

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนคอมโพสิตด้วยกรรมวิธี

โซล-เจลและการตกตะกอน

The synthesis TiO₂ Nano composite by Sol-gel and Precipitated Method

กรรณก อุบลชลเขต

Kornkanok Ubolchollakhat

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ อ.ป่าพะยอม จ.พัทลุง 93210

Department of Physics, Faculty of Science, Thaksin University (TSU), Pattalung, 93210

E-mail: Kornkanok.ubon@yahoo.co.th

บทคัดย่อ

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (pure TiO₂) และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเงิน (TiO₂-Ag) ได้สังเคราะห์ด้วยกรรมวิธี โซล-เจลและตกตะกอน เพื่อศึกษาผลของปริมาณเงินต่อขนาดอนุภาคและลักษณะรูปร่างของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยได้ทำการศึกษาที่ปริมาณเงิน 1-5 mol% จากการศึกษาขนาดอนุภาคและลักษณะรูปร่างของผงไทเทเนียมไดออกไซด์และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเงินด้วยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM) ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างผลึก ค่าแถบพลังงาน และการขึ้นชั้นการคงอยู่ของธาตุได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) และ UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) พบว่าขนาดอนุภาคของผง TiO₂-1Ag และ TiO₂-3Ag มีขนาดใหญ่กว่า pure TiO₂ ตัวอย่างที่สังเคราะห์ทุกตัวอย่างมีโครงสร้างแบบอนาเทสและมีความเป็นผลึกสูง ขณะที่ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเงินเคลื่อนไปทางช่วงคลื่นแสงสีแดง และค่าค่าแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเงินที่เติมลงไปมีปริมาณมากขึ้นจากปริมาณเงิน 1-5 mol%

ABSTRACT

Pure TiO₂ and TiO₂-Ag composite powders were prepared by sol-gel and precipitate methods. The effect of Ag concentration on crystallite size, morphology was experimentally studied. The size and shape of the Nano composite powders was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and confirmed element by Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The surface morphology and microstructure of synthesized composite powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD), respectively. Band gap energy was determined by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The result showed that particle size of TiO₂-Ag is smaller than pure TiO₂. TiO₂ samples exhibit well crystallized anatase phase. the absorption edge of TiO₂ composite moved to longer wavelength in comparison with pure TiO₂ and the band gap energy when increase Ag content from 1-5 mol%.

1. บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) มีสมบัติความเป็นโฟโตแคตะไลติกที่ดีถูกใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีประสิทธิภาพความเป็นโฟโตแคตะไลติกสูง ราคาถูก ไม่มีความเป็นพิษ ไม่ไวต่อปฏิกิริยาเคมี และมีเสถียรภาพทางแสง ประยุกต์ใช้สำหรับงานบำบัดมลภาวะ เช่น ฟอกอากาศ [1, 2] และบำบัดน้ำเสีย [3, 4] ในประเทศญี่ปุ่นและอเมริกา ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ทำการศึกษาวิจัยและนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวางและเติบโตอย่างรวดเร็ว แต่ในประเทศไทยและประเทศแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ยังมีงานวิจัยด้านนี้ไม่มากนัก อย่างไรก็ตาม ไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทสมีประสิทธิภาพไม่เต็มที่เท่าที่ควรเมื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอน (e^-) กับหลุมอิเล็กตรอน (h^+)

การเพิ่มประสิทธิภาพความเป็นโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีหลายแนวทาง แนวทางแรกคือการเจือไอออนของโลหะ โลหะออกไซด์หรืออโลหะ มีงานวิจัยหลายจำนวนไม่น้อยรายงานผลของโลหะ โลหะออกไซด์ หรืออโลหะ เพื่อใช้ลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอน นักวิจัยหลายคนศึกษาการเจือไอออนของโลหะในไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น เงิน (Ag) [5-7] เหล็ก (Fe) [8, 9] ออกไซด์ของดีบุก (SnO_2) [10, 11] และแพลทินัม (Pt) [12, 13] นอกจากนี้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือเงินยังส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการต่อต้านแบคทีเรีย [14] และส่งผลต่อการดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดีขึ้น โดยปกติแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทสจะถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงยูวีที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 385 นาโนเมตร และมีค่าแถบพลังงาน คือ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่แสงที่ตามองเห็นมีความยาวคลื่นแสงที่ประมาณ 400-700 นาโนเมตร ซึ่งมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์

(valence band) ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า (conduction band) [15]

งานวิจัยชิ้นนี้สนใจศึกษาการสังเคราะห์การเจือเงินในไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกรรมวิธีโซล-เจลและการตกตะกอนเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย ใช้เวลาน้อย ต้นทุนต่ำและให้สารที่มีความบริสุทธิ์ ขณะที่เงินส่งผลต่อการลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับหลุมอิเล็กตรอน [16, 17] ทำให้ประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์และการฆ่าเชื้อโรคทำได้ดีขึ้นในย่านแสงที่ตามองเห็นและเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติก

2. วิธีวิจัย

2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

Pure TiO_2 ถูกเตรียมขึ้นมาจากการละลายไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ (TTIP, Sigma-Aldrich) 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในเอทานอล (C_2H_5OH , Merck, 99.5%) 150 มิลลิลิตร กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก จากนั้นปรับความเป็นกรดต่าง (pH) ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , Sigma-Aldrich) เพื่อให้เกิดการตกตะกอนแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ขั้นตอนการเตรียมระบบ TiO_2 -Ag นั้นแบ่งเป็นสองส่วนดังนี้ ส่วนแรก การเตรียมสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมจากไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตร ผสมกับเอทานอล 100 มิลลิลิตร และส่วนที่สองคือการเตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$, VWR Prolabo, United Kingdom) ปริมาณ 1 โมลเปอร์เซ็นต์ ในเอทานอล 50 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายสองส่วนที่เตรียมไว้มาผสมด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กให้เข้ากัน พร้อมทั้งปรับ pH ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพื่อให้เกิดการตกตะกอน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ที่อัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเช่นเดียวกับการเตรียม Pure TiO₂

2.2 เทคนิคการวิเคราะห์

โครงสร้างจุลภาคของผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag ได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD, Phillips, Cu-k_α radiation of wave length 1.5418 Å) ข้อมูลได้ทำการวิเคราะห์ในช่วงองศาที่ 10-70 (2θ) ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคคำนวณด้วยสมการ Scherer's และขนาดของผงไทเทเนียมไดออกไซด์และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นวิเคราะห์ด้วย transmission electron microscopy (TEM, JEM-2010, JEOL) ซึ่งการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้สามารถทำได้โดยการกระจายผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag ในเอทานอลและหยดลงบน copper grid จากนั้นปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง การยืนยันการคงอยู่ของธาตุนั้นวิเคราะห์ด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, X-Max, OXFORD) ในส่วนรูปร่างลักษณะนั้น ตรวจสอบและวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค scanning electron microscope (SEM, FEI Quanta 400) ขณะที่เทคนิค UV-VIS (UV-2401, Shimadzu, Japan) ถูกนำมาวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถตรวจวัดได้ทั้งช่วงคลื่นยูวีและช่วงแสงที่ตามองเห็น แถบพลังงานหาได้จากสเปกตรัมของการสะท้อนแบบการแพร่โดยใช้แบเรียมซัลเฟต (BaSO₄) เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์

3. ผลวิจัยและอภิปรายผล

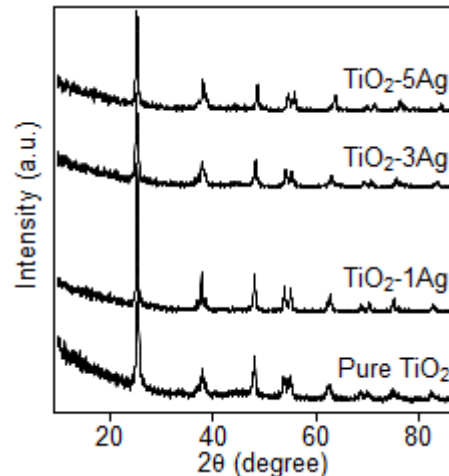
3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 1 แสดงผลจากการวิเคราะห์ผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag ด้วยเทคนิค XRD ผงไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นได้ทำการตรวจสอบในช่วง 10-90 องศา (2θ) พบว่าผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag นั้นเกิดเป็นโครงสร้างของอนาเทสเท่านั้น โดย Pure TiO₂ ปรากฏสเปกตรัมที่ 2θ = 25°, 37°, 48°, 55°, 56° และ 62° และความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อ

ปริมาณของเงินมากขึ้น อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ไม่สามารถวิเคราะห์อนุภาคเงินใน TiO₂-Ag ได้เนื่องจากสเปกตรัมหลักของอนุภาคเงินคือ 2θ = 38.1° เพราะถูกบังด้วยสเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 2θ = 37.8° และ 38.6° ค่าเฉลี่ยขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถวิเคราะห์และคำนวณได้ด้วยสมการของ Scherer's ดังนี้

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

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร), k คือ ค่าคงที่ (ประมาณ 0.9), λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (CuK_α = 0.15418 นาโนเมตร), β คือ full width at half maximum (FWHM) และ θ คือ มุมสะท้อน (องศา) พบว่า ขนาดผลึกของผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag ปรากฏอยู่ในช่วงระหว่าง 15 นาโนเมตร และ 30 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 แสดงการวิเคราะห์ผง Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag ด้วยเทคนิค XRD หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM, SEM และ EDX

รูปที่ 2a, 2b และ 2c แสดงภาพ ลักษณะรูปร่างของ Pure TiO₂ และผง TiO₂-Ag หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ

500 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค SEM พบว่า TiO₂-Ag ที่มีปริมาณของเงิน 1 mol% และ 3 mol% มีลักษณะรูปร่างไม่สมมาตรเป็นเหลี่ยมมุม (รูปที่ 2a และรูปที่ 2b) ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณของเงิน 5 mol% ผงที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะกลมมน (รูปที่ 2c) และยังพบว่าขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีปริมาณของเงิน 5 mol% มีขนาดเล็กกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปีเงิน 1 mol% และ 3 mol% ซึ่งขนาดประมาณ 200 นาโนเมตรซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการอบแห้งและกระบวนการเผา

ตารางที่ 1 แสดงขนาดผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปีเงิน

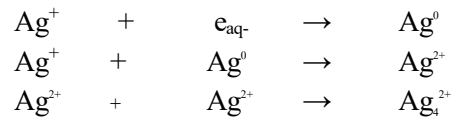
Photocatalyst ^a	XRD	
	Structure	Crystallite size (nm) ^b
Pure TiO ₂	Anatase	14.7
TiO ₂ -1Ag	Anatase	25.3
TiO ₂ -3Ag	Anatase	29.5
TiO ₂ -5Ag	Anatase	14.7

^aCalcinations temperature at 500°C

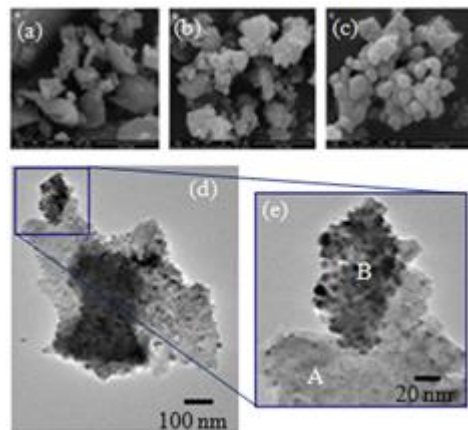
^bDetermined by Scherer's equation

รูป 2d และ 2e แสดงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปีเงิน 5 mol% หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายแตกต่างกันนั้นพบว่าขนาดอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร และแต่ละอนุภาคเกิดการเกาะรวมตัวกัน ส่งผลให้มีขนาดใหญ่ขึ้น และจากภาพ TEM จะเห็นได้ว่า ลักษณะผงไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีลักษณะที่ต่างกันคือ บริเวณ A ของอนุภาคที่รวมตัวกันของอนุภาคที่มีลักษณะกลมมน สีอ่อนและขนาดเล็กกว่าอนุภาคบริเวณ B ซึ่งลักษณะอนุภาคบริเวณนี้มีลักษณะสีเข้ม และมีขนาดใหญ่กว่าบริเวณ A เมื่อทำการตรวจสอบธาตุด้วยเทคนิค EDX บริเวณ A ดังรูปที่ 3a พบทั้งสเปกตรัมของธาตุไทเทเนียมและเงิน จากผง TiO₂-Ag และปริมาณของเงินที่พบนั้นมีอยู่ในปริมาณน้อย นอกจากนี้ยังพบสเปกตรัมของธาตุอีกหลายชนิดเช่น

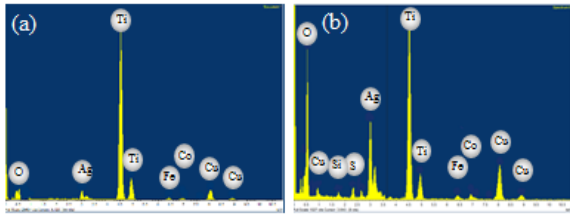
คาร์บอน ออกซิเจน ทองแดง เหล็ก และ โคบอลต์ ซึ่งธาตุเหล่านี้เป็นส่วนประกอบของ Cu grid ที่ใช้เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM และ EDX นั้นเอง และจากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค EDX ที่บริเวณ B ได้แสดงดังรูปที่ 3b นั้น พบว่าปริมาณของเงินมากกว่า แสดงว่าบริเวณ B นี้เป็นกลุ่มอนุภาคของเงินเนื่องจากในโซล TiO₂-Ag มีสารตั้งต้นของ เงิน เป็นซิลเวอร์ไนเตรต เมื่อละลายในตัวทำละลายง่ายต่อการเกิดดีออกซิเดชัน (deoxidation) กลายเป็น Ag⁰ และอะตอมของเงินนี้เกิดการรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรกระจายอยู่ในโซลในรูปคอลลอยด์ของเงิน ดังสมการ



และความร้อนในระหว่างกระบวนการอบและเผาเป็นแรงขับเคลื่อนให้อิออนเงินซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าไอออนของธาตุไทเทเนียม ได้แพร่จากเนื้อเกรนของไทเทเนียมไดออกไซด์และเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคเงิน ออกมาสู่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และกลายเป็น Ag⁰



รูปที่ 2 การวิเคราะห์ธาตุของผง TiO₂-Ag ด้วยเทคนิค TEM (a) TiO₂-1Ag (b) TiO₂-3Ag (c) TiO₂-5Ag (d) และ (e) เป็นผง TiO₂-5Ag ที่กำลังขยายต่างกัน



รูปที่ 3 การวิเคราะห์ธาตุของผง $\text{TiO}_2\text{-5Ag}$ หลังทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค EDX (a) ผลวิเคราะห์ธาตุบริเวณ A และ (b) ผลวิเคราะห์ธาตุบริเวณ B

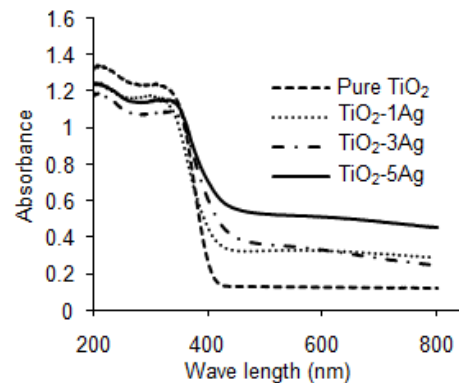
3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS

เทคนิค UV-Vis DRS ถูกนำมาตรวจสอบการดูดกลืนของช่วงความยาวคลื่นและการดูดกลืนของช่วงความยาวคลื่นนี้มาคำนวณหาค่าแถบพลังงานได้จากสมการดังนี้

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,240}{\lambda} \quad (2)$$

เมื่อ E_g คือ ค่าช่องว่างพลังงาน, (eV), h คือ ค่าคงที่ของ Planck's (6.67×10^{-34} J/min), c คือ ค่าความเร็วของแสง (3×10^8 m/s) และ λ คือ ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืน [18] การดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงของ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ดังแสดงใน รูปที่ 4 พบว่า $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ มีช่วงการดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงที่สูงกว่า pure TiO_2 โดยค่าแถบพลังงานลดลงเมื่อมีการเจือเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือเงินเกิดการเปลี่ยนสีหลังกระบวนการเผาจากสีขาวเป็นสีเทา เพราะเงินที่ปนอยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการแพร่จากเนื้อของไทเทเนียมไดออกไซด์ออกมาสู่ผิวหน้ากลายเป็น Ag_2O_3 หรือ AgO ซึ่งสารทั้งสองตัวให้สีเทาหรือน้ำตาลนั่นเอง นอกจากนี้ยังส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นแถบเวเลนซ์กับแถบการนำไฟฟ้าที่ลดลง และโดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมา และเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า ดังนั้นการที่แถบพลังงานของอิเล็กตรอนแคบลงจึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น โดยค่า

แถบพลังงานของ $\text{TiO}_2\text{-1Ag}$, $\text{TiO}_2\text{-3Ag}$ และ $\text{TiO}_2\text{-5Ag}$ คือ 3.13, 2.99 และ 2.97 eV. ตามลำดับ



รูปที่ 4 การดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงของผง pure TiO_2 และ $\text{TiO}_2\text{-Ag}$

4. สรุปผลวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นสังเคราะห์ผง pure TiO_2 และผง $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ด้วยกรรมวิธีโซล-เจลและตกตะกอน และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที พบว่าผง Pure TiO_2 และผง $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ นั้นเกิดเป็น โครงสร้างของอนุภาคเท่านั้นและความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเงินมากขึ้น โดยขนาดผลึกของผง Pure TiO_2 และผง $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ มีขนาดประมาณ 15-30 นาโนเมตร และการได้ไปเงินส่งผลให้การดูดกลืนคลื่นแสงเคลื่อนไปทางย่านแสงที่ตามองเห็นมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ได้ไปเงิน โดยค่าแถบพลังงานของ $\text{TiO}_2\text{-1Ag}$, $\text{TiO}_2\text{-3Ag}$ และ $\text{TiO}_2\text{-5Ag}$ คือ 3.13, 2.99 และ 2.97 eV.

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และคณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรมการผลิต มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา ในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Akly, C., Chadik, P. A., Mazyck, D.W. Photocatalytical reactions occur at the interface between catalyst and reaction medium in condition of irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010; 99: 329-335.
- [2] Poon, C.S. and Cheung, E. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Applications. Building and Environment*, 2009; 44: 1899–1906.
- [3] Saif, M., El-Molla, S.A., Aboul-Fotouh, S.M.K., Hafez, H., Ibrahim, M.M., Abdel- Mottaleb, M.S.A. and Ismail, L.F.M. Synthesis of highly active thin film based on TiO₂ nanomaterial for self-cleaning application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013; 112: 46-51.
- [4] Jo, W.K. and Kim, J.T. Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 164: 360-366.
- [5] Ubonchonlakat, K., Sikong, L., Saito, F. Photocatalytic disinfection of *P.aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film. *Procedia Engineering*, 2012; 32: 656-662.
- [6] Akhavan, O. Lasting antibacterial activities of Ag–TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009; 336: 117-124.
- [7] Su, W., Wei, S.S., Hu, S.Q., Tang, J.X. Preparation of TiO₂/Ag colloids with ultraviolet resistance and antibacterial property using short chain polyethylene glycol. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 172: 716-720.
- [8] Zhu, J., Zheng, W., Hea, B., Zhang, J., Anpo, M. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004; 216: 35-43.
- [9] Zhang, W., Chen, Y., Yu, S., Chen, S., Yin Y. Preparation and antibacterial behavior of Fe³⁺-doped nanostructured TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 2008; 516: 4690-4694.
- [10] Kanai, N., Nuida, T., Ueta, K., Hashimoto, K., Watanabe, T., Ohsaki, H. Photocatalytic efficiency of TiO₂/SnO₂ thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 2004; 74: 723-727.
- [11] Fresno, F., Guillard, C., Coronad, J.M., Chovelon, J.M., Tudelab, D., Soria, J.R., Herrmann, J.M. Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO₂ photocatalysts. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005; 173: 13-20.
- [12] Zou, J.J., Chen, C., Liu, C.J., Zhang, Y.P., Han, Y., Cui, L. Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst. *Materials Letters*, 2005; 59: 3437-3440.
- [13] Zunic, V., Vukomanovic, M., Skapin, S. D., Suvorov, D. and Kovac, J. Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/Pt: a gol-Precipitation, sonochemical and hydrothermal approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013; doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.05.018.
- [14] Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfum, E. J., Jacoby, W. A. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of Its killing mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999; 65: 4094-4098.
- [15] Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemannt, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemistry Reviews*, 1995; 95: 69-96.
- [16] Ubolchonlakat, K., Sikong, L. and Tontai, T. Formaldehyde degradation by photocatalytic Ag-doped TiO₂ film of glass fiber roving. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010; 10: 7522-7525.
- [17] Ubolchonlakat, K., Sikong, L., Tontai, T. and Saito, F. *P. aeruginosa* inactivation with silver and nickel doped TiO₂ films coated on glass fiber roving. *Advanced Materials Research*, 2011; 150: 1726-1731.

- [18] Mani, R.K., Padmanathan, N., Devaraj, S.L., Christopher, K.C. Structural features and existence of three photon absorption in Ag doped TiO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013; 554: 432-437.