite and its catalytic performance in the conversion of methanol to hydrocarbons, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2 (26) (2015) 290-296.

- 1 [40] S.P. Moulik, M.E. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, Micellar properties of cationic surfactants in pure  
2 and mixed states, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 701-708.
- 3 [41] V. Patel, N. Dharaiya, D. Ray, V.K. Aswal, P. Bahadur, pH controlled size/shape in CTAB  
4 micelles with solubilized polar additives: a viscometry, scattering and spectral evaluation,  
5 *Colloid Surface A*, 455 (2014) 67-75.
- 6 [42] R. Becker, B. Liedberg, P. Käll, CTAB promoted synthesis of Au nanorods-temperature effects  
7 and stability considerations, *J. Colloid Interface Sci.*, 343 (2010) 25-30.
- 8 [43] E.L. Michor, J.C. Berg, Temperature effects on micelle formation and particle charging with span  
9 surfactants in a polar media, *Langmuir*, 31 (2015) 9602-9607.
- 10 [44] M. Estruga, C. Domingo, J.A. Ayllón, Microwave radiation as heating method in the synthesis  
11 of titanium dioxide nanoparticles from hexafluorotitanate-organic salts, *Mater. Res. Bull.*, 45  
12 (2010) 1224-1229.
- 13 [45] D.G. Calatayud, T. Jardiel, M. Peiteado, A.C. Caballero, D. Fernández-Hevia, Microwave-  
14 induced fast crystallization of amorphous hierarchical anatase microspheres, *Nanoscale Res. Lett.*,  
15 9 (273) (2014) 1-5.
- 16 [46] F. Tian, Z. Wu, Q. Chen, Y. Yan, Z. Wu, Microwave-induced crystallization of AC/TiO<sub>2</sub> for  
17 improving the performance of rhodamine B dye degradation, *Appl. Surf. Sci.*, 351 (2015) 104-  
18 112.
- 19 [47] F. Zhang, M. Wang, X. Zhu, B. Hong, W. Wang, Z. Qi, W. Xie, J. Ding, J. Bao, S. Sun, C. Gao,  
20 Effect of surface modification with H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> for adsorption and photocatalytic  
21 degradation of gaseous toluene, *Appl. Catal. B*, 170 (2015) 215-224.
- 22 [48] M. Spasojević, L. Ribić-Zelenović, T. Trišović, The Kinetics of the electrochemical reduction of  
23 xylose on amalgamated zinc, *Acta Agr. Serbica*, 14 28(2009) 3-11.
- 24 [49] M. Bellardita, E.I. Garcíía-López, G. Maré, B. Megna, F.R. Pomilla, L. Palmisano, Photocatalytic  
25 conversion of glucose in aqueous suspensions of heteropolyacid-TiO<sub>2</sub> composites, *RSC Adv.*, 5  
26 (2015) 59037-59047.



- 1 [50] H. Wen-Chi, C. Yu-Chun, C. Hsin, T. Ting-Ke, Synthesis and characterization of  $\text{TiO}_2$  and  
2  $\text{Fe/TiO}_2$  nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-  
3 dichloroethane, Appl. Surf. Sci., 2555 (2008) 2205-2213.