

# การสังเคราะห์ตัวกรองยูวีขนาดนาโน



นางสาวจุไรรัตน์ จิตศาสน์สวรรค์

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2566

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Synthesis of nano-sized UV filters



**A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Bachelor of Engineering in Chemical Engineering  
School of Engineering**

**King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

**Academic Year 2023**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การสังเคราะห์ตัวกรองยูวีขนาดนาโน  
โดย นางสาวจุไรรัตน์ จิตศาสน์สุวรรณค์  
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

TEERAPORN

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรพร สุธีวงศ์)

ธนวรรณ พิณรัตน์

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์)

ณัฐพร พันธ์วรโชติ

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร พันธ์วรโชติ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาโท	การสังเคราะห์ตัวกรองยูวีขนาดนาโน
โดย	นางสาวจุไรรัตน์ จิตศาสน์สุวรรณค์
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2566
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์

## บทคัดย่อ

เนื่องจากในปัจจุบันนี้ชั้นโอโซนได้ถูกทำลายจนบางลง ทำให้รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) ส่องลงมาถึงโลกได้มากขึ้น และรังสี UVA และ UVB ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสารอินทรีย์ตัวกรองรังสี UV (UV filter) จึงถูกนำมาใช้เพื่อลดความเข้มของแสง UV โดยการผสมในครีมกันแดด ฟิล์มกรองแสง หรือเสื้อกัน UV เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาตัวกรองแสง UV ที่มีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของอนุภาคเพื่อหลีกเลี่ยงความเป็นพิษของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) โดยลดปริมาณลงเพื่อลดการสะสมของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  โดยสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลางหุ้มด้วยอนุภาค  $\text{ZnO}$  ( $\text{SiO}_2@ZnO$ ) และ  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2@TiO_2$ ) ในระดับนาโน ด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel) ให้มีความหนาของเปลือกต่างกันเพื่อผลการดูดกลืนแสง และยังสามารถส่องผ่านแสงที่มองเห็นได้ของวัสดุที่มีความโปร่งใส นอกจากนี้ยังทำการเคลือบอนุภาคสองชั้น และอนุภาคกลางที่เคลือบสองชั้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันแสงได้ทั้งช่วง UVA และ UVB โดยใช้อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง พบว่าหลังเคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  ที่ความหนา 13 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร และชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ความหนา 15 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร จากนั้นทำการเคลือบ  $\text{ZnO}$  ลงบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ที่เคลือบ  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$ ) แสดงการดูดกลืนแสงของ  $\text{ZnO}$  เกิดขึ้นที่ 350 นาโนเมตร และทำอนุภาคกลางโดยการสกัด  $\text{SiO}_2$  ที่เป็นแกนกลางออก ( $h\text{-TiO}_2@ZnO$ ) พบว่าได้ค่าการดูดกลืนแสงที่ปรากฏทั้งพีคของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  ที่มีค่ามากกว่าอนุภาคแบบมี  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลาง จากการวิเคราะห์การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ฉายแสง UV โดยการปิดด้วยฟิล์ม PU/1wt% $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$  และ PU/1wt% $h\text{-TiO}_2@ZnO$  พบว่าช่วยชะลอการสลายตัวของเมทิลีนบลู และ PU/1wt% $h\text{-TiO}_2@ZnO$  ยังรักษาความโปร่งใสของฟิล์มได้ดี

**คำสำคัญ:** ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต, ซิงค์ออกไซด์, ไทเทเนียมไดออกไซด์, ซิลิกา, อนุภาคกลาง

**Title** Synthesis of nano-sized UV filters  
**By** Jurairat Jitsatsawan  
**Degree** Bachelor of Engineering  
**Program** Chemical Engineering  
**Year** 2023  
**Advisor** Assoc. Prof. Dr. Teeraporn Suteewong

### Abstract

Nowadays, the ozone layer has been destroyed and becomes thinner, cause ultraviolet radiation reaches the earth has been increasing. UVA and UVB rays affect living things and organic matter, UV filters are used to reduce the intensity of UV light, for example, as a component in sunscreen, solar filters film, or UV protection shirt and etc. In this research, UV light filter with a modified particle structure is developed to reduce the amount of TiO<sub>2</sub> and ZnO. Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub> NPs) was first synthesized before coating with ZnO (SiO<sub>2</sub>@ZnO NPs) or TiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> NPs) using the sol-gel method. Effect of shell thickness on absorbance and transparency was studied. In addition, multilayer of particles and hollow particles were also prepared. To increase the efficiency of light protection in both UVA and UVB ranges by using SiO<sub>2</sub> core particle size of 93 nm was synthesized. It was found that after coating with 13 nm-thick ZnO, the absorption peak was at a wavelength of 350 nm, and 15 nm-thick TiO<sub>2</sub> coating had a peak absorption in the wavelength range of 280 nm. Then, The TiO<sub>2</sub> coated particles were coated with ZnO (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO), resulting in a ZnO peak at 350 nm, and hollow particles were made by extracting the core SiO<sub>2</sub> (h-TiO<sub>2</sub>@ZnO). It was found that the absorbance values of both TiO<sub>2</sub> and ZnO peaks were higher than those with SiO<sub>2</sub> as the core. Analyzing the degradation of methylene blue dye that is irradiated with UV light by covering it with PU/1wt%SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO and PU/1wt%h-TiO<sub>2</sub>@ZnO film, resulting in the slowdown of the degradation of methylene blue but PU/1wt%h-TiO<sub>2</sub>@ZnO still maintains the transparency of the film well.

**Keywords:** Ultraviolet filters, Zinc oxide, Titanium dioxide, Silica, Hollow particle

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์ ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือในจุดที่บกพร่อง ในการทำปฏิญานิพนธ์ เรื่องการสังเคราะห์ตัวกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตขนาดนาโน ตลอดจนคำชี้แนะในการเขียนปฏิญานิพนธ์เล่มนี้ให้เสร็จสมบูรณ์

ประการที่สองขอขอบคุณรุ่นพี่ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ และให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในการทำปฏิญานิพนธ์เล่มนี้จนสำเร็จ

ขอบพระคุณ ผศ.ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์และ รศ.ดร.ญาณิพร พัทธวรโชติ คณะกรรมการตรวจสอบปฏิญานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำในการสอบปฏิญานิพนธ์จนทำให้ปฏิญานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์มากขึ้น

ต่อไปขอขอบคุณคณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่คอยให้ความรู้ขอเสนอแนะ ข้อเสนอแนะและประสบการณ์ต่างๆ ตลอดการศึกษา

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณผู้ปกครองและเพื่อนๆ เป็นอย่างมาก สำหรับกำลังใจ ความช่วยเหลือ และสนับสนุนตลอดทั้งปี จนปฏิญานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จ

จุไรรัตน์ จิตศาสน์สุวรรณค์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ .....	I
Abstract.....	II
กิตติกรรมประกาศ .....	III
สารบัญ .....	IV
สารบัญรูป.....	VII
สารบัญตาราง .....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ .....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎี .....	4
2.1.1 รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสียูวี (Ultraviolet radiation, UVR) .....	4
2.1.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet (UV) filter).....	4
2.1.2.1 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมี (Chemical UV filter).....	4
2.1.2.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพ (Physical UV filter).....	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.2.1 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากอนุภาคนาโนซิลิกา (SiO <sub>2</sub> NPs).....	8
2.2.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคนาโนซิลิกาเคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> @ZnO NPs) .....	10
2.2.3 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (ZnO@TiO <sub>2</sub> NPs).....	11
บทที่ 3 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง .....	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1 สารเคมี .....	14
3.2 อุปกรณ์ .....	14
3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	14
3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน SiO <sub>2</sub> ขนาด 80-100 นาโนเมตร [15].....	14
3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบบนซิลิกา (SiO <sub>2</sub> @ZnO) [16] .....	15
3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนซิลิกา (SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> ) [17],[18] .....	15
3.2.4 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนซิงค์ออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> @ZnO@TiO <sub>2</sub> ) [17],[18].....	15
3.2.5 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> @ZnO) [18] .....	16
3.2.6 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์แบบกลวง (h-ZnO@TiO <sub>2</sub> ) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบซิงค์ออกไซด์แบบกลวง (h-TiO <sub>2</sub> @ZnO) [18],[19].....	16
3.2.7 การสังเคราะห์ฟิล์ม PU ผสมอนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO@TiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> @ZnO h-ZnO@TiO <sub>2</sub> และ h-TiO <sub>2</sub> @ZnO .....	16
3.2.8 การทดสอบการป้องกันการแสง UV จากการสลายตัวของ MB .....	16
3.2.9 วิเคราะห์การดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ต ขนาดและลักษณะของอนุภาค SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> @ZnO SiO <sub>2</sub> @ZnO@TiO <sub>2</sub> h-ZnO@TiO <sub>2</sub> และ h-TiO <sub>2</sub> @ZnO .....	17
<b>บทที่ 4 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....</b>	<b>18</b>
4.1 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา (SiO <sub>2</sub> ) .....	18
4.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาเคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> @ZnO).....	20
4.3 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> ).....	23
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ TBT .....	23
4.4 การสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> ที่เคลือบ 2 ชั้น ด้วย ZnO และ TiO <sub>2</sub> .....	27
(SiO <sub>2</sub> @ZnO@TiO <sub>2</sub> & SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> @ZnO NPs).....	27
4.4.1 การสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO เคลือบด้วย TiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> @ZnO@TiO <sub>2</sub> )....	27
4.4.2 การสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> เคลือบด้วย ZnO (SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> @ZnO)....	29
4.5 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ (h-TiO <sub>2</sub> @ZnO). 31	
4.6 ผลการทดสอบการป้องกันแสง UV.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ .....	35
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	35
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	36
เอกสารอ้างอิง .....	37
ภาคผนวก .....	41



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของ Avobenzone และ Octyl salicylate .....	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูทูล์ .....	5
รูปที่ 2.3 ผลึกซิงค์ออกไซด์แบบเวิร์ทไซด์.....	6
รูปที่ 2.4 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต.....	8
รูปที่ 2.5 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาค MSN-TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> และอนุภาคMSN-DHBB@SiO <sub>2</sub> .....	9
รูปที่ 2.6 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตและความร้อนของอนุภาค FHSTs.....	10
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์อนุภาคไมโครแคปซูล SiO <sub>2</sub> /ZnO หุ้มอีพ็อกซีเรซิน .....	11
รูปที่ 2.8 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาค ZnO@TiO <sub>2</sub> .....	12
รูปที่ 2.9 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของ PVA PVA/ZnO PVA/TiO <sub>2</sub> PVA/ZnO@TiO <sub>2</sub> และ PVA/TiO <sub>2</sub> @ZnO .....	12
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของอนุภาค ZnO ใน TiO <sub>2</sub> .....	13
รูปที่ 4.1 ขนาดของอนุภาค SiO <sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นของ TEOS และ NH <sub>4</sub> OH ต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค.....	19
รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของอนุภาค SiO <sub>2</sub> ขนาด 93.298 ± 6.45 นาโนเมตรที่กำลังขยาย 80000K..	19
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค SiO <sub>2</sub> แต่ละขนาด ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้น อนุภาค 0.055 mg/mL) .....	20
รูปที่ 4.4 ขนาดอนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO ที่ความเข้มข้นของ Zn(Ac) <sub>2</sub> เท่ากับ 0.01 0.02 และ 0.038 M จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค.....	21
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของอนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO ที่ความเข้มข้นของ Zn(Ac) <sub>2</sub> ต่างๆ (A) 0.01 M (B) 0.02 M และ (C) 0.038 M โดยมีอนุภาค SiO <sub>2</sub> 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง กำลังขยาย 50,000K .....	21
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO ที่มี SiO <sub>2</sub> 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย ZnO ความเข้มข้น 0.01, 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL).....	22
รูปที่ 4.7 ค่า UVA-PF ของอนุภาค SiO <sub>2</sub> @ZnO ที่ความเข้มข้นของ Zn(Ac) <sub>2</sub> ต่างๆ.....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.8 ขนาดของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ที่มีอนุภาค $\text{SiO}_2$ 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง ที่ความเข้มข้นของ TBT 0.025, 0.05 และ 0.1 M และแกนกลาง $\text{SiO}_2$ 180 นาโนเมตร ความเข้มข้นของ TBT 0.1 M จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค ...	24
รูปที่ 4.9 ภาพ SEM ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้นของ TBT ต่างๆ (A) 0.025 M (B) 0.05 M และ (C) 0.1 M โดยมีอนุภาค $\text{SiO}_2$ 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง และ (D) 0.1 M โดยมีอนุภาค $\text{SiO}_2$ 180 นาโนเมตร ที่กำลังขยาย 50,000X.....	25
รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL).....	26
รูปที่ 4.11 ค่า SPF ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้นของ TBT ต่างๆ.....	26
รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ ที่มีอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย $\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้น TBT ต่างๆ ที่ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL .....	28
รูปที่ 4.13 ภาพ SEM ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ ที่ความเข้มข้นของ TBT 0.1 M กำลังขยาย 50000X .....	29
รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่มีอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย $\text{ZnO}$ ที่ความเข้มข้น $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ต่างๆ .....	30
รูปที่ 4.15 ค่า SPF และ UVA-PF ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่ความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ต่างๆ .....	30
รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่ความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (A) 0.01 M และ (B) 0.02 M กำลังขยาย 50000X .....	31
รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV จากเครื่อง UV-vis spectrophotometer ของอนุภาค กลวง $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่สกัด $\text{SiO}_2$ ออก เป็นเวลา 10 20 30 และ 60 นาที.....	31
รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของอนุภาค $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่เวลาในการสกัด 60 นาที.....	32
รูปที่ 4.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV จากเครื่อง UV-visible spectrophotometer ของอนุภาค กลวง $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$ $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ และอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่ความเข้มข้น 0.055 mg/mL.....	33
รูปที่ 4.20 ค่า SPF และ UVA-PF ของอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ และอนุภาคกลวง $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ที่ความเข้มข้นของอนุภาค 0.055 mg/mL .....	33
รูปที่ 4.21 การสลายตัวของ MB เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ที่ปิดภาชนะด้วยฟิล์ม PU ผสมอนุภาค ต่างๆ .....	34

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า $EE \times I$ ที่ใช้ในการคำนวณค่า SPF .....	7
ตารางที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ TEOS และ $NH_4OH$ ต่างๆ กับขนาดอนุภาค $SiO_2$ .....	18
ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Zn(Ac)_2$ กับความหนาของชั้น ZnO โดยมี $SiO_2$ ขนาด 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง .....	21
ตารางที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ TBT กับความหนาของชั้น $TiO_2$ โดยมี $SiO_2$ เป็นแกนกลาง .....	24



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ตัวกรองแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet (UV) filter) [1] มีส่วนสำคัญในการป้องกันผลกระทบที่เกิดจากแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยแบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมี ที่มีโมเลกุลเป็นสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compound) ที่ป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตในช่วงแคบ ด้วยการดูดซับและเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุล ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมีที่นิยมใช้ ได้แก่ เอโวเบนโซน (Avobenzene) และออกซีเบนโซน (Oxybenzone) เป็นต้น แต่ตัวกรองแสงประเภทนี้สามารถซึมเข้าสู่ผิวหนังชั้นในและเซลล์ในร่างกายได้ และมีผลกระทบต่อปะการังและสัตว์ในทะเล [2],[3] จากผลกระทบดังกล่าวจึงทำให้มีการใช้ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพมากขึ้น ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพเป็นอนุภาคอนินทรีย์ของโลหะออกไซด์ ที่มีการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตผ่านการดูดซับการกระเจิง และสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ในช่วงกว้างทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ (UVA 320-400 นาโนเมตร) และรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบี (UVB 280-320 นาโนเมตร) ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) ที่มีความเป็นผลึก [1],[2],[3],[4],[5]

อนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่ใช้เป็นตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต เป็นอนุภาคกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่มีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ที่ 3.1 eV และดัชนีการหักเหแสง (Refractive index) ที่ 4.0 สามารถดูดซับและสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบีได้ดีกว่ารังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ และอนุภาค ZnO มีแถบช่องว่างความถี่ที่ 3.37 eV และดัชนีการหักเหแสงระหว่าง 2.3 และ 2.4 สามารถดูดซับและสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอได้ดีกว่ารังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบี [2],[3] พบว่าหากตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพมีขนาดขนาดใหญ่กว่า 200 นาโนเมตร จะทำให้เกิดความขาว จึงมีการลดขนาดอนุภาคลง โดยอนุภาค ZnO จะมีขนาดอยู่ที่ 20-100 นาโนเมตร และอนุภาค TiO<sub>2</sub> มีขนาดอยู่ที่ 20-150 นาโนเมตร ทำให้มีความทึบลดลง และมีพื้นที่ผิวในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตมากขึ้น [1] แต่มีโอกาสทำให้เกิดอนุมูลอิสระได้เนื่องจากอนุภาค TiO<sub>2</sub> และ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งอนุมูลอิสระสามารถซึมเข้าสู่ชั้นผิวหนัง และเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในทะเล และสารอินทรีย์บางประเภทได้ [2] ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาอนุภาคให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและลดอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม มีการหุ้มอนุภาค TiO<sub>2</sub> ขนาด 70 นาโนเมตร หลายอนุภาค ในซิลิกา (Silicon dioxide, SiO<sub>2</sub>) ขนาด 1 ไมโครเมตร เพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสง ไม่ให้เกิดการสลายตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของสาร และป้องกันการสัมผัสระหว่างอนุภาค  $\text{TiO}_2$  กับสิ่งแวดล้อมโดยตรง [6] การสังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  แบบกลวงขนาด 150 นาโนเมตร ที่มีความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  ในช่วง 8-28 นาโนเมตร ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตให้ดีขึ้น คือมีกลไกการป้องกันจากการดูดซับการกระเจิงแสง และสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ต ตามสมบัติของตัวกรองแบบกายภาพ และมีการสะท้อนแสงหลายครั้งภายในอนุภาคที่กลวง [7] นอกจากนี้ยังมีการใช้ตัวกรองอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพร่วมกับตัวกรองแบบเคมีเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันให้ครอบคลุมรังสีในช่วงกว้าง ทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ และรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบี [8] และการใช้อนุภาค  $\text{ZnO}$  ร่วมกับอนุภาค  $\text{TiO}_2$  โดยการเคลือบ  $\text{TiO}_2$  บนพื้นผิวของอนุภาคทรงกลม  $\text{ZnO}$  ขนาด 100 นาโนเมตร ด้วยวิธี Sol-gel และ Solvothermal โดยผลการทดสอบมีการป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 250-350 นาโนเมตร [9]

เป้าหมายของงานวิจัยนี้คือการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{ZnO}$  เคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่มีความเป็นผลึกแบบมีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลาง และแบบกลวงที่เอาอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ออก เพื่อเพิ่มการป้องกันแสงแดดให้ได้ทั้งช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ และรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบี และลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตขนาดนาโนด้วยการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  ( $\text{SiO}_2@ZnO$ ) จากนั้นเคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$ ) เริ่มจากสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีการ Sol-gel และเคลือบ  $\text{ZnO}$  อนุภาคบน  $\text{SiO}_2$  ก่อนทำการเคลือบ  $\text{TiO}_2$  บนอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  และสกัดอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ออกได้เป็นอนุภาคกลวงของ  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  ( $h-ZnO@TiO_2$ ) และสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  ก่อนเคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  ( $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$ ) และอนุภาคกลวง  $h-TiO_2@ZnO$  ทำการวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานและขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) และวิเคราะห์ผลการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยการดูดซับด้วย UV-vis spectroscopy และทดสอบการป้องกันแสง UV ด้วยการทำเป็นฟิล์มผสม (Composite film) กับพอลิเมอร์ เพื่อศึกษาการป้องกันการสลายตัวของสารตัวอย่าง

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 สังเคราะห์ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่ประกอบด้วยชั้นของ  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  โดยมี  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลาง ทั้งแบบกลวงและไม่กลวง

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

- 1.3.1 สังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาดประมาณ 80-100 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.3.2 เคลือบ ZnO ลงบนพื้นผิวของ SiO<sub>2</sub> ในข้อ 1.3.1 (SiO<sub>2</sub>@ZnO)
- 1.3.3 เคลือบ TiO<sub>2</sub> ลงบนพื้นผิวของ ZnO ในข้อ 1.3.2 (SiO<sub>2</sub>@ZnO@TiO<sub>2</sub>)
- 1.3.4 เอา SiO<sub>2</sub> ออกเพื่อทำเป็นอนุภาคกลางของ ZnO เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> (h-ZnO@TiO<sub>2</sub>)
- 1.3.5 ทำซ้ำ 1.3.2 – 1.3.4 แต่เคลือบ TiO<sub>2</sub> ลงบน SiO<sub>2</sub> ก่อน ZnO (SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO) และ h-TiO<sub>2</sub>@ZnO
- 1.3.6 วิเคราะห์สมบัติและผลการดูดซับแสงยูวีของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@ZnO@TiO<sub>2</sub> และ ZnO@TiO<sub>2</sub>
  - UV – vis spectroscopy
  - กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

#### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน SiO<sub>2</sub> เคลือบด้วย ZnO และ TiO<sub>2</sub> ที่เป็นตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ทฤษฎี

##### 2.1.1 รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสียูวี (Ultraviolet radiation, UVR)

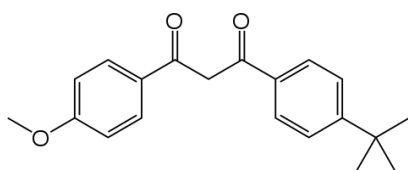
รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสียูวี (Ultraviolet radiation, UVR) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แบ่งออกเป็นรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดซี (UVC) ช่วงความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นที่สุด จะถูกดูดซับด้วยชั้นโอโซนเกือบทั้งหมด รังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดบี (UVB) ช่วงความยาวคลื่น 280-320 นาโนเมตร และรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอ (UVA) ช่วงความยาวคลื่น 320-400 นาโนเมตร สามารถส่องมาถึงพื้นโลกได้ และเป็นอันตรายต่อมนุษย์ หากได้รับมากเกินไป ทำให้เกิดผิวหนังอักเสบ เกิดอนุมูลอิสระที่ทำให้เกิดริ้วรอย ไปจนถึงทำให้เป็นมะเร็งผิวหนังได้ [1]

##### 2.1.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet (UV) filter)

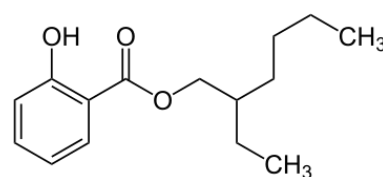
ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet (UV) filter) คือ สารหรือวัสดุที่ป้องกันหรือลดความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตเพื่อลดผลกระทบที่เกิดจากรังสีอัลตราไวโอเล็ต แบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมี และตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพ

###### 2.1.2.1 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมี (Chemical UV filter)

ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบเคมี (Chemical UV filter) มีสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compound) ที่มีหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) เมื่อตัวกรองประเภทนี้สัมผัสกับรังสี UV จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 วิธี คือ 1. ปลดปล่อยพลังงานที่ตกกระทบออกมาเป็นความร้อน 2. ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล 3. ปลดปล่อยรังสีออกมาที่ความยาวยาวคลื่นที่สูงขึ้น โดยมีช่วงในการดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตแคบและไม่ต่อเนื่อง และมีช่วงในการดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตต่างกัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของตัวกรองแต่ละชนิด เช่น เอโวเบนโซน (Avobenzene) สามารถป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอในช่วง 320-400 นาโนเมตร และออกทิลซาลิไซเลต (Octyl salicylate) ป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดบีได้ในช่วง 280-320 นาโนเมตร [2]



(ก) Avobenzone



(ข) Octyl salicylate

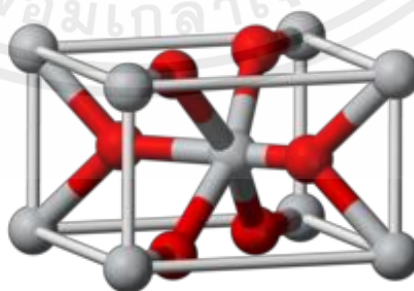
### รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของ Avobenzone และ Octyl salicylate

#### 2.1.2.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพ (Physical UV filter)

ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพ (Physical UV filter) ที่เป็นอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคอนินทรีย์ ซึ่งมีหลักการทำงานคือการกระเจิงแสง และการสะท้อนแสง ซึ่งเป็นกลไกทางกายภาพ ถ้าเป็นอนุภาคโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ที่เป็นสารกึ่งตัวนำที่มี Band gap ทำให้ดูดกลืนแสงได้ ตัวกรองประเภทนี้ที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) [2]

- อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide nanoparticles, TiO<sub>2</sub> NPs)

อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide nanoparticles, TiO<sub>2</sub> NPs) เป็นตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีค่าดัชนีการหักเหแสง (Refractive index) สูง นิยมใช้ในรูปผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) ที่มีค่าการหักเหเท่ากับ 4.0 และ 3.6 และมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ต่ำอยู่ที่ 3.0 และ 3.2 eV ตามลำดับ ซึ่งสามารถกรองแสง UV ในช่วง UVB (280-320 นาโนเมตร) ได้ดี [2],[3]

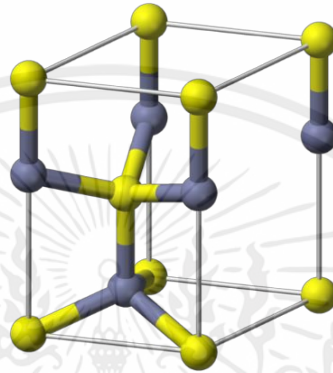


รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticles, ZnO NPs)

อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticles, ZnO NPs) ที่ใช้เป็นตัวกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตมีโครงสร้างเป็นผลึกแบบเวิร์ทไซด์ (Wurtzite) ป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอในช่วง 320-400 นาโนเมตร เนื่องจากมีค่าดัชนีการหักเหแสงอยู่ระหว่าง 2.3 - 2.4 และมี Band gap energy อยู่ที่ 3.37 eV [2],[3]



รูปที่ 2.3 ผลึกซิงค์ออกไซด์แบบเวิร์ทไซด์

จากกฎการหักเหของสเนลล์ (Snell's Law) การหักเหของแสงเกิดขึ้นเมื่อแสงเดินทางผ่านตัวกลางต่างชนิดกัน เป็นผลทำให้ความหนาแน่นของแสงเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งในขณะที่แสงเกิดการหักเห จะเกิดการสะท้อนของแสงขึ้นพร้อมๆกัน การหักเหของแสงเป็นไปตามสมการ

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} \quad (1)$$

โดยที่  $n$  คือ ค่าดัชนีหักเหของตัวกลาง

$\theta_1$  คือ มุมตกกระทบในตัวกลาง 1

$\theta_2$  คือ มุมหักเหในตัวกลาง 2

ค่าดัชนีการหักเห (Refractive index,  $n$ ) หมายถึงอัตราส่วนระหว่างความเร็วแสงในสุญญากาศ ต่อความเร็วของแสงในตัวกลางนั้นๆ ขึ้นอยู่กับความถี่และความยาวคลื่นของแสง ดังสมการ

$$n = \frac{c}{v} = \frac{c}{f\lambda} \quad (2)$$

โดยที่  $c$  คือ ความเร็วของแสงในสุญญากาศ [m/s]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$v$  คือ ความเร็วของแสงในตัวกลาง [m/s]

$f$  คือ ความถี่ของแสง [ $s^{-1}$ ]

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแสง [m]

ค่าการป้องกันแสง UVA Protection Factor (UVA-PF) ใช้สำหรับดูประสิทธิภาพการป้องกัน UVA ตามมาตรฐานของ UK [24] คำนวณดังสมการ

$$\frac{UVA}{UVB} = \frac{\int_{320}^{400} A(\lambda)d\lambda}{\int_{290}^{320} A(\lambda)d\lambda} \quad (3)$$

โดยที่  $A(\lambda)$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น  $\lambda$

ค่าการป้องกันแสงสำหรับ UVB จะใช้ค่า Sun Protection Factor (SPF) เพื่อดูประสิทธิภาพการป้องกันแสงในช่วงความยาวคลื่น 290 – 320 นาโนเมตร คำนวณจากสมการของ Mansur [26]

$$SPF = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda) \quad (4)$$

โดยที่ CF คือ ค่า correction factor = 10

$EE(\lambda)$  คือ erythemal effect spectrum

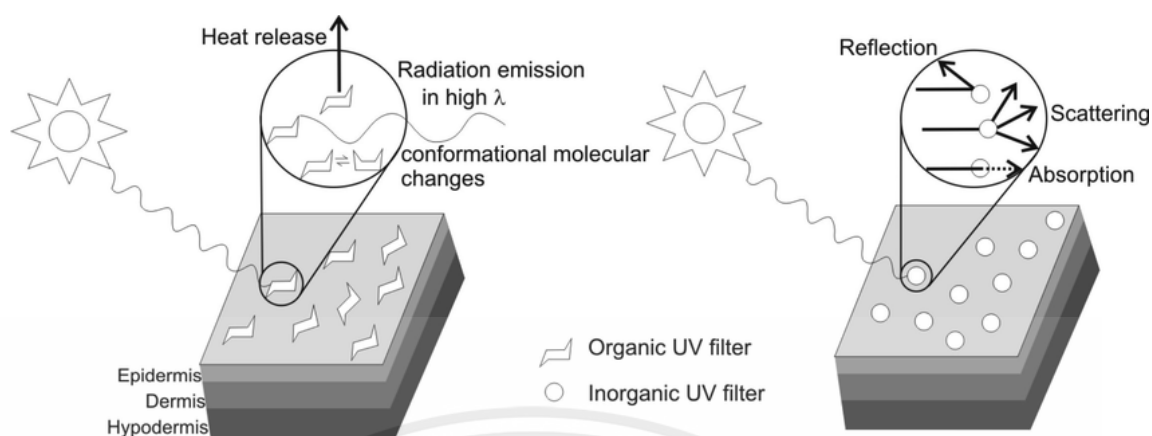
$I(\lambda)$  คือ solar intensity spectrum

$Abs(\lambda)$  คือ absorbance

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า  $EE \times I$  ที่ใช้ในการคำนวณค่า SPF

Wavelength (nm)	EE x I
290	0.0150
295	0.0817
300	0.2874
305	0.3278
310	0.1864
315	0.0837
320	0.0180

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

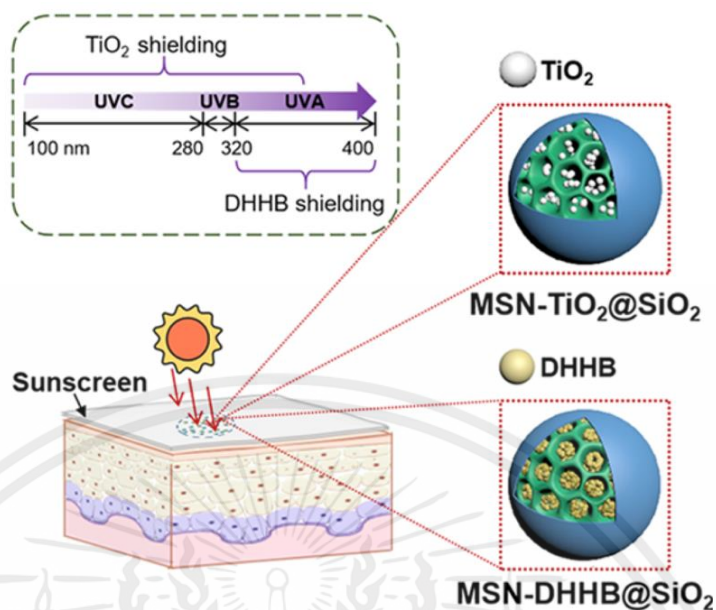


รูปที่ 2.4 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ต

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

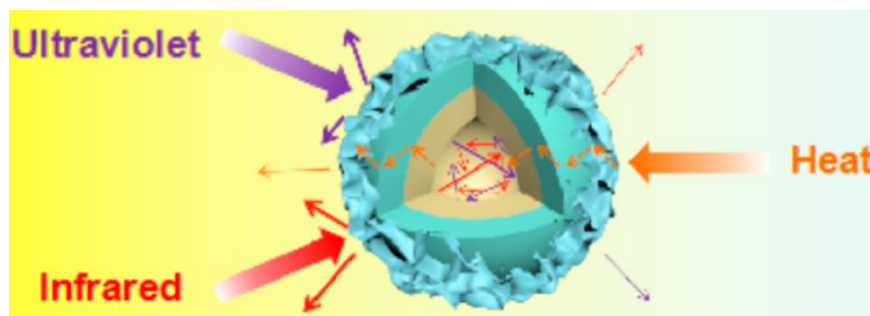
### 2.2.1 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากอนุภาคนาโนซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ NPs)

Qing Ma และคณะ พัฒนาตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบผสม จากการสังเคราะห์  $\text{SiO}_2$  แบบรูพรุน (Mesoporous silica nanoparticles, MSN) ขนาด 300 นาโนเมตร แล้วบรรจุ Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHHB) เป็นตัวกรองแบบเคมีลงไป และอนุภาค MSN อีกอนุภาคบรรจุ  $\text{TiO}_2$  เป็นตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตแบบกายภาพ เพื่อให้สามารถป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต ให้ได้ทุกช่วงความยาวคลื่น และปิดด้วยชั้น  $\text{SiO}_2$  เพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและผิวหนัง และเพื่อช่วยในการผสมตัวกรองทั้ง 2 ประเภท เข้าด้วยกันให้ดียิ่งขึ้น โดย DHHB ป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอในช่วง 320-400 นาโนเมตร และตัวกรองแบบกายภาพคือ  $\text{TiO}_2$  ป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตชนิดบีในช่วง 280-320 นาโนเมตร จากการทดสอบด้วย UV-visible NIR spectrophotometer พบว่าสามารถป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ในช่วง 200-360 นาโนเมตร และการปิดด้วยชั้น  $\text{SiO}_2$  ทำให้ป้องกันการซึมผ่านผิวหนังของ DHHB และปฏิกิริยาทางแสงของ  $\text{TiO}_2$  ที่อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดจากออกซิเจนที่มีอนุมูลอิสระ (Reactive oxygen species, ROS) จากทดสอบการป้องกันการสลายตัวด้วยแสงของ Methyl orange (MO) สามารถป้องกันการสลายตัวของ MO ได้ และการปิดด้วย  $\text{SiO}_2$  ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของตัวกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตที่แตกต่างกัน [8]



รูปที่ 2.5 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาค MSN-TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> และอนุภาค MSN-DHHB@SiO<sub>2</sub>

Yan Bao และคณะ สังเคราะห์อนุภาคกลางของ SiO<sub>2</sub> ขนาด 460 นาโนเมตร เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> โดยทำเป็นรูปร่างคล้ายดอกไม้ (Flower-like hollow SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> sphere, FHSTs) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นฉนวนความร้อน และการป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตสำหรับการเคลือบกับผนังอาคาร โดยที่ความกลวงด้านในอนุภาค SiO<sub>2</sub> (300 นาโนเมตร) ทำให้สามารถกักเก็บอากาศได้มากเพื่อลดการนำความร้อน เนื่องจาก SiO<sub>2</sub> มีค่าการนำความร้อนต่ำ และทำให้มีการสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเล็ตเกิดขึ้นภายในอนุภาคที่กลวง และในส่วนของชั้น TiO<sub>2</sub> ที่มีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ต และทดสอบนำอนุภาคไปทำเป็นฟิล์มผสม (Composite film) กับโพลีอะครีเลต (Polyacrylate) เพื่อดูการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต พบว่าฟิล์มที่มีอนุภาค FHSTs มีค่าการนำความร้อนต่ำและมีประสิทธิภาพการสะท้อนแสงที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับอนุภาค TiO<sub>2</sub> กลวง และอนุภาคทรงกลม SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> กลวง [10]



รูปที่ 2.6 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตและความร้อนของอนุภาค FHSTs

Ghulam Asghae และคณะ ทำการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นผลึกอนาเทส ขนาด 70 นาโนเมตร ฝังลงใน  $\text{SiO}_2$  ขนาดประมาณ 1-2 ไมโครเมตร เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalytic) โดยทดสอบการสลายตัวของ Acetaldehyde พบว่าความเข้มข้นโดยน้ำหนักของ  $\text{TiO}_2$  11 wt% ใน  $\text{SiO}_2$  ทำให้ช่วยลดการสลายตัวของ Acetaldehyde ได้ 35% เมื่อเทียบกับ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่ได้ฝังใน  $\text{SiO}_2$  และศึกษาการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของ  $\text{TiO}_2$  11 wt% ใน  $\text{SiO}_2$  เปรียบเทียบกับ  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่ได้ฝังใน  $\text{SiO}_2$  ด้วย UV-vis-NIR spectrophotometer พบว่ามีพฤติกรรมการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตเช่นเดียวกัน แต่ค่าการดูดซับต่ำกว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ไม่ฝังใน  $\text{SiO}_2$  [6]

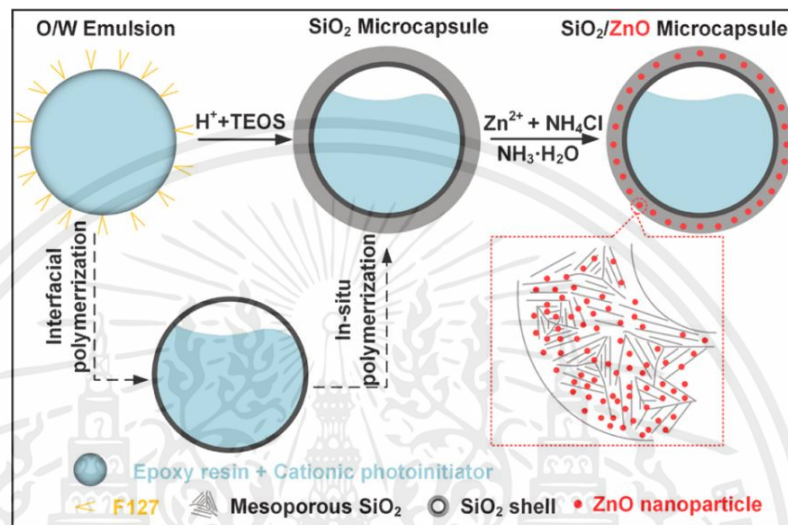
### 2.2.2 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคนาโนซิลิกาเคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ ( $\text{SiO}_2@ZnO$ NPs)

A. Spoiala และคณะ สังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  ( $\text{SiO}_2@ZnO$ ) ด้วยวิธี Sol-gel ที่มี Tetraethylorthosilicate (TEOS) เป็นสารตั้งต้นกับ  $\text{Zn}^{2+}$  จาก Zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) อนุภาค  $\text{ZnO}$  เป็นตัวกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย และมีฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพ และ  $\text{SiO}_2$  ถูกนำมาใช้ในงานทางการแพทย์และเครื่องสำอางหลายประเภท และทำเป็นคอมโพสิตกับคอลลาเจน (Collagen/ $\text{SiO}_2@ZnO$ ) เพื่อทดสอบการต้านแบคทีเรีย *S. aureus* พบว่าสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ [11]

Panhua Li และคณะ สังเคราะห์ไมโครแคปซูล  $\text{SiO}_2$  ที่มีรูพรุน และบรรจุอนุภาค  $\text{ZnO}$  ในรูพรุนของ  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ ) เพื่อช่วยเสริมการซ่อมแซมตัวเองสำหรับทำเป็นชิ้นส่วนของยานอวกาศ และช่วยในการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต โดยหุ้มอีพ็อกซีเรซิน (Epoxy resin) ที่เป็นสารรักษาตัวเองด้วยอนุภาคไมโครแคปซูล  $\text{SiO}_2$  ที่มีรูพรุนด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) และบรรจุอนุภาค  $\text{ZnO}$  ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตลงในรูพรุนของ  $\text{SiO}_2$  เพื่อลดการสัมผัสกับแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มากเกินไปจนทำให้เกิดรอยแตก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

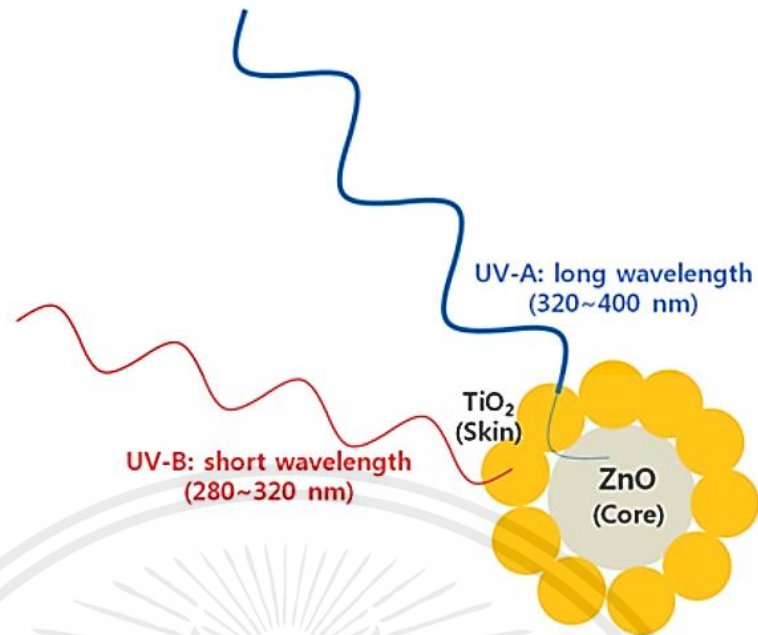
ขนาดเล็ก และทำให้อีพ็อกซีเรซินแห้ง โดยทำการทดสอบการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วยการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตไว้ 21 วัน พบว่ายังรักษาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองได้ดี และปกป้องไม่ให้อีพ็อกซีเรซินแห้ง โดยอนุภาค ZnO จะดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ตไว้ ก่อนที่จะมีการรักษาตัวเองเมื่อมีแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เพียงพอสำหรับการใช้ซ่อมแซมตัวเอง [12]



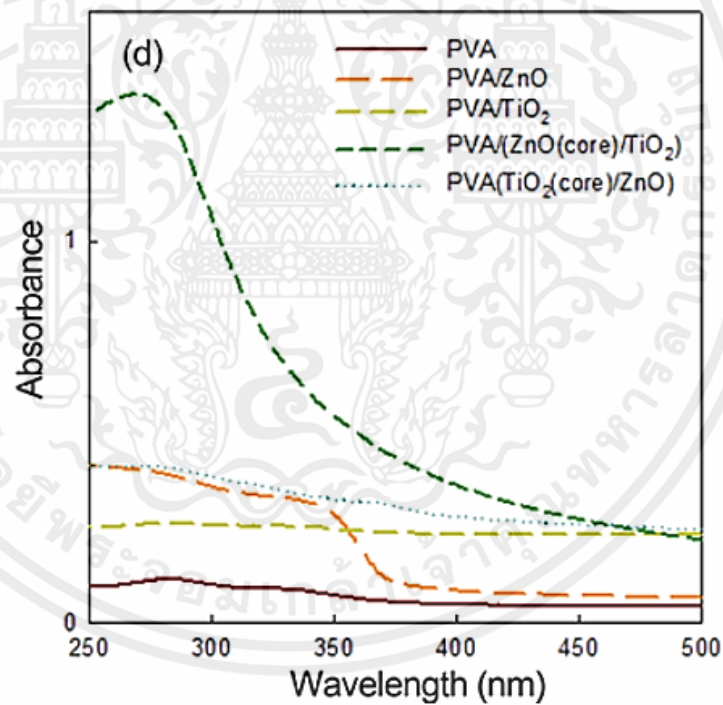
รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์อนุภาคไมโครแคปซูล SiO<sub>2</sub>/ZnO หุ้มอีพ็อกซีเรซิน

### 2.2.3 ตัวกรองรังสีอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (ZnO@TiO<sub>2</sub> NPs)

Gyu Sik Kim และ สังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> (ZnO@TiO<sub>2</sub>) ขนาด 100 นาโนเมตร ด้วยวิธี Solvothermal โดยใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) เป็นสารตั้งต้น ที่ pH เท่ากับ 7 เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 250 °C เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเคลือบ TiO<sub>2</sub> บนผิว ZnO ทดสอบการดูดกลืนแสงด้วย UV-vis spectroscopy พบว่าดูดกลืนแสงได้ดีในช่วง 250-360 นาโนเมตร และทดสอบทำเป็นคอมโพสิตฟิล์มกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) (PVA/ZnO@TiO<sub>2</sub>) 5 wt% และดูการดูดกลืนแสงเทียบกับคอมโพสิตฟิล์มของ PVA/ZnO PVA/TiO<sub>2</sub> และ PVA/TiO<sub>2</sub>@ZnO พบว่า PVA/ZnO@TiO<sub>2</sub> มีค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุด [9]



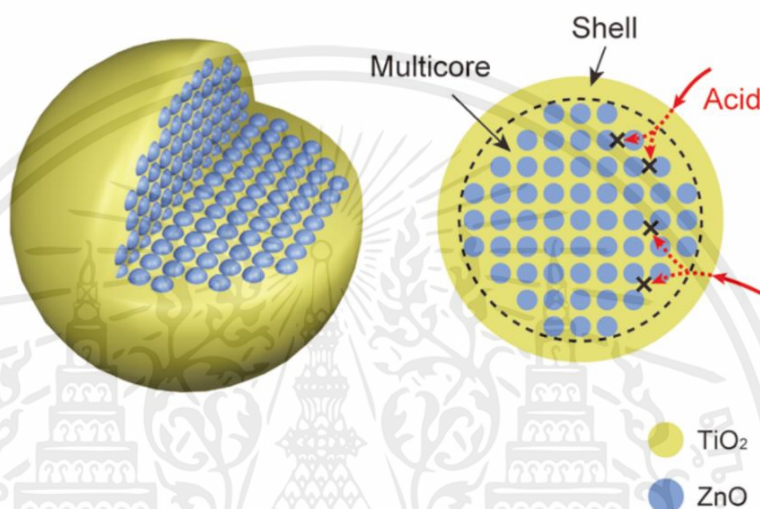
รูปที่ 2.8 กลไกการป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาค ZnO@TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 2.9 ค่าการดูดกลืนแสง UV ของ PVA PVA/ZnO PVA/TiO<sub>2</sub> PVA/ZnO@TiO<sub>2</sub> และ PVA/TiO<sub>2</sub>@ZnO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Tomoyuki Hirano และคณะ สังเคราะห์อนุภาค ZnO ฝังในอนุภาค TiO<sub>2</sub> เพื่อเพิ่มความสามารถในการทนต่อกรด และการป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ต ด้วยวิธี Flame-assisted aerosol process โดยอนุภาค TiO<sub>2</sub> เป็นผลึกนาโน และฝังด้วย ZnO ขนาด 30 นาโนเมตร ทดสอบความต้านทานการทนต่อกรดด้วยการหยดกรดซัลฟิวริก แสดงให้เห็นว่าการละลายของ Zn<sup>2+</sup> ถูกยับยั้ง และได้ผลการป้องกันแสงได้ทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ตชนิดเอและชนิดบี [13]



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของอนุภาค ZnO ใน TiO<sub>2</sub>

I-Lun Hsiao และคณะ สังเคราะห์ TiO<sub>2</sub> เคลือบอนุภาค ZnO เพื่อลดความเป็นพิษของ ZnO เนื่องจากอนุภาค ZnO มีผลกระทบต่อ DNA และไม่ทนต่อกรด จึงทำการเคลือบ ZnO ด้วย TiO<sub>2</sub> ด้วยวิธี Sol-gel โดยใช้ Tetrabutyl orthotitanate (TBOT) เป็นสารตั้งต้น และศึกษาความเป็นพิษเทียบกับผง ZnO และผง TiO<sub>2</sub> พบว่าอนุภาค ZnO ที่เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> มีความเป็นพิษลดลง และน้อยกว่า ZnO ที่ไม่ได้เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> [14]

## บทที่ 3

### ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

#### 3.1 สารเคมี

1. Tetraethylorthosilicate (TEOS  $\geq 99.0\%$  (GC), Aldrich)
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Ammonia 30%, Penreac applichem)
3. น้ำปราศจากไอออน (DI water)
4. เอทานอล (Ethanol AR,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , RCI Labscan)
5. Zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Kemaus)
6. Tetrabutyl titanate (TBT,  $\geq 97.0\%$ , Fluka)
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH, Pellets, Kemaus)
8. โพลียูรีเทน (Polyurethane 2K, Supreme, Beger)
9. ไททานเนียมไดออกไซด์ (รูไทล์)
10. เมทิลีนบลู (Methylene blue, MB)

#### 3.2 อุปกรณ์

1. เครื่องกวนสาร (Hotplate magnetic stirrer)
2. เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอน (Centrifuge)
3. เครื่องผสมอัลตราโซนิก (Sonicator probe)
4. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงชนิดลำแสงคู่ (UV-visible spectrophotometer (Double beam))
5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

#### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

##### 3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน $\text{SiO}_2$ ขนาด 80-100 นาโนเมตร [15]

สังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SiO}_2$  ขนาดประมาณ 80-100 นาโนเมตร ด้วยวิธี Sol-gel โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น เริ่มจากใส่เอทานอล 38.15 mL แล้วเติม  $\text{NH}_4\text{OH}$  2.32 ml ปั่นกวน 10 นาที หลังจากนั้นเติม TEOS 0.4 mL เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆ เติม TEOS ครั้งละ 17  $\mu\text{L}$  จำนวน 10 ครั้ง ทุก 5 นาที และปั่นกวนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ TEOS และ  $\text{NH}_4\text{OH}$  และเพื่อปรับขนาดของอนุภาค  $\text{SiO}_2$

### 3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบบนซิลิกา ( $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ ) [16]

สังเคราะห์อนุภาค  $\text{ZnO}$  เคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  เริ่มจากเตรียมสารละลาย  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ความเข้มข้น 0.06 M โดยละลาย  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1 กรัม ลงในเอทานอล 115 mL ก่อนเติม  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  15 mL (0.01 M) ลงในขวดก้นกลมที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  24.6 มิลลิกรัม ในสารละลายเอทานอล 3 mL ปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 60 °C หลังจากนั้นปรับ pH ด้วยสารละลาย  $\text{NaOH}$  0.25 M ปริมาตร 10 mL จนได้ค่า pH เท่ากับ 8 ปั่นกวน 4 ชั่วโมง จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  จาก 0.01 เป็น 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ต่อความหนาของ  $\text{ZnO}$

### 3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนซิลิกา ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) [17],[18]

อนุภาค  $\text{TiO}_2$  เคลือบลงบนผิวของ  $\text{SiO}_2$  โดยใช้ TBT เป็นสารตั้งต้น เริ่มจากเตรียมสารละลาย TBT 0.025 M โดยนำ TBT 0.33 mL มาผสมกับเอทานอล 1.5 mL และเติมสารละลาย TBT 1.125 mL ลงในสารละลายเอทานอล 2 mL ที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  24.6 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 85 °C ปั่นกวน 1 ชั่วโมง 40 นาที จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ TBT จาก 0.025 เป็น 0.05 และ 0.1 M ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ TBT ต่อความหนาของ  $\text{TiO}_2$

### 3.2.4 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนซิงค์ออกไซด์ ( $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ ) [17],[18]

สังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  เคลือบบนผิวของ  $\text{ZnO}$  โดยใช้ TBT เป็นสารตั้งต้น เริ่มจากเตรียมสารละลาย TBT 0.025 โดยนำ TBT 0.33 mL มาผสมกับเอทานอล 1.5 mL และเติมสารละลาย TBT 1.125 mL ลงในสารละลายเอทานอล 2 mL ที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  24.5 มิลลิกรัม ที่อุณหภูมิ 85 °C ปั่นกวน 1 ชั่วโมง จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ TBT จาก 0.025 เป็น 0.05 และ 0.1 M ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ TBT ต่อความหนาของ  $\text{TiO}_2$

### 3.2.5 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ ) [18]

สังเคราะห์อนุภาค ZnO เคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  เริ่มจากเตรียมสารละลาย  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ความเข้มข้น 0.06 M โดยละลาย  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1 กรัม ลงในเอทานอล 115 mL ก่อนเติม  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  15 mL (0.01 M) ลงในขวดก้นกลมที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  25 มิลลิกรัม ในสารละลายเอทานอล 2.04 mL ปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  หลังจากนั้นปรับ pH ด้วยสารละลาย NaOH 0.25 M ปริมาตร 10 mL จนได้ค่า pH เท่ากับ 8 ปั่นกวน 4 ชั่วโมง จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  จาก 0.01 เป็น 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ต่อความหนาของ ZnO

### 3.2.6 การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์แบบกลวง ( $\text{h-ZnO}@\text{TiO}_2$ ) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบซิงค์ออกไซด์แบบกลวง ( $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$ ) [18],[19]

นำอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  และ  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  มาสกัด  $\text{SiO}_2$  ที่เป็นแกนกลางออก โดยเติมอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  20 mg ลงใน NaOH 25 mL (0.25 M) แล้วปั่นกวน โดยเก็บตัวอย่างที่ 10 20 30 และ 60 นาที จากนั้นปั่นด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง 10,100 RPM เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างด้วยเอทานอล ทำซ้ำ 3 ครั้ง

### 3.2.7 การสังเคราะห์ฟิล์ม PU ผสมอนุภาค $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$ $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ $\text{h-ZnO}@\text{TiO}_2$ และ $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$

ผสมอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$   $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  และ  $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$  ลงใน PU ที่ความเข้มข้น 1 w/v% โดยผสมอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  10 mg ลงใน PU 1 mL และปั่นกวนจนอนุภาคเข้ากับฟิล์ม PU หลังจากนั้นนำสารผสมที่ได้หยดลงบนแผ่นพลาสติกใส ขนาด  $1.5 \times 2$  cm จำนวน 0.2 mL และรอให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

### 3.2.8 การทดสอบการป้องกันการแสง UV จากการสลายตัวของ MB

ทดสอบการป้องกันแสง UV จากการสลายตัวของ MB โดยนำฟิล์มวางปิดปากขวดแก้ว (30 mL) ที่บรรจุ MB 5 ppm ที่มีอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทางการค้า 3 mg ซึ่งทำหน้าที่เป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงผสมอยู่ และดูการสลายตัวของ MB โดยการฉายแสง UVB 20 W เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และนำไปทดสอบดูค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปของ MB

### 3.2.9 วิเคราะห์การดูดซับรังสีอัลตราไวโอเล็ต ขนาดและลักษณะของอนุภาค $\text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2@ZnO$ $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$ $h\text{-ZnO@TiO}_2$ และ $h\text{-TiO}_2@ZnO$

วิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานและขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และวัดขนาดของอนุภาคด้วยโปรแกรม ImageJ โดยหาค่าเฉลี่ยของอนุภาค 30 อนุภาค และวิเคราะห์สมบัติการป้องกันแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาคด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ที่อัตราการแสง 5 นาโนเมตรต่อวินาที วัดความยาวคลื่น ตั้งแต่ 200 – 700 นาโนเมตร โดยใช้ความเข้มข้นของอนุภาค 0.055 mg/mL ในตัวทำละลายเอทานอล จากนั้นคำนวณค่า SPF และ UVA-PF ตามสมการที่ 1 และ 2 เพื่อดูประสิทธิภาพการป้องกันแสง UVB และ UVA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา (SiO<sub>2</sub>)

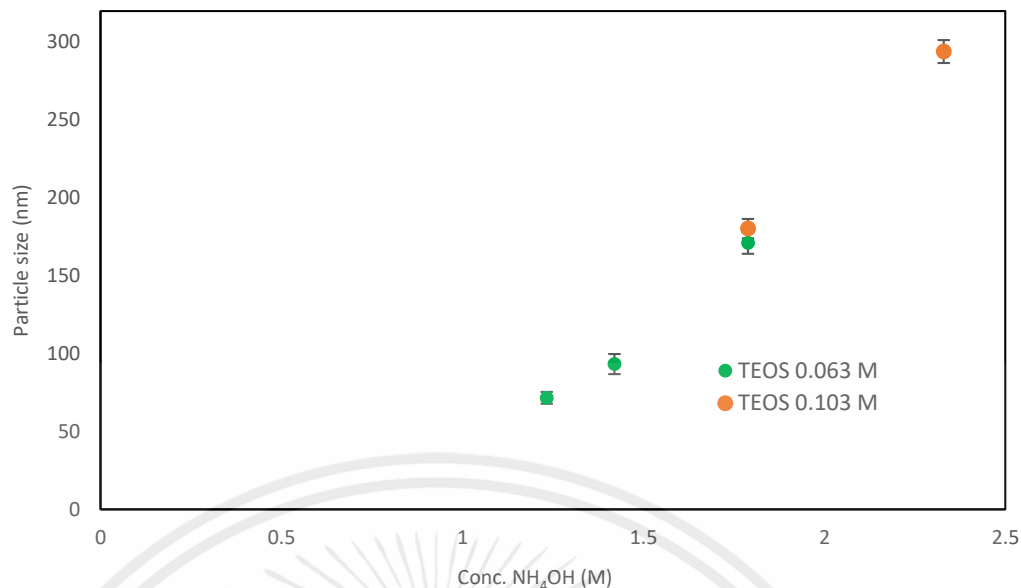
จากการสังเคราะห์อนุภาค SiO<sub>2</sub> ด้วยวิธี Stöber ผ่านกระบวนการ Sol-gel โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น และใช้ NH<sub>4</sub>OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าขนาดของอนุภาคเปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของ TEOS และ NH<sub>4</sub>OH

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ TEOS จาก 0.063 M เป็น 0.103 M ขณะที่ความเข้มข้นของ NH<sub>4</sub>OH เท่ากันพบว่าขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก 71.617 ± 3.80 เป็น 170.957 ± 6.83 นาโนเมตร เนื่องจาก TEOS ช่วยเพิ่มอัตราการสร้างนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของอนุภาคทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น [20]

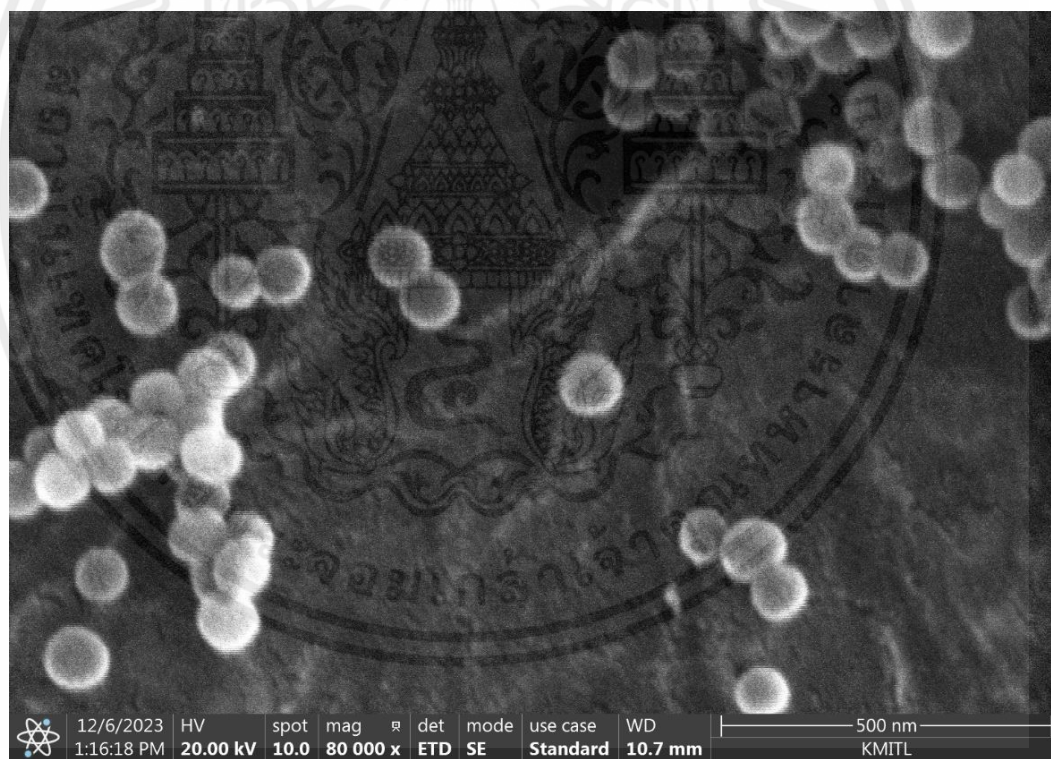
จากผลของความเข้มข้นของ NH<sub>4</sub>OH ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NH<sub>4</sub>OH จาก 1.795 M เป็น 2.339 M ที่ความเข้มข้นของ TEOS 0.103 M เท่ากัน พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นตามความเข้มข้นของ NH<sub>4</sub>OH ที่มากขึ้น เนื่องจาก NH<sub>4</sub>OH ใช้ในการปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วงมากกว่า 7 ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis เพิ่มขึ้น เป็นผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น [21]

**ตารางที่ 4.1** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ TEOS และ NH<sub>4</sub>OH ต่างๆ กับขนาดอนุภาค SiO<sub>2</sub>

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ TEOS (M)	ความเข้มข้นของ NH <sub>4</sub> OH (M)	ขนาดของอนุภาค (นาโนเมตร)
1	0.063	1.234	71.617 ± 3.80
2	0.063	1.420	93.298 ± 6.45
3	0.063	1.795	170.975 ± 6.83
4	0.103	1.795	180.274 ± 6.22
5	0.103	2.339	293.991 ± 7.37

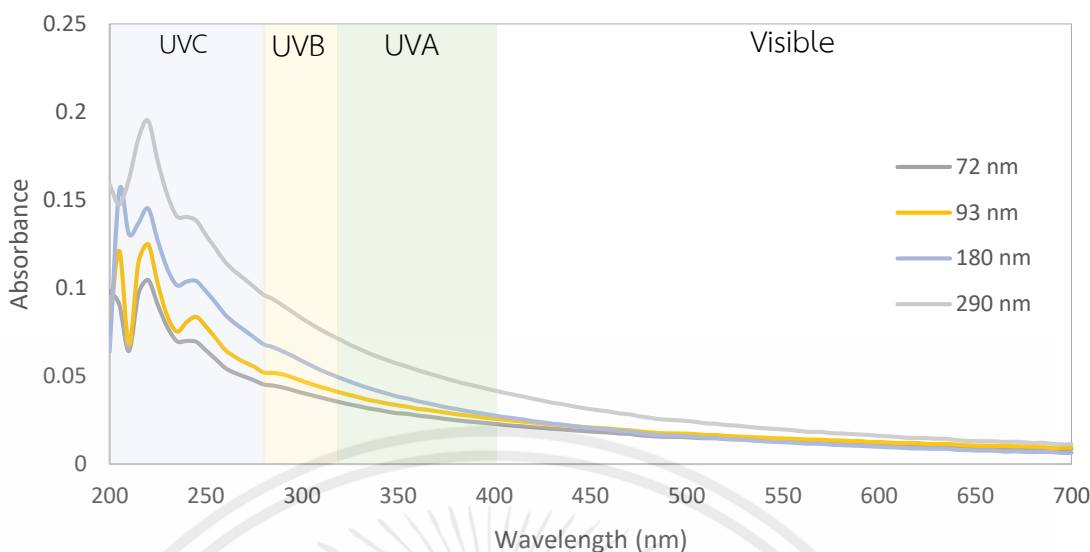


รูปที่ 4.1 ขนาดของอนุภาค SiO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นของ TEOS และ NH<sub>4</sub>OH ต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของอนุภาค SiO<sub>2</sub> ขนาด  $93.298 \pm 6.45$  นาโนเมตร ที่กำลังขยาย 80000K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2$  แต่ละขนาด ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้น อนุภาค 0.055 mg/mL)

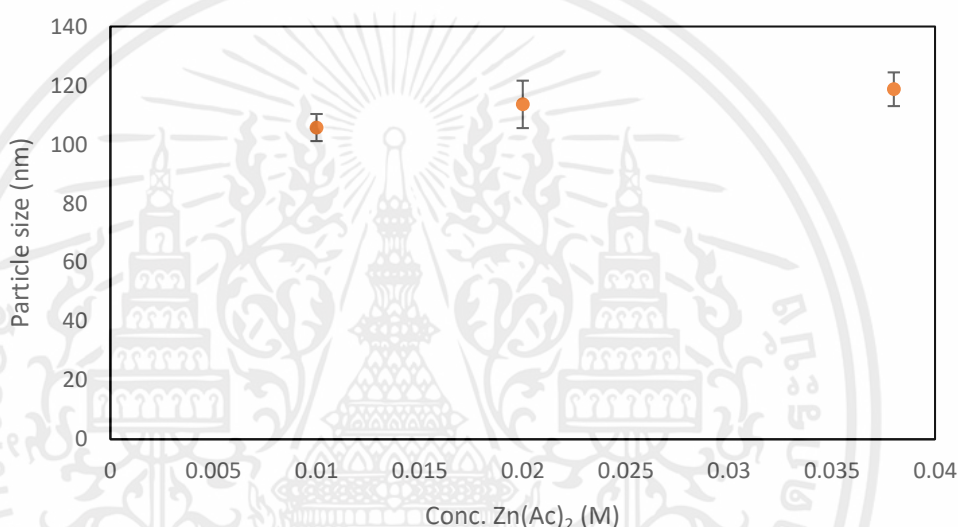
จากกราฟแสดงค่าการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออนุภาค  $\text{SiO}_2$  มีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้มีค่าการดูดกลืนแสงสูงขึ้น เนื่องจากพีคของค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และดูดกลืนแสงในช่วง 200 – 250 นาโนเมตร [22] เนื่องจากอนุภาคมีการดูดกลืนแสงในช่วง 200 – 250 นาโนเมตร ทุกขนาด จึงเลือกขนาด 93 นาโนเมตร สำหรับทำการเคลือบชั้น  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  เพื่อไม่ให้อนุภาคมีขนาดใหญ่เกิน 200 นาโนเมตร เพื่อไม่ให้อนุภาคมีการกระเจิงแสงมากเกินไป

#### 4.2 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาเคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ ( $\text{SiO}_2@ZnO$ )

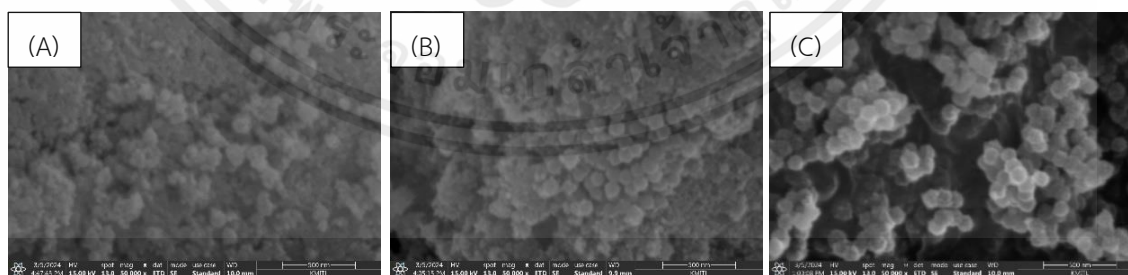
ในการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  โดยใช้  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  เป็นสารตั้งต้น และใช้อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง จะทำการเคลือบอนุภาค  $\text{ZnO}$  บนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ด้วยปฏิกิริยาระหว่างประจุบวกของ  $\text{Zn}^{2+}$  และประจุลบของอนุภาค  $\text{SiO}_2$  [16] พบว่าความหนาของชั้น  $\text{ZnO}$  เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  เมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.01 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ ทำให้ชั้น  $\text{ZnO}$  มีความหนาเพิ่มมากขึ้น ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $Zn(Ac)_2$  กับความหนาของชั้น ZnO โดยมี  $SiO_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของ $Zn(Ac)_2$ (M)	ขนาดของอนุภาค (นาโนเมตร)	ความหนาของชั้น ZnO (นาโนเมตร)
1	0.010	$105.738 \pm 4.59$	$6.369 \pm 2.30$
2	0.020	$113.595 \pm 8.04$	$10.298 \pm 4.02$
3	0.038	$118.732 \pm 5.72$	$12.866 \pm 2.86$



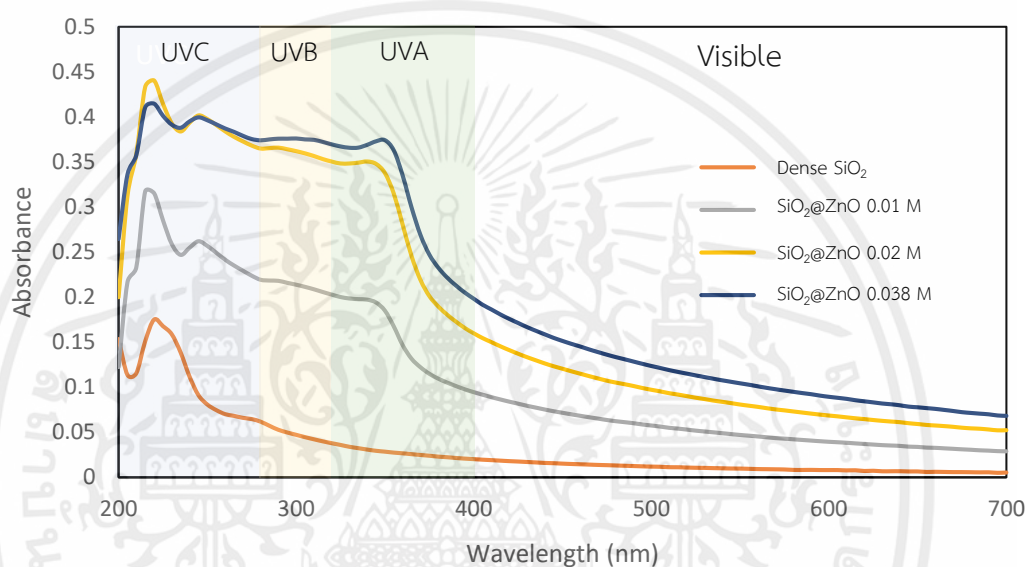
รูปที่ 4.4 ขนาดอนุภาค  $SiO_2@ZnO$  ที่ความเข้มข้นของ  $Zn(Ac)_2$  เท่ากับ 0.01 0.02 และ 0.038 M จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค



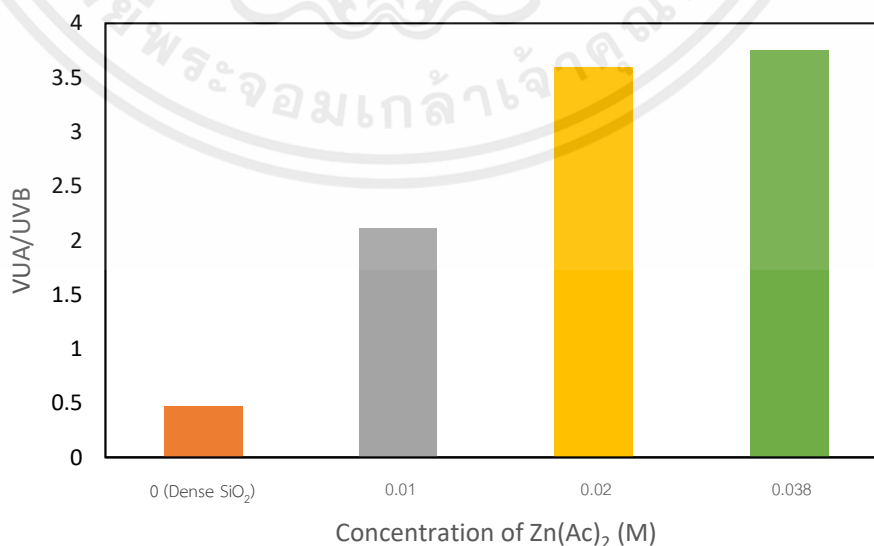
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของอนุภาค  $SiO_2@ZnO$  ที่ความเข้มข้นของ  $Zn(Ac)_2$  ต่างๆ (A) 0.01 M (B) 0.02 M และ (C) 0.038 M โดยมีอนุภาค  $SiO_2$  93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง ที่กำลังขยาย 50,000K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ที่เคลือบด้วยชั้น  $\text{ZnO}$  มีพื้นผิวที่ไม่เรียบต่างจากอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ที่ยังไม่ได้เคลือบ และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจาก  $93.298 \pm 6.45$  เป็น  $105.738 \pm 4.59$   $113.595 \pm 8.04$  และ  $118.732 \pm 5.72$  นาโนเมตร เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  เพิ่มจาก 0.01 เป็น 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ ทำให้สรุปได้ว่าอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ถูกเคลือบด้วยชั้น  $\text{ZnO}$  และที่ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  0.038 M ไม่มีอนุภาค  $\text{ZnO}$  อิสระที่เกิดขึ้นมากเกินไปจนเกิดการจับกันเอง จึงเลือกเพื่อใช้ศึกษาต่อในขั้นตอนนี้



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  ที่มี  $\text{SiO}_2$  93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  ความเข้มข้น 0.01, 0.02 และ 0.038 M ตามลำดับ ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL)



รูปที่ 4.7 ค่า UVA-PF ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  ที่ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟการดูดกลืนแสง UV ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  ดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อเคลือบ ZnO บนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  จะปรากฏพีคการดูดกลืนแสงของ ZnO ขึ้น ที่ช่วงความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร [2],[3] และมีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  มากขึ้น บ่งชี้ว่าเกิดอนุภาค ZnO มากขึ้น และเคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  หนาขึ้น [23] ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น และดูดกลืนแสงได้ในช่วง 250 - 350 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer

จากค่า UVA Protection Factor (UVA-PF) ในรูปที่ 4.7 ที่ได้จากการคำนวณตามสมการมาตรฐานของ UK จาก UVA/UVB ดังสมการที่ 3 โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 320 - 400 นาโนเมตร ที่ได้จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV พบว่าค่า UVA-PF เพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของ ZnO เพิ่มขึ้น ที่ความเข้มข้น 0.01 M ค่า UVA-PF ต่ำที่สุด เนื่องจากความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  น้อยที่สุด และที่ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  0.02 และ 0.038 M ค่า UVA-PF ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก เนื่องจากความหนาของ ZnO ที่เคลือบบนผิวอนุภาค  $\text{SiO}_2$  มีความหนาที่ใกล้เคียงกันมาก ดังที่แสดงในตารางที่ 4.2 และจากค่า UVA-PF ของอนุภาคที่เคลือบ ZnO ทั้งหมดบ่งชี้ว่าสามารถป้องกัน UVA ได้ เนื่องจากมีค่ามากกว่า 0.9 ตามมาตรฐานของ UK

### 4.3 การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2@TiO_2$ )

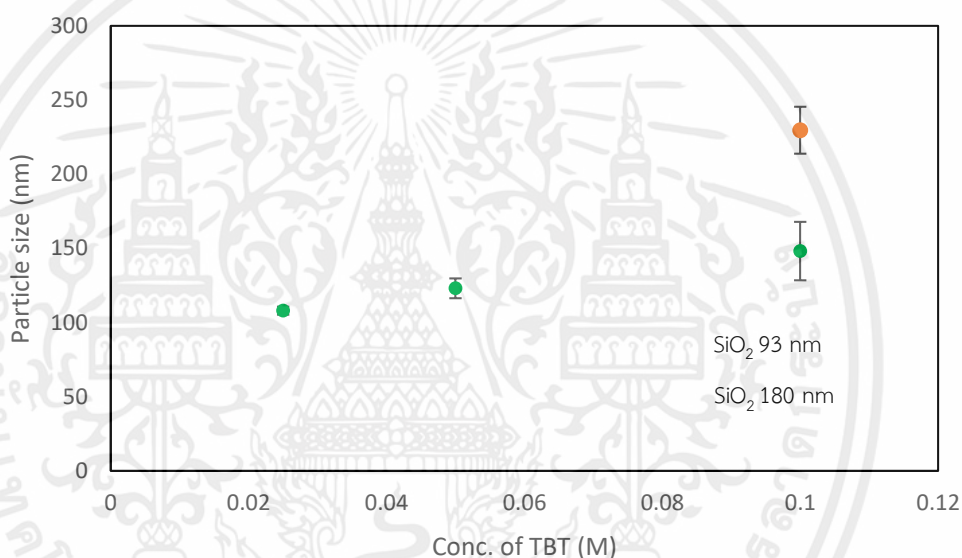
#### 4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ TBT

จากการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วย  $TiO_2$  ที่ใช้ TBT เป็นสารตั้งต้น โดยให้เคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร ผ่านปฏิกิริยา Hydrolysis และ Condensation พบว่าความหนาของชั้น  $TiO_2$  เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ TBT ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.025 0.05 และ 0.1 M ตามลำดับ ทำให้ชั้น  $TiO_2$  ที่เคลือบมีความหนามากขึ้น ดังตารางที่ 4.3

นอกจากนี้ยังใช้อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 180 นาโนเมตร เคลือบด้วย TBT เข้มข้น 0.1 M ด้วย พบว่าขนาดความหนาของชั้น  $TiO_2$  เท่ากับ 24.828 นาโนเมตร ซึ่งบางกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับความหนาที่เคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร ที่ได้ความหนาของ  $TiO_2$  27.594 นาโนเมตร ดังตารางที่ 4.3

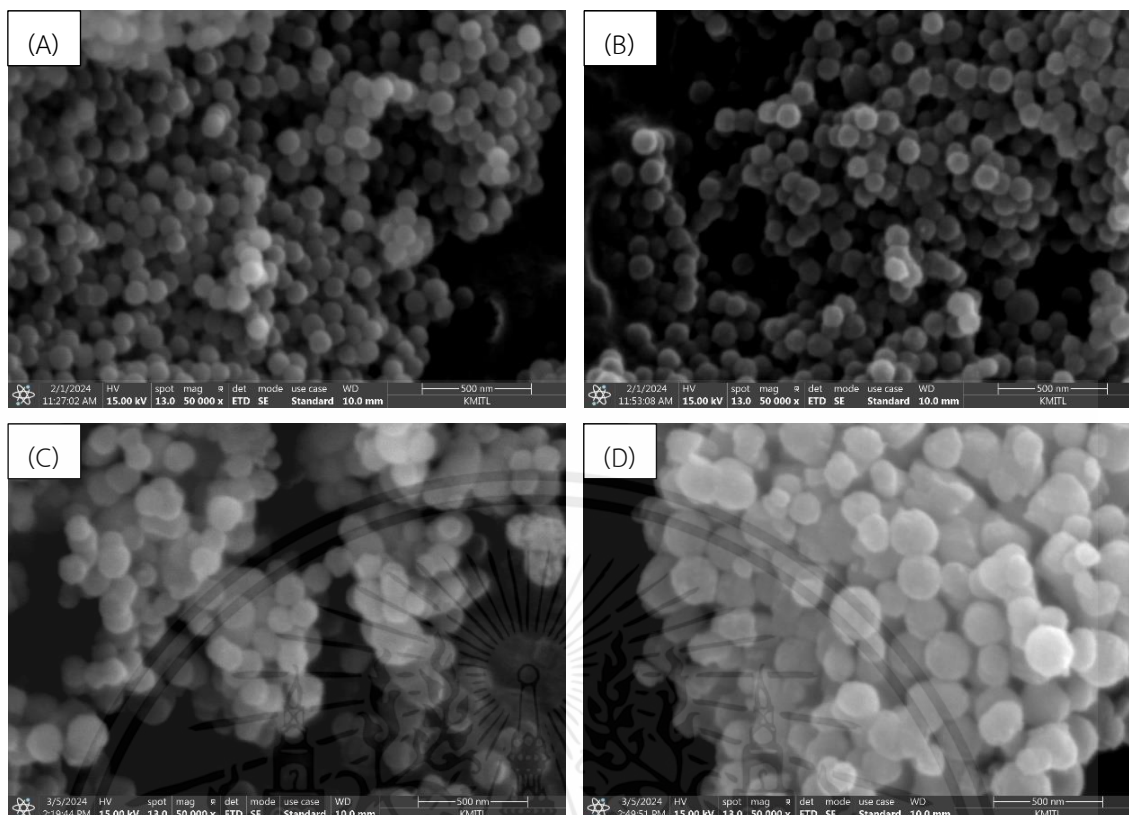
ตารางที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ TBT กับความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  โดยมี  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลาง

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค $\text{SiO}_2$ (นาโนเมตร)	ความเข้มข้นของ TBT (M)	ขนาดของอนุภาค (นาโนเมตร)	ความหนาของชั้น $\text{TiO}_2$ (นาโนเมตร)
1	93	0.025	108.026 ± 2.71	5.103 ± 1.36
2	93	0.050	123.090 ± 6.68	15.045 ± 3.34
3	93	0.100	148.188 ± 19.70	27.594 ± 9.85
4	180	0.100	229.656 ± 15.82	24.828 ± 7.91



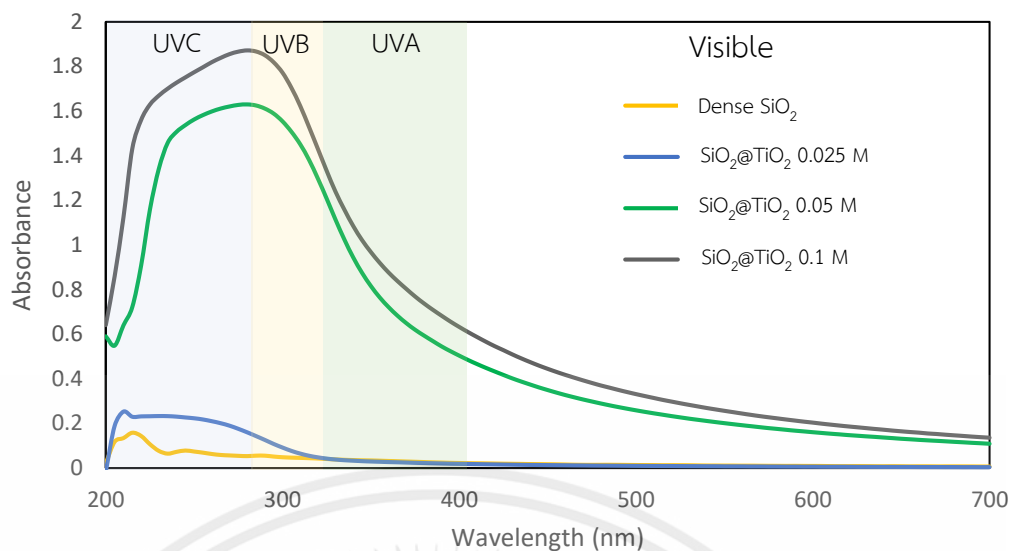
รูปที่ 4.8 ขนาดของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  ที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง ที่ความเข้มข้นของ TBT 0.025, 0.05 และ 0.1 M และแกนกลาง  $\text{SiO}_2$  180 นาโนเมตร ความเข้มข้นของ TBT 0.1 M จากการวิเคราะห์ด้วย SEM และโปรแกรม ImageJ จากจำนวนอนุภาค 30 อนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

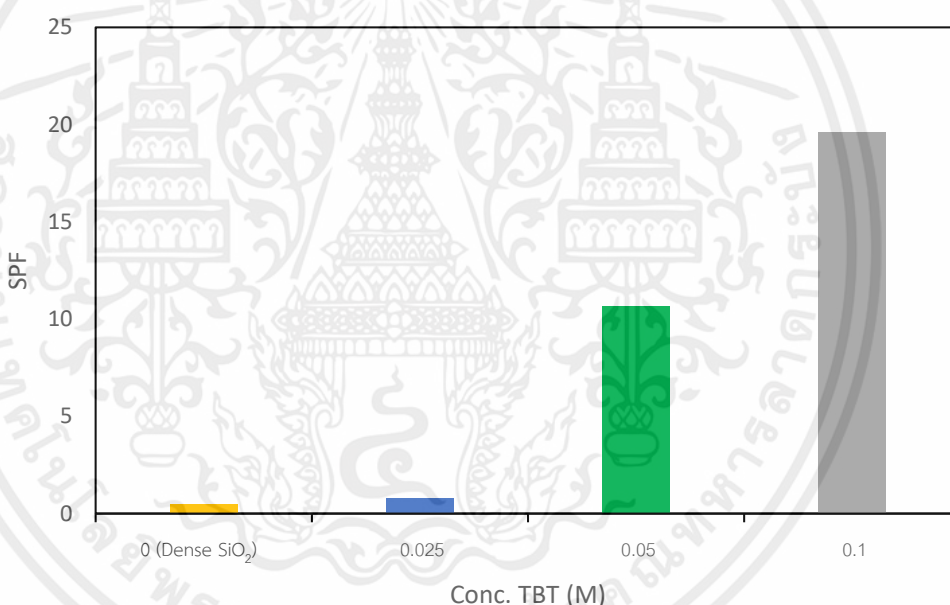


รูปที่ 4.9 ภาพ SEM ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  ที่ความเข้มข้นของ TBT ต่างๆ (A) 0.025 M (B) 0.05 M และ (C) 0.1 M โดยมีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  93 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง และ (D) 0.1 M โดยมีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  180 นาโนเมตร เป็นแกนกลาง ที่กำลังขยาย 50,000K

จากรูปที่ 4.9 อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ที่เคลือบด้วยชั้น  $\text{TiO}_2$  0.1 M มีพื้นผิวที่ไม่เรียบต่างจาก อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ก่อนทำการเคลือบ และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ทำให้สรุปได้ว่ามีชั้น  $\text{TiO}_2$  เคลือบบนผิวอนุภาค  $\text{SiO}_2$



รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ในตัวทำละลายเอทานอล (ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL)



รูปที่ 4.11 ค่า SPF ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ที่ความเข้มข้นของ TBT ต่างๆ

จากกราฟแสดงการดูดกลืนแสง UV ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  พบว่า  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  แสดงกราฟการดูดกลืนแสง UV มีในช่วงความยาวคลื่น 280 – 300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนแสงของ  $\text{TiO}_2$  [2],[3] โดยความเข้มของกราฟขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคและความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  เมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นทำให้มีการกระเจิงแสงเพิ่มมากขึ้น ทำให้ดูดกลืนแสง UV ได้มากขึ้น [25] ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของ TBT เพิ่มขึ้น ทำให้ชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบอนุภาค  $\text{SiO}_2$  มีความหนามากขึ้น ทำให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสง UV ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ที่ความเข้มข้นของ TBT 0.025 M มีพีคการดูดกลืนแสงต่ำกว่าที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบบนอนุภาค  $\text{SiO}_2$  บางมากจนส่งผลต่อการดูดกลืนแสงน้อยมาก

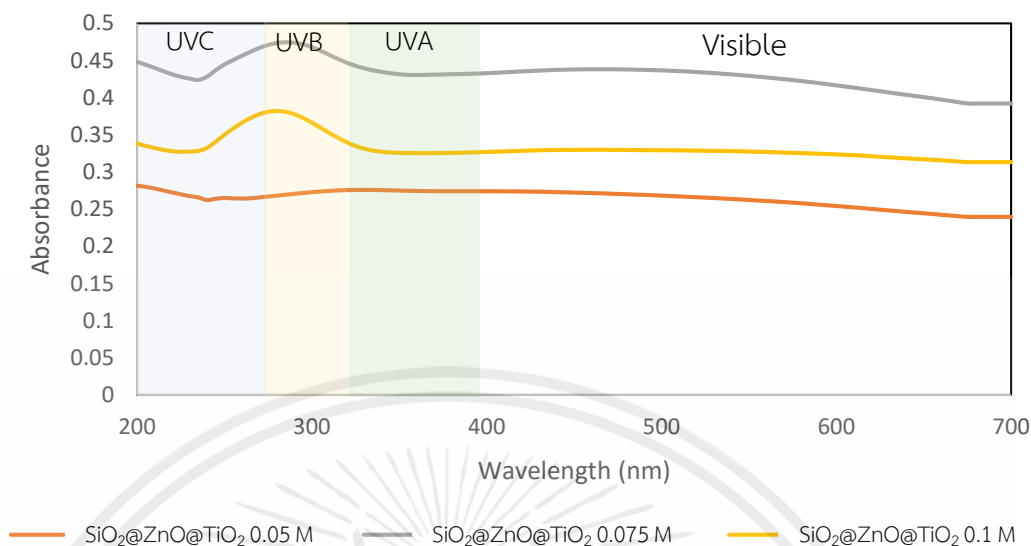
จากค่า Sun Protection Factor (SPF) ในรูปที่ 4.11 ที่ได้จากการคำนวณจากสมการของ Mansur ดังสมการที่ 4 ผลค่า SPF เพิ่มขึ้นตามความหนาของ  $\text{TiO}_2$  ที่เพิ่มขึ้น ที่ความหนาของ  $\text{TiO}_2$  5.103 นาโนเมตร มีค่า SPF น้อยมาก เนื่องจากความหนาของ  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบบนผิวของ  $\text{SiO}_2$  บางมาก และที่ความหนาของ  $\text{TiO}_2$  เท่ากับ 15.045 นาโนเมตร ค่า SPF มีค่าสูงขึ้นเป็น 10.678 ซึ่งมีค่า SPF สูงตามที่กำหนดโดยสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา (อย.) ในช่วง 8 – 12 สามารถดูดซับ UVB ได้ประมาณ 90% และความหนาของ  $\text{TiO}_2$  27.594 นาโนเมตร มีค่า SPF 19.636 ซึ่งมีค่าสูงมากในช่วง 12 – 20 สามารถดูดซับ UVB ได้ประมาณ 95% และค่าในแต่ละช่วงยังสามารถบ่งบอกว่าจะทนต่อแสงแดดได้เป็นเวลานานเท่า

#### 4.4 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{SiO}_2$ ที่เคลือบ 2 ชั้น ด้วย ZnO และ $\text{TiO}_2$ ( $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$ & $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$ NPs)

จากกราฟการดูดกลืนแสง UV ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  และอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  พบว่าอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  มีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 350 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  และมีพีคที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร  $\text{SiO}_2@TiO_2$  ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 - 300 นาโนเมตร โดยมีพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร จากผลการดูดกลืนแสงของทั้ง 2 อนุภาค จึงได้สังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$  และ  $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$  เพื่อให้สามารถป้องกันแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขึ้นตั้งแต่ 200 – 350 นาโนเมตร หรือทั้งในช่วง UVA และ UVB

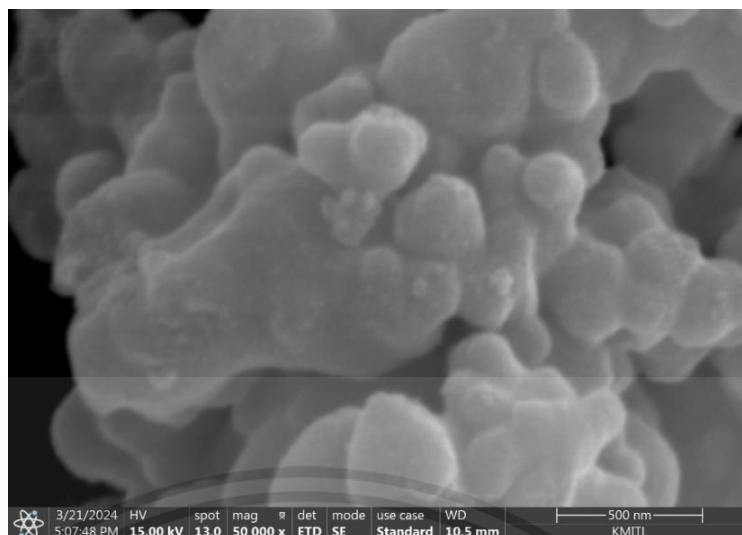
##### 4.4.1 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{SiO}_2@ZnO$ เคลือบด้วย $\text{TiO}_2$ ( $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$ )

สังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$  โดยนำอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  ที่ความหนาของ ZnO เท่ากับ 12.866 นาโนเมตร เนื่องจากมีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด มาเคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  อีกหนึ่งชั้น โดยเคลือบ  $\text{TiO}_2$  ด้วยวิธีการเดียวกับ  $\text{SiO}_2@TiO_2$  ใช้ TBT ความเข้มข้น 0.05, 0.075 และ 0.1 M เพื่อดูผลของความเข้มข้นต่อการดูดกลืนแสง



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  ที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  ที่ความเข้มข้น TBT ต่างๆ ที่ความเข้มข้นอนุภาค 0.055 mg/mL

จากผลการดูดกลืนแสงดังรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเคลือบ  $\text{TiO}_2$  ลงบนอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  ทำให้กราฟการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปโดยมีพีคของ  $\text{TiO}_2$  เกิดขึ้น แต่มีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ตั้งแต่ความยาวคลื่นหลัง 400 นาโนเมตร จนถึง 700 นาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคของ  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  ที่นำมาใช้ก่อนเคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  อาจเกิดการกระจาย ตัวไม่ดีพอจนทำให้เกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคใหญ่ดังรูปที่ 4.13 สามารถดูดกลืนแสงในช่วง Visible ได้ เนื่องจากค่าดัชนีการหักเหที่เปลี่ยนไปเมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น [25] เมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้หักเหหรือสะท้อนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ออกไปด้วย ซึ่งอธิบายได้ตามกฎของสเนลล์ ดังสมการที่ 1 และ 2 เมื่อแสงเดินทางผ่านตัวกรองแสงจะเกิดการหักเห เนื่องจากความเร็วของแสงเปลี่ยนแปลงเมื่อเคลื่อนที่จากอากาศสู่ตัวกลาง โดยมุมหักเหขึ้นอยู่กับมุมตกกระทบและค่าดัชนีหักเหของตัวกลาง โดยตัวกรองแสงจะทำให้แสงเกิดการหักเหผ่านตัวกลางไป และเกิดการสะท้อนหรือการกระเจิงแสง UV ออกไป โดยที่  $\text{TiO}_2$  ทำให้แสงเกิดการกระเจิงได้เร็วกว่าเมื่อเทียบกับ  $\text{ZnO}$  เมื่อแกนเท่ากัน



รูปที่ 4.13 ภาพ SEM ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}@\text{TiO}_2$  ที่ความเข้มข้นของ TBT 0.1 M กำลังขยาย 50000X

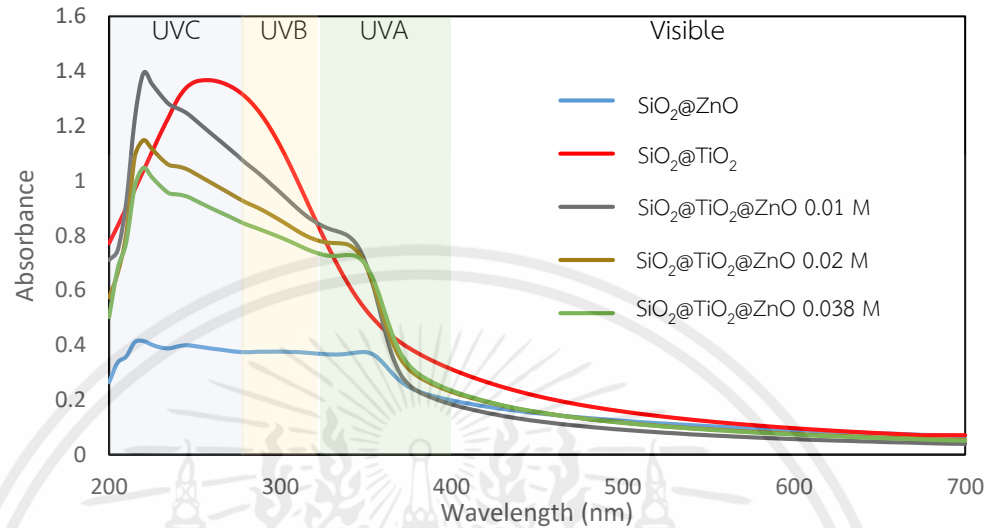
#### 4.4.2 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ เคลือบด้วย ZnO ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ )

สังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  โดยนำอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ที่อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ขนาด 93 นาโนเมตร เป็นแกนกลางและเคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  หนา 15.045 นาโนเมตร เนื่องจากมีพีคการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 280 นาโนเมตร และจากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าอนุภาค  $\text{SiO}_2$  ถูกเคลือบด้วย  $\text{TiO}_2$  ได้ทั่วทั้งหมด และไม่มีอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่เกิดการจับตัวกันเอง มาเคลือบด้วย ZnO ด้วยวิธีเดียวกับ  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  ที่ใช้  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  เป็นสารตั้งต้น ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.02 และ 0.038 M เพื่อดูผลของความเข้มข้นต่อการดูดกลืนแสง ดังรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเคลือบ ZnO ลงบนอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ทำให้กราฟการดูดกลืนแสงมีพีคของ ZnO เกิดขึ้น และค่าพีคของ  $\text{TiO}_2$  ต่ำลงเนื่องจากถูกเคลือบด้วยชั้น ZnO และค่าการดูดกลืนแสงลดลงตามความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคแบบเปลือกสองชั้น ประกอบด้วยชั้น ZnO ชั้นนอกที่มีค่าดัชนีหักเหของแสงต่ำ และ  $\text{TiO}_2$  ด้านในที่มีค่าดัชนีการหักเหแสงสูง และแกนกลาง  $\text{SiO}_2$  ดัชนีหักเหต่ำ แสงจึงทะลุผ่านอนุภาค และเกิดการกระเจิงและหักเห และที่ความเข้มข้นของ ZnO 0.01 M มีค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด

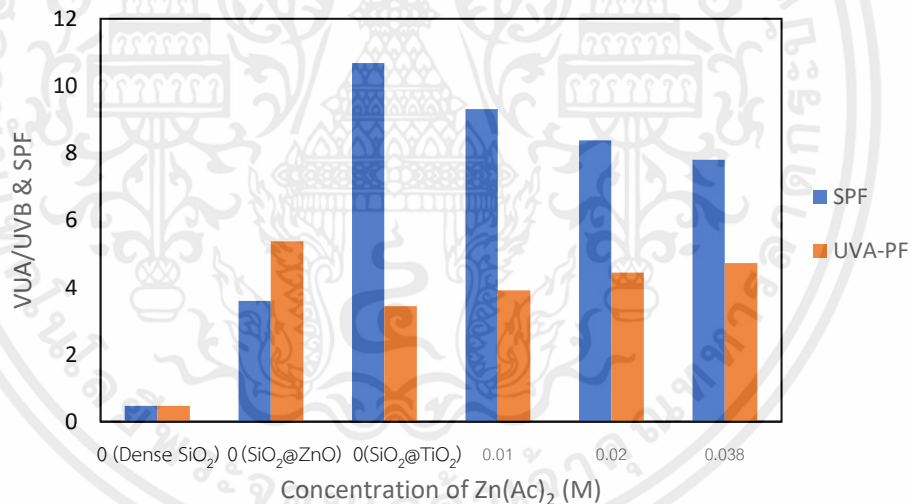
จากค่า SPF และ UVA-PF ในรูปที่ 4.15 พบว่าค่า SPF ลดลงและค่า UVA-PF เพิ่มขึ้น เมื่อความหนาของ ZnO เพิ่มขึ้น เนื่องจาก ZnO มีประสิทธิภาพในการป้องกัน UVA โดยที่ความเข้มข้น 0.01 0.02 และ 0.038 M ได้ค่า SPF 9.306 8.379 และ 7.806 ตามลำดับ โดยอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ทุกความหนามีค่า SPF ที่ต่ำกว่า  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  แต่สูงกว่า  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  ที่ความเข้มข้นเดียวกัน แสดงว่าการเคลือบ 2 ชั้นด้วย ZnO และ  $\text{TiO}_2$  ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันแสง UVB ได้ดีกว่าการเคลือบด้วย ZnO เพียงชั้นเดียว และยังมี

ประสิทธิภาพสูงในการป้องกัน UVA เนื่องจากค่า UVA-PF มีค่ามากกว่า 0.9 ตามมาตรฐานของ UK

ปที่ 4.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

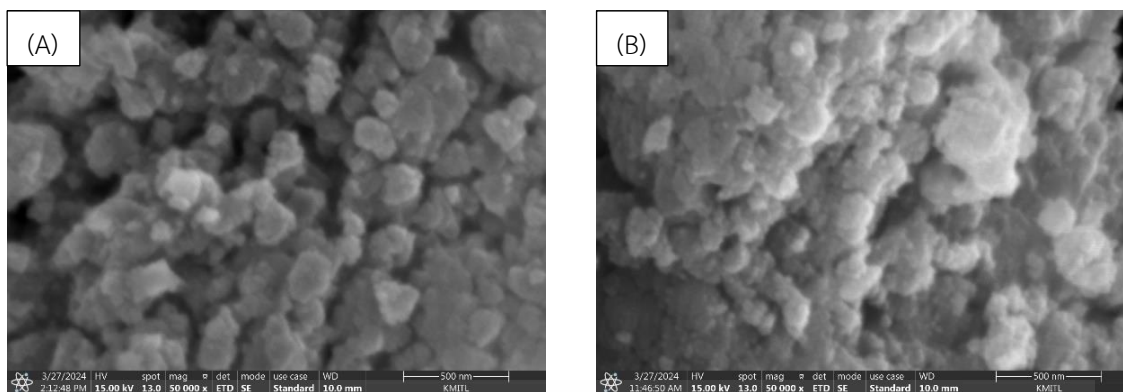


เป็นแกนกลาง เคลือบด้วย ZnO ที่ความเข้มข้น  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ต่างๆ



รูปที่ 4.15 ค่า SPF และ UVA-PF ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

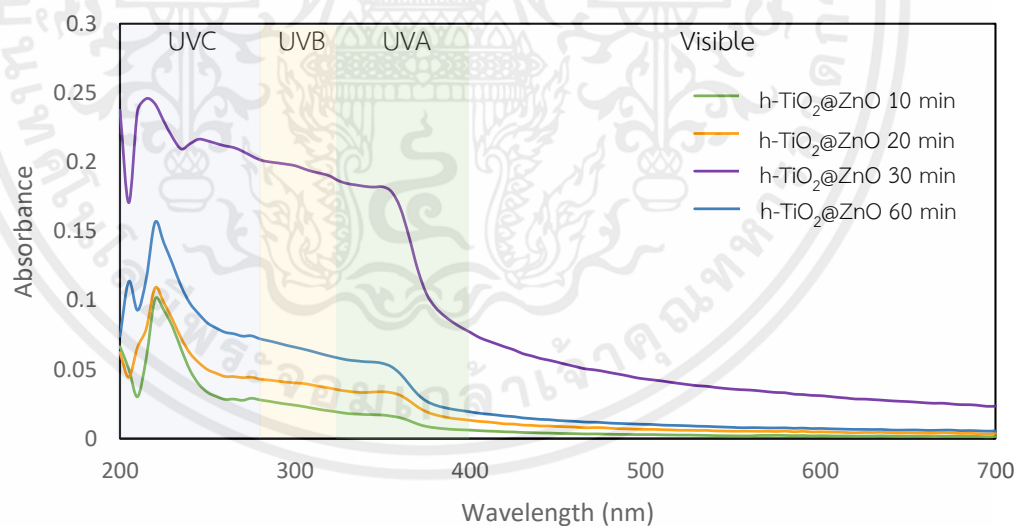


รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่ความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  (A) 0.01 M และ (B) 0.02 M กำลังขยาย 50000X

#### 4.5 การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ ( $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$ )

##### 4.5.1 ผลจากเวลาในการสกัดอนุภาคแกนกลาง $\text{SiO}_2$ ด้วยสารละลาย $\text{NaOH}$

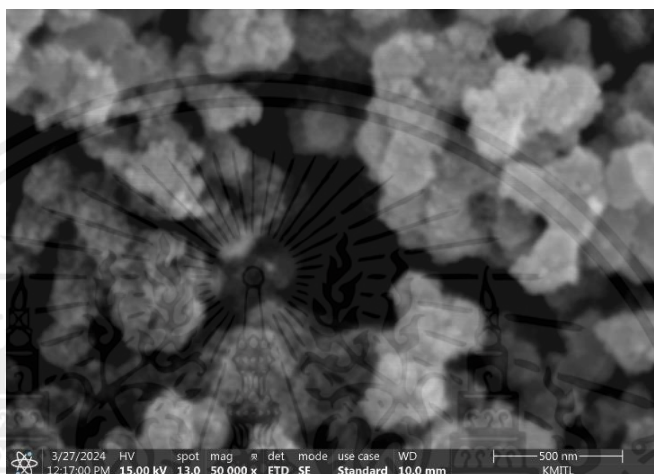
จากการสังเคราะห์อนุภาคกลางของ  $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  โดยนำอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่มี  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  ความเข้มข้น 0.01 M มาสกัด  $\text{SiO}_2$  ที่เป็นแกนกลางออกด้วย  $\text{NaOH}$  0.25 M เป็นเวลา 10 20 30 และ 60 นาที เพื่อดูความแตกต่างของการดูดกลืนแสงที่เวลาต่างๆ



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV จากเครื่อง UV-vis spectrophotometer ของอนุภาคกลาง  $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่สกัด  $\text{SiO}_2$  ออก เป็นเวลา 10 20 30 และ 60 นาที

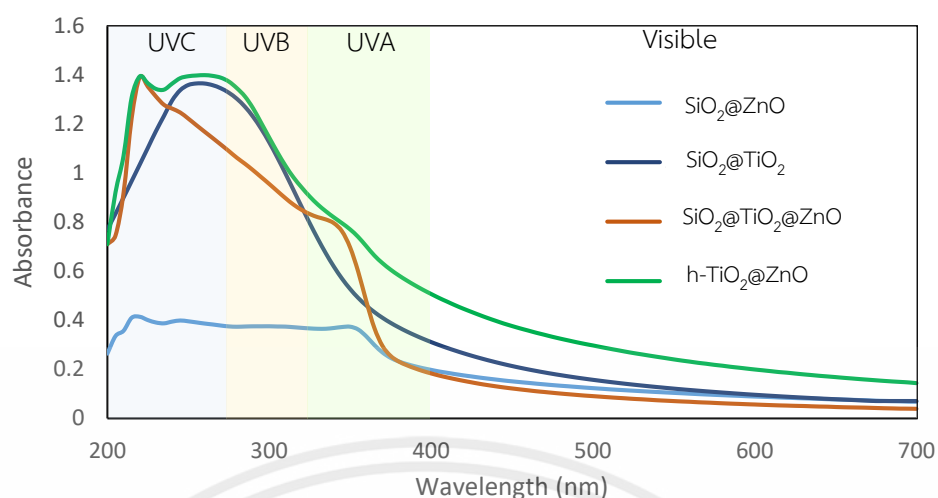
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่สกัด  $\text{SiO}_2$  ออก เพื่อทำเป็นอนุภาคกลวง โดยใช้เวลาในการสกัด 10 20 และ 30 นาที พบว่าเมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มขึ้นทำให้ค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการสกัดเพิ่มมากขึ้น ทำให้อนุภาคมีพื้นที่กลวงมากขึ้น มีการสะท้อนแสง UV ภายในอนุภาคที่กลวง [10] แต่ที่เวลา 60 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงต่ำกว่าที่เวลา 30 นาที เนื่องจากการคลาดเคลื่อนที่เกิดจากขั้นตอนการหาความเข้มข้นของอนุภาค

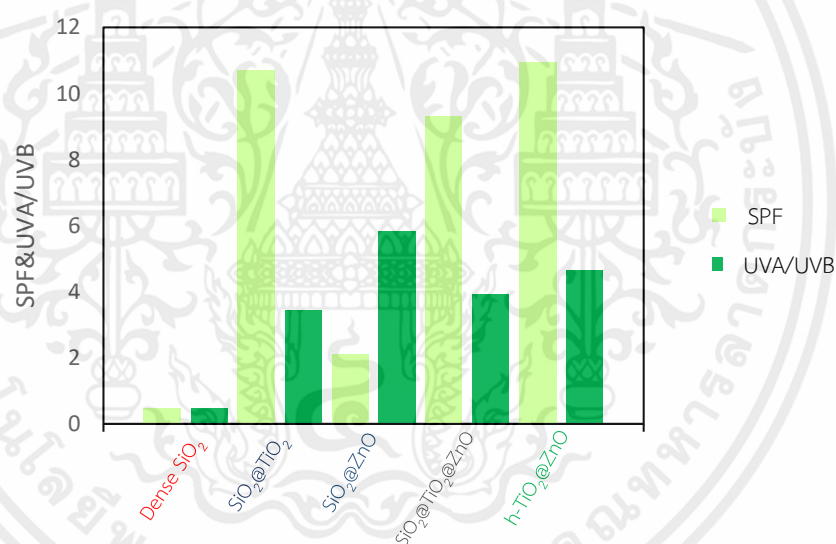


รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของอนุภาค  $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$  ที่เวลาในการสกัด 60 นาที

จากค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เวลาที่แตกต่างกันที่ 10 20 30 และ 60 นาที สรุปได้ว่าที่ 30 และ 60 นาที มีการดูดกลืนแสงได้ดีที่สุด จึงนำมาทำซ้ำอีกครั้งเพื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{ZnO}$  และอนุภาคที่เคลือบชั้นเดียว  $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$  และ  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ที่ความเข้มข้นของอนุภาคเท่ากันที่ 0.055 mg/mL โดยเลือกอนุภาคกลวงที่ 60 นาทีมาใช้ในการเปรียบเทียบ ได้ค่าการดูดกลืนแสงดังรูปที่ 4.19 พบว่าทั้ง อนุภาคที่ทำการเคลือบ 2 ชั้นด้วย  $\text{TiO}_2$  และเคลือบอีกหนึ่งชั้นด้วย  $\text{ZnO}$  ทั้งแบบกลวงและไม่กลวงมีการดูดกลืนแสง UV ตั้งแต่ความยาวคลื่น 280 – 350 นาโนเมตร ทั้ง 2 อนุภาค แต่การดูดกลืนแสงของอนุภาคกลวงมีทั้งพีคของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  ที่ชัดเจนทั้ง 2 พีค และมีการดูดกลืนแสงที่ครอบคลุมตั้งแต่ความยาวคลื่น 280 – 350 นาโนเมตร ที่มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอนุภาคที่ไม่กลวงที่เคลือบหนึ่งชั้นและสองชั้น และจากค่า SPF และ UVA-PF ที่คำนวณได้จากค่าการดูดกลืนแสง UV ดังรูปที่ 4.20 จะเห็นว่าค่า SPF ของอนุภาคกลวงมีค่ามากที่สุด และค่า UVA-PF มีค่าสูงมากตามมาตรฐาน UK ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอนุภาคกลวง  $\text{h-TiO}_2@\text{ZnO}$  มีประสิทธิภาพในการป้องกันแสง UV ได้ดีทั้งในช่วง UVA และ UVB



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV จากเครื่อง UV-visible spectrophotometer ของอนุภาคกลวง h-TiO<sub>2</sub>@ZnO SiO<sub>2</sub>@ZnO SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO ที่ความเข้มข้น 0.055 mg/mL



รูปที่ 4.20 ค่า SPF และ UVA-PF ของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>@ZnO SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO และอนุภาคกลวง TiO<sub>2</sub>@ZnO ที่ความเข้มข้นของอนุภาค 0.055 mg/mL

#### 4.6 ผลการทดสอบการป้องกันแสง UV

จากการทดสอบการป้องกันแสง UV โดยดูจากการสลายตัวของ MB ที่มี TiO<sub>2</sub> ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงผสมอยู่ และวางแผ่นฟิล์ม PU ที่ไม่ผสมอนุภาค และผสมกับอนุภาค SiO<sub>2</sub>@ZnO SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>@ZnO@TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO และอนุภาคกลวง TiO<sub>2</sub>@ZnO เปรียบเทียบกับอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่เป็นผลึกแบบรูโหว่ที่ใช้ทางการค้า ที่ความเข้มข้น 1 wt% เท่ากัน และฉายแสง UVB 20 W พบว่าสารละลาย MB ที่ปิดด้วยแผ่นฟิล์ม PU และ PU ที่ผสมอนุภาค SiO<sub>2</sub>@ZnO มีการแยกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สลายตัว เมื่อดูจากค่าการดูดกลืนแสงของ MB ที่ความยาวคลื่น 665 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง จาก 0.4864 เป็น 0.4069 และ 0.3618 ตามลำดับ เนื่องจากไม่มีอนุภาคที่ป้องกันแสง UVB ได้ ส่วน MB ที่ปิดด้วยฟิล์ม PU ที่ผสมอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$   $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$   $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$  และอนุภาคกลวง  $h-TiO_2@ZnO$  เมื่อเวลาผ่านไปมีค่าการดูดกลืนแสง 0.4572 0.4538 0.4515 และ 0.4384 ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.21 แสดงว่า MB มีการสลายตัวน้อยกว่าที่ปิดด้วยฟิล์ม PU ที่ไม่ผสมอนุภาคและ  $\text{PU/SiO}_2@ZnO$  แสดงว่า PU ที่ผสมอนุภาคที่มี  $TiO_2$  สามารถป้องกันแสง UVB ได้ทั้งหมดเนื่องจากอนุภาค  $TiO_2$  มีการสะท้อนแสงในช่วง UVB และเมื่อเปรียบเทียบกับ PU ที่ผสมอนุภาค  $TiO_2$  ที่ใช้ทางการค้าโดยมีค่าการดูดกลืนแสงอยู่ที่ 0.4589 พบว่ามีค่าแตกต่างจากอนุภาคที่มี  $SiO_2$  เป็นแกนกลางที่สังเคราะห์ขึ้นในการทดลองนี้ อย่างไรก็ตามมีนัยสำคัญ แสดงว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการป้องกันแสง UV ได้เทียบเท่ากับอนุภาค  $TiO_2$  ทางการค้า และยังสามารถลดปริมาณ  $TiO_2$  ได้ โดยการใช้อนุภาค  $SiO_2$  เป็นแกนกลาง และฟิล์มที่ได้ยังมีความโปร่งใสมากกว่าอนุภาค  $TiO_2$  ทางการค้า ทำให้สามารถผสมในวัสดุต่างๆ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อความโปร่งใสของวัสดุ และในส่วนของอนุภาคกลวง  $TiO_2@ZnO$  มีประสิทธิภาพในการป้องกันแสง UV ได้ดี ช่วยชะลอการสลายตัวของ MB ได้ และยังมีค่าความโปร่งใสมากที่สุด ดังรูปที่ 1 ในภาคผนวก



รูปที่ 4.21 การสลายตัวของ MB เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ที่ปิดภาชนะด้วยฟิล์ม PU ผสมอนุภาคต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  เคลือบด้วยอนุภาค  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  ทั้งการเคลือบชั้นเดียว ( $\text{SiO}_2@ZnO$ ,  $\text{SiO}_2@TiO_2$  NPs) และการเคลือบ 2 ชั้น ( $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$ ,  $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$ ) ด้วยการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธี โซล-เจล ซึ่งเลือกใช้ขนาด 93 นาโนเมตร เพื่อไม่ให้ขนาดหลังจากเคลือบเกิน 200 นาโนเมตร เพื่อไม่ให้อนุภาคมีความสะท้อนแสงมากเกินไป มาเคลือบด้วย  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  พบว่าอนุภาค  $\text{SiO}_2@ZnO$  มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร หรือในช่วง UVA และอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 280 – 300 นาโนเมตร หรือในช่วง UVB โดยทั้งการเคลือบ  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  การดูดกลืนแสง UV จะเพิ่มขึ้นตามความหนาของชั้นเคลือบที่มากขึ้น จากผลการดูดกลืนแสง UV ที่ต่างกันจึงนำอนุภาคมาเคลือบอีกชั้นหนึ่งเป็น  $\text{SiO}_2@ZnO@TiO_2$  และ  $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$  เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันแสง UV ให้ครอบคลุมทั้ง UVA และ UVB ซึ่งจากผลการเคลือบ 2 ชั้น พบว่าอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2@ZnO$  มีค่าการดูดกลืนแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 280 – 350 นาโนเมตร ซึ่งครอบคลุมทั้ง UVA และ UVB จึงนำมาทำเป็นอนุภาคคอลลอยด์  $h\text{-TiO}_2@ZnO$  เพื่อเพิ่มการสะท้อนแสง UV ในอนุภาค พบว่าค่าการดูดกลืนเพิ่มมากขึ้นจากอนุภาคที่มีอนุภาค  $\text{SiO}_2$  เป็นแกนกลาง และยังคงดูดกลืนแสงได้ครอบคลุมทั้งในช่วง UVA และ UVB และผสมอนุภาคลงในฟิล์ม PU 1 wt% สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันแสง UV ได้ทั้งอนุภาคแบบคอลลอยด์และไมกอลลอยด์ของ  $\text{TiO}_2@ZnO$  ที่ดูจากการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูจากค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลง พบว่าเมทิลีนบลูที่ปิดด้วยฟิล์ม PU ที่ผสมด้วยอนุภาคทั้งสองไม่ได้มีค่าที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และสำหรับอนุภาคคอลลอยด์ยังมีความทึบแสงที่น้อยกว่าอนุภาคที่มี  $\text{SiO}_2$  และอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทางการค้า จึงเหมาะแก่การนำไปผสมกับฟิล์ม ครีมกันแดด เพื่อป้องกันรังสี UV โดยที่ยังรักษาสีและความโปร่งใสของวัสดุไว้ได้ และยังคงลดปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ลงผ่านการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอนุภาคเป็นแบบอนุภาคคอลลอยด์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการสังเคราะห์หอนุภาคต่างๆ ควรใช้ขวดทดลองที่สะอาดและล้างให้สะอาดหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของอนุภาค ซึ่งส่งผลต่อผลการทดลอง ทั้งค่าการดูดกลืนแสงที่อาจคลาดเคลื่อน หรือการดูภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน
2. เมื่อสังเคราะห์หอนุภาคได้เรียบร้อยแล้วควรทำให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีที่สุดก่อนนำไปทำขั้นตอนต่อไป เพราะจะทำให้ค่าที่ได้ไม่เป็นไปตามผลที่ต้องการหรือได้ผลผิดพลาดจากที่ควรจะเป็น
3. ในการทดลองควรใส่สารต่างๆ ให้มีความแม่นยำมากที่สุด เนื่องจากเป็นการทำระดับนาโนเมตร ความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยอาจส่งผลมากกับผลการทดลอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Melanie D. Palm & Marianne N. O'Donghue, "Update on photoprotection", *Dermatologic Therapy*, Vol. 20, 2007, 360–376.
- [2] Orielia Pria Egambaram, Sreejarani Kesavan Pillai and Suprakas Sinha Ray, "Materials science challenges in skin UV protection: A review", *Photochemistry and Photobiology*, 2020, 96: 779–797
- [3] Nick Serpone, Daniele Dondi, Angelo Albini, "Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products", *Inorganica Chimica Acta* 360, 2007 794–802, doi:10.1016/j.ica.2005.12.057.
- [4] Samantha L. Schneider, Henry W. Lim, "A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide", *Photodermatol Photoimmunol Photomed*. 2019;35:442–446. DOI: 10.1111/phpp.12439.
- [5] Threes G Smijs & Stanislav Pavel, "Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness", *Nano, Science and Applied* 2011:4 95–112, <https://doi.org/10.2147/NSA.S19419>.
- [6] Ghulam Asghar, Xue Dong, Sudong Chae, Shahid Saqlain, Seungbae Oh, Kyung Hwan Choi, Jiho Jeon, Chaeheon Woo, Tae Yeong Kim, Jungyoon Ahn, Hyung-Suk Oh, Jae-Hyuk Park, Hak Ki Yu, and Jae-Young Choi, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticle-embedded SiO<sub>2</sub> microspheres for UV protection applications", *Crystal Growth Design* 2023, 23, 256–262. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00983>.
- [7] Yang Wang, Jing Su, Ting Li, Piming Ma, Huiyu Bai, Yi Xie, Mingqing Chen, and Weifu Dong, "A novel UV-shielding and transparent polymer film: When bioinspired dopamine–melanin hollow nanoparticles join polymer", *ACS Applied Materials Interfaces* 2017, 9, 36281–36289. DOI: 10.1021/acsami.7b08763.
- [8] Qing Ma, Yufeng Zhang, Yini Huangfu, Shangdong Gao, Canhao Zhou, Hui Rong, Liandong Deng, Anjie Dong, and Jianhua Zhang, "Solid SiO<sub>2</sub>-sealed mesoporous silica for synergistically combined use of inorganic and organic filters to achieve safe and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- effective skin protection from all-band UV radiation”, *ACS Applied Materials Interfaces* 2023, 15, 12209–12220, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c21990>.
- [9] Gyu Sik Kim, Joseph A. Nathanael, Yu Jin Kim, and Tae Hwan Oh, “Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated ZnO nanoparticles and their effect on the UV absorption of a Poly(vinyl alcohol) composite film”, *Fibers and Polymers* 2018, Vol.19, No.8, 1747-1752, DOI 10.1007/s12221-018-8328-3.
- [10] Yan Bao, Ruyue Guo, and Jianzhong Ma, “Hierarchical flower-like hollow SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> spheres with enhanced thermal insulation and ultraviolet resistance performances for building coating”, *ACS Applied Materials Interfaces* 2020, 12, 24250–24261, <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c03125>.
- [11] A. Spoiala, M. G. Albu, A. Ficai, E. Andronescu, G. Voicu, C. Ungureanu, “The SiO<sub>2</sub>/ZnO composite materials for cosmetic creams”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* Vol. 9, No. 4, October - December 2014, p. 1729 – 1737.
- [12] Panhua Li, Wanchun Guo, Dr., Zhang Lu, Jifeng Tian, Xueai Li, Haiyan Wang, “UV-responsive single-microcapsule self-healing material with enhanced UV-shielding SiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid shell for potential application in space coatings”, *Progress in Organic Coatings* 151, 2021 106046, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106046>.
- [13] Tomoyuki Hirano, Shogo Kaseda, Kiet Le Anh Cao, Ferry Iskandar, Eishi Tanabe, and Takashi Ogi, “Multiple ZnO Core nanoparticles embedded in TiO<sub>2</sub> nanoparticles as agents for acid resistance and UV Protection”, *ACS Applied Nano Materials* 2022, 5, 15449–15456, <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03489>.
- [14] I-Lun Hsiao and Yuh-Jeen Huang, “Titanium oxide shell coatings decrease the cytotoxicity of ZnO nanoparticles”, *Chemical Research in Toxicology* 2011, 24, 303–313, <https://doi.org/10.1021/tx1001892>.
- [15] Tae Gyun Kim, Gye Seok An, Jin Soon Han, Jae Uk Hur, Bong Geun Park, and Sung-Churl Choi, “Synthesis of size controlled spherical silica nanoparticles via Sol-Gel process within hydrophilic solvent”, *Journal of the Korean Ceramic Society* Vol. 54, No. 1, pp. 49~54, 2017, <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.1.10>.

- [16] B. Manikandan, Tamio Endo, Satoru Kaneko, K. R. Murali, Rita John, “Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2018) 29:9474–9485, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8981-8>.
- [17] Naphat Thiwakornkitkul and Teeraporn Suteewong, “Effect of morphology of titanium dioxide nanoparticles on photocatalytic activity”, *Materials Science and Engineering* 639 (2019) 012021, doi:10.1088/1757-899X/639/1/012021
- [18] Baojie Zhang, Zongwei Tong, Yifan Pang, Hui Xu, Xiaolei Li, Huiming Ji, “Design and electrospun closed cell structured SiO<sub>2</sub> nanocomposite fiber by hollow SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> spheres for thermal insulation”, *Composites Science and Technology* 218, 2022 109152, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109152>.
- [19] Albert Grau-Carbonell, Sina Sadighikia, Tom A. J. Welling, Relinde J. A. van Dijk-Moes, Ramakrishna Kotni, Maarten Bransen, Alfons van Blaaderen, and Marijn A. van Huis, “In Situ study of the wet chemical etching of SiO<sub>2</sub> and nanoparticle@SiO<sub>2</sub> core-shell nanospheres”, *ACS Applied Nano Materials* 2021, 4, 1136–1148, <https://dx.doi.org/10.1021/acsnm.0c02771>.
- [20] Werner Stober, Arthur Fink, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Department of Radiation Biology and Biophysics, Medical School, University of Rochester, New York 14620, August 3, 1967*
- [21] Ismail A.M. Ibrahim, A.A.F. Zikry, Mohamed A. Sharaf, Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica, *Egypt, Journal of American Science*, 2010;6(11)
- [22] R. Devi Chandra and K. G. Gopchandran, “Simple, low-temperature route to synthesize ZnO nanoparticles and their optical neuromorphic characteristics,” *ACS Applied Electron Materials*, vol. 3, no. 9, pp. 3846–3854, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsaelm.1c00471.
- [23] Luísa Fialho, Augusto Costa-Barbosa, Paula Sampaio, and Sandra Carvalho, Effects of Zn–ZnO core-shell nanoparticles on antimicrobial mechanisms and immune cell activation, *ACS Applied Nano Materials* 2023, 6, 17149–17160, <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c03241>.

- [24] B.L. DIFFEY, A method for broad spectrum classification of sunscreens, *International Journal of Cosmetic Science* 16, 47-52, 1994
- [25] Son, S., Hwang, S. H., Kim, C., Yun, J. Y., Jang, J. 2013. Designed synthesis of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 11, 4815–4820.
- [26] O. P. Egambaram, S. Kesavan Pillai, and S. S. Ray, “Materials science challenges in skin UV protection: A review,” *Photochem Photobiol*, vol. 96, Jul. 01, 2020, no. 4. Blackwell Publishing Inc., pp. 779– 797 doi: 10.1111/php.13208.
- [27] Intae Son and Jun Hyup Lee, Highly Transparent and Wide Viewing Optical Films Using Embedded Hierarchical Double-Shell Layered Nanoparticles with Gradient Refractive Index Surface, *ACS Applied Materials Interfaces* 2020, 12, 30862–30870, <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c08730>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก

ตารางที่ 1 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค SiO<sub>2</sub>

Sample	EtOH (ml)	conc. (M)	NH <sub>4</sub> OH(ml)	conc. (M)	TEOS (ml)	conc. (M)
1	38.15	16.664448	2.32	1.419708581	0.57	0.06266767
2	38.15	16.237155	3	1.788757497	0.97	0.10391049
3	38.15	16.795407	2	1.233504678	0.57	0.06316015
4	38.15	15.860597	4	2.329699003	0.97	0.1015007

ตารางที่ 2 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ SiO<sub>2</sub>@ZnO

Sample	SiO <sub>2</sub> (ml)	SiO <sub>2</sub> (mg)	Zn(AC) <sub>2</sub> (ml)	conc. (M)	NaOH 0.25 M (ml)	conc. (M)	Zn(Ac) <sub>2</sub> (g)
1	2.04	24.956	12	0.015071879	7	0.03963221	0.1043478
2	2.04	24.956	25	0.025046739	7	0.03161356	0.2173913
3	2.04	24.956	47	0.037966035	10	0.0254894	0.4086957

ตารางที่ 3 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

Sample	SiO <sub>2</sub> (ml)	SiO <sub>2</sub> (mg)	TBT (ml)	conc. (M)	EtOH (ml)	conc. (M)	DI water
1	2	24.466667	0.25	0.049803575	2.25	2.73460276	0.06
2	2	24.466667	0.125	0.024901787	2.25	2.73460276	0.06
3	2	24.466667	0.375	0.074705362	2.25	2.73460276	0.06

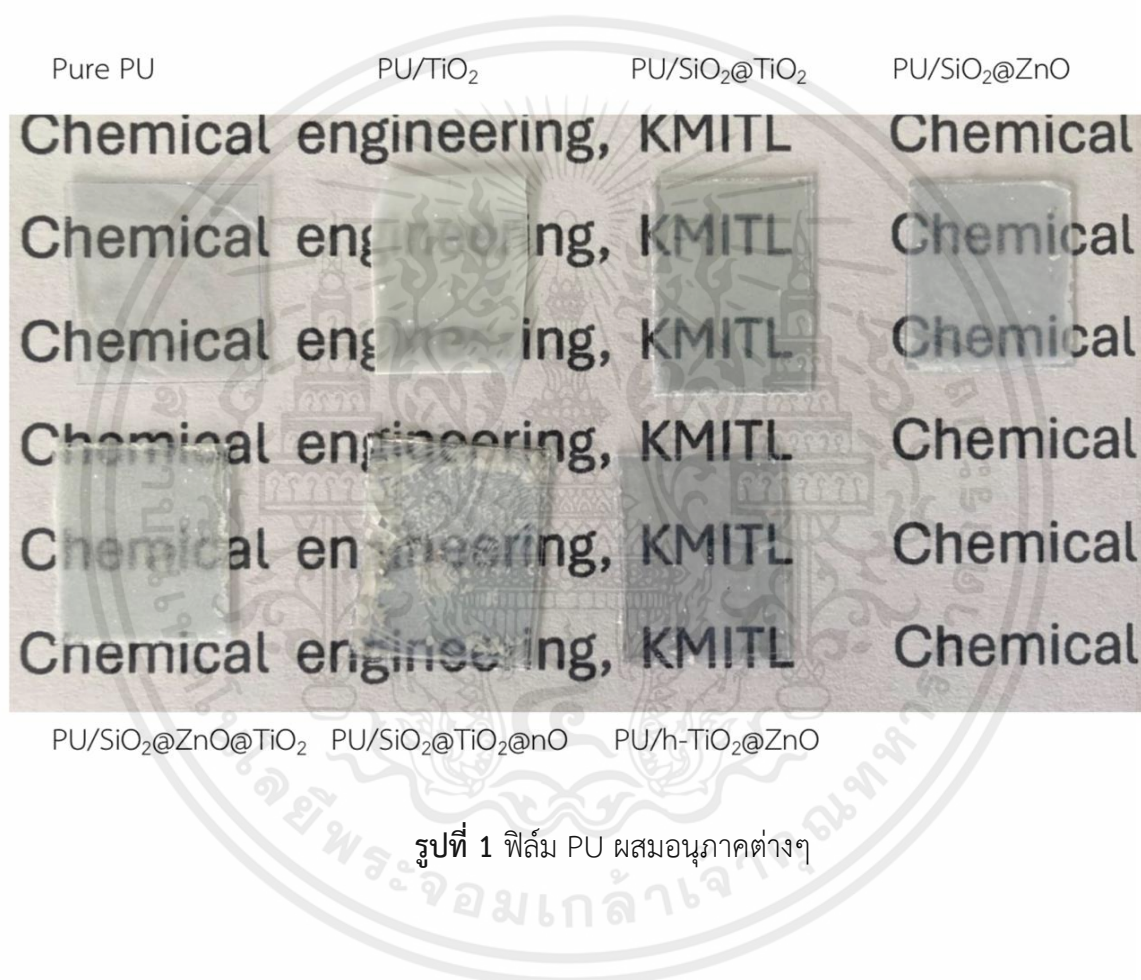
ตารางที่ 4 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ SiO<sub>2</sub>@ZnO@TiO<sub>2</sub>

Sample	SiO <sub>2</sub> (ml)	SiO <sub>2</sub> (mg)	TBT (ml)	conc. (M)	EtOH (ml)	conc. (M)	DI water
1	1.35	24.615	0.5	0.099607149	2.25	2.73460276	0.06
2	1.35	24.615	0.375	0.074705362	2.25	2.73460276	0.06
3	1.35	24.615	0.25	0.049803575	2.25	2.73460276	0.06

ตารางที่ 5 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@ZnO

Sample	SiO <sub>2</sub> (ml)	SiO <sub>2</sub> (mg)	Zn(AC) <sub>2</sub> (ml)	conc. (M)	NaOH 0.25 M (ml)	conc. (M)	Zn(Ac) <sub>2</sub> (g)
1	1	24.956	10	0.013899622	7	0.04385965	0.0869565
2	1	24.956	20	0.023650103	7	0.03731343	0.173913
3	1	24.956	45	0.03875275	10	0.02717391	0.3913043

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้