

การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบกลวงเพื่อเป็น  
ตัวกรองรังสียูวี

DEVELOPMENT OF HOLLOW TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES  
AS UV FILTER



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2566

KMITL-2024-EN-M-227-250

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEVELOPMENT OF HOLLOW TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES  
AS UV FILTER



NICHAPAT PUKVEERA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
SCHOOL OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2023  
KMITL-2024-EN-M-227-250

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2023**

**SCHOOL OF ENGINEERING**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบกลวงเพื่อเป็นตัวกรองรังสียูวี
นักศึกษา	นางสาวณิชาภัทร พุกวีระ
รหัสประจำตัว	64601053
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2566
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ดวงพร พลพานิช

### บทคัดย่อ

การได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในปริมาณมากอาจก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตและวัสดุพอลิเมอร์ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$  NPs) ที่เป็นผลึกนิยมใช้เป็นตัวกรองรังสี UV เนื่องจากมีค่าดัชนีการหักเหแสงสูง อย่างไรก็ตามสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถสร้างอนุมูลอิสระของอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไวที่สามารถเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศทางทะเล ในงานวิจัยนี้มุ่งหวังที่จะพัฒนาสมบัติการป้องกันรังสี UV ของ  $\text{TiO}_2$  NPs เพื่อลดปริมาณการใช้โดยการออกแบบโครงสร้างให้มีรูกลวงอยู่ภายในเนื่องจากความแตกต่างของดัชนีการหักเหของแสงระหว่างวัสดุที่เป็นเปลือกและแกนที่เป็นอากาศช่วยให้เกิดการสะท้อนแสงได้หลายครั้งส่งผลให้สมบัติการป้องกันรังสี UV ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวง (h- $\text{TiO}_2$  NPs) ที่มีความหนาชั้นเปลือกแตกต่างกันโดย ชั้นแรกเคลือบอนุภาคนาโนซิลิกาทรงกลมทึบ (d- $\text{SiO}_2$  NPs) ด้วย  $\text{TiO}_2$  โดยวิธีโซล-เจลใต้นุภาค โครงสร้างแบบแกน-เปลือก ( $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  NPs) จากนั้นกำจัดแกน  $\text{SiO}_2$  ด้วยสารละลายอัลคาไลน์ ศึกษาผลของโครงสร้างและความหนาชั้นเปลือกต่อสมบัติทางแสงของ อนุภาค h- $\text{TiO}_2$  เทียบกับอนุภาค d- $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  NPs โดยการคำนวณผลึกทูล์ (c- $\text{TiO}_2$  NPs) ทั้งในสถานะของเหลวและผสมในแผ่นฟิล์ม ผลการศึกษาพบว่าสารละลายและฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค h- $\text{TiO}_2$  เป็นตัวกรองรังสี UV ที่มีสมบัติป้องกันรังสี UV ได้ดีที่สุดโดยไม่ก่อให้เกิดความทึบแสง นอกจากนี้เมื่อความหนาชั้นเปลือกเพิ่มมากขึ้นจาก 24 ไปถึง 55 nm ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงขึ้นและจากนั้นลดลงที่ความหนาชั้นเปลือก 57 nm โดยอนุภาค  $\text{TiO}_2$  อิสระที่เกิดขึ้นสามารถส่งผลต่อสมบัติทางแสงได้ ในงานวิจัยนี้อนุภาค h- $\text{TiO}_2$  ที่มีความหนาเปลือก 55 nm มีการส่องผ่านรังสี UV ต่ำที่สุดและมีประสิทธิภาพในการป้องกันการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด

<b>Thesis</b>	Development of Hollow Titanium Dioxide Nanoparticles as UV Filter
<b>Student</b>	Miss Nichapat Pukveera
<b>Student ID.</b>	64601053
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2023
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Teeraporn Suteewong
<b>Thesis Co-Advisor</b>	Dr. Duangporn Polpanich

## ABSTRACT

Excessive ultraviolet (UV) radiation exposure has harmful effects on humans and polymeric materials. Crystalline titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$  NPs) are commonly used as inorganic UV filters because of their high refractive index. Due to its photocatalytic properties, it can generate reactive oxygen species which can be harmful to organisms in marine ecosystems. Improving the UV protection properties of  $\text{TiO}_2$  NPs to reduce the amount of  $\text{TiO}_2$  NPs can be accomplished by designing the structure. Hollow structure allows for multiple reflections due to the differences between refractive index of  $\text{TiO}_2$  shell and air void, which leads to better UV protection properties. In this work, we aim to synthesize amorphous hollow  $\text{TiO}_2$  NPs (h- $\text{TiO}_2$  NPs) with different shell thicknesses.  $\text{TiO}_2$ -coated silica ( $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  NPs) were synthesized by a modified sol-gel method using dense  $\text{SiO}_2$  (d- $\text{SiO}_2$  NPs) as core.  $\text{SiO}_2$  core was then etched with an alkaline solution. The effects of hollow structure and shell thickness of h- $\text{TiO}_2$  NPs were studied in both liquid and films to compare with d- $\text{TiO}_2$  NPs and commercial rutile  $\text{TiO}_2$  (c- $\text{TiO}_2$  NPs). The solution and nanocomposite films containing h- $\text{TiO}_2$  NPs as UV filter showed the best UV protection properties without causing opacity. As shell thickness of h- $\text{TiO}_2$  NPs increased, the UV protection increased, and then slightly decreased. In this work, h- $\text{TiO}_2$  NPs with shell thickness of 55 nm provided the lowest UV transmission and therefore had the best protection performance for dye solutions under the presence of a photocatalyst.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ได้จัดโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทยขึ้นและได้รับทุนการศึกษาสนับสนุนจากโครงการนี้ตามสัญญารับทุนสนับสนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาเลขที่ SCA-CO-2564-14602-TH

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาทั้ง 2 ท่าน รศ.ดร.ธีรพร สุธีวงศ์ และดร.ดวงพร พลพานิชที่ให้โอกาสดีในการทำวิจัยภายใต้โครงการทุนนี้ ให้การช่วยเหลือและคำปรึกษา ให้การสนับสนุนเครื่องมือตรวจวิเคราะห์มากมายตลอดการทำวิจัย อีกทั้งขอขอบคุณพี่ศร วงศ์งามที่ช่วยเหลือในส่วนของ การตรวจวิเคราะห์และให้คำแนะนำในการทำวิจัย

ขอขอบคุณบิดาและมารดา ที่ให้การสนับสนุนในทุกๆการตัดสินใจ ให้ความช่วยเหลือในทุกปัญหาที่ต้องประสบ และให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาในการศึกษาและการทำวิจัย สุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณเพื่อนๆพี่น้องๆในห้องปฏิบัติการนี้ที่สนับสนุน ช่วยเหลือทุกๆส่วนของการทำวิจัยและเป็นกำลังใจที่ดีตลอดมา

ณิชาภัทร พุกวีระ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 แสงแดด (Sunlight) และอันตรายจากรังสี UV.....	3
2.2 ตัวกรองรังสี UV (UV filter).....	4
2.2.1 ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ (Organic UV filter).....	4
2.2.2 ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ (Inorganic UV filter).....	6
2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO <sub>2</sub> ).....	7
2.4 การประเมินประสิทธิภาพสารป้องกันรังสี UV ของสารกันแดดและวัสดุ.....	10
2.4.1 ค่า Sun Protection Factor (SPF).....	10
2.4.2 ค่าการป้องกันรังสี UVA (UVA protection factor; UVA-PF).....	12
2.4.3 ค่าการป้องกันรังสีช่วงกว้างครอบคลุม UVA และ UVB (Broad spectrum).....	12
2.4.4 ค่า UV protection factor (UPF).....	13
2.4.5 ค่าเปอร์เซ็นต์การป้องกันรังสี UVA และ UVB (%UVA/UVB blocking).....	14
2.4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (%T <sub>UVA</sub> และ %T <sub>UVB</sub> ).....	14
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	18
3.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์.....	18

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติ.....	19
3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาค d-SiO <sub>2</sub> .....	19
3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	20
3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาค h-TiO <sub>2</sub> .....	20
3.2.4 การสังเคราะห์อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> .....	20
3.3 การเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มที่เตรียมได้.....	21
3.3.1 การเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิต.....	21
3.3.2 การทดสอบและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต.....	21
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคและฟิล์มที่เตรียมได้.....	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	23
4.1 โครงสร้างพื้นฐานของอนุภาค d-SiO <sub>2</sub> อนุภาค c-TiO <sub>2</sub> อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> .....	23
4.2 องค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของอนุภาค d-SiO <sub>2</sub> อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> .....	29
4.3 ผลของโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคต่อสมบัติทางแสง.....	31
4.4 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> ต่อสมบัติทางแสง.....	35
4.5 ประสิทธิภาพในการป้องกันแสงแดดของฟิล์มนาโนคอมโพสิต PVA/h-TiO <sub>2</sub> .....	38
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	40
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	40
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	40
เอกสารอ้างอิง.....	41
ภาคผนวก ก สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์.....	50
ก.1 สารเคมี.....	51
ก.2 รายละเอียดของวัสดุและอุปกรณ์.....	52
ก.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	52

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ข วิธีการคำนวณ .....	53
ข.1 การคำนวณความเข้มข้นของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยน้ำหนักในสารละลาย .....	54
ข.2 การคำนวณความเข้มข้นของอนุภาคโดยน้ำหนักต่อปริมาตรในสารละลายฟิล์ม .....	54
ข.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของแข็งในฟิล์ม (%Solid Volume).....	54
ข.4 การคำนวณความหนาฟิล์มขณะแห้ง (Dry film thickness) .....	54
ข.5 อัตราส่วนรูกลวง (Void fraction).....	55
ข.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ (Molar extinction coefficient).....	55
ข.7 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (%T <sub>UVA</sub> และ %T <sub>UVB</sub> ).....	55
ข.8 การคำนวณประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV (Shielding; %S).....	56
ข.9 การคำนวณการสลายตัวของสารละลายเม็ดสีเมทิลีนบลู (Degradation; %D).....	56
ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดลอง.....	57
ค.1 การสังเคราะห์อนุภาค d-SiO <sub>2</sub> .....	58
ค.2 การสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	58
ค.3 การสังเคราะห์อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> .....	59
ค.4 ขนาดและรายละเอียดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO <sub>2</sub> .....	59
ค.5 อัตราส่วนรูกลวง (Void fraction) และปริมาณ Si (Si content).....	60
ค.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ของ TiO <sub>2</sub> NPs ที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO <sub>2</sub> .....	60
ค.7 ผลของความหนาชั้นเปลือกต่อค่า Structural factor.....	61
ค.8 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต.....	61
ค.9 ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตและการสลายตัวของสารละลาย MB.....	62
ประวัติผู้เขียน .....	63

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ประเภทของตัวกรองรังสี UV อินทรีย์จำแนกตามโครงสร้าง .....	5
2.2 ค่าคงที่ $EE \times I$ ที่ใช้ในการคำนวณ $SPF_{Mansur}$ .....	12
2.3 ค่าการบ่งบอกประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA .....	13
2.4 ตารางเปรียบเทียบค่า UPF กับความสามารถในการป้องกันรังสี UV .....	14
ก.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย .....	51
ก.2 รายละเอียดของเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	52
ค.1 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค d-SiO <sub>2</sub> .....	58
ค.2 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	58
ค.3 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> .....	59
ค.4 ขนาดและรายละเอียดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO <sub>2</sub> .....	59
ค.5 ขนาด ความหนาชั้นเปลือก อัตราส่วนรูกลวงและปริมาณ Si ของอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> ที่ถูกกำจัดแกนด้วยเวลาต่างๆ .....	60
ค.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ของ TiO <sub>2</sub> NPs ที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO <sub>2</sub> .....	60
ค.7 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> ต่อค่า Structural factor .....	61
ค.8 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต .....	61
ค.9 ค่าประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV (%S) ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตแต่ละชนิดที่ใช้ป้องกันการสลายตัวของสารละลาย MB .....	62
ค.10 ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB (%D) ที่ได้รับการป้องกันจากฟิล์มชนิดต่างๆ .....	62

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบสเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์ สัญลักษณ์ X สีแดงหมายความว่าถูกชั้นโอโซนปิดกั้น (NIR คือรังสีอินฟราเรดย่านใกล้และ FIR คือรังสีอินฟราเรดย่านไกล) .....	4
2.2 กลไกการป้องกันรังสี UV ของ (A) ตัวกรองรังสี UV ชนิดอินทรีย์และ (B) ตัวกรองรังสี UV ชนิดอนินทรีย์ .....	5
2.3 โครงสร้างผลึกของ $\text{TiO}_2$ .....	8
2.4 (A) สเปกตรัมการส่องผ่านในช่วง UV-Vis ของฟิล์ม P(MMA/BA/MAA) เปล่า และฟิล์ม $\text{TiO}_2$ /P(MMA/BA/MAA) (B) ภาพถ่ายฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ขึ้นรูปบนกระจกโดยมีอนุภาค $\text{TiO}_2$ ผสมอยู่ (a) 0%wt และ (b) 1.5%wt $\text{TiO}_2$ .....	9
2.5 ภาพ SEM แสดงปฏิกิริยาของอนุภาค $\text{TiO}_2$ ที่เกิดการรวมตัวกับเซลล์แพลงก์ตอนพืช <i>Dunaliella tertiolecta</i> (ลูกศรขาว) .....	10
2.6 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค $\text{TiO}_2$ กลางต่อ (A) การสะท้อนแสงและ (B) การส่องผ่านรังสี UV ของฟิล์ม $\text{PA/TiO}_2$ (C) ภาพประกอบกลไกการป้องกันความร้อนของฟิล์ม $\text{PA/TiO}_2$ .....	16
2.7 (A) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในช่วง UV-Vis ของฟิล์ม P25 และ P25-HSs ก่อนการบรรจุสีย้อม (B) ภาพประกอบการกระเจิงแสงของ DSSC .....	17
4.1 ภาพ TEM ของอนุภาค d- $\text{SiO}_2$ (A) และอนุภาค $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนน้ำหนัก $\text{SiO}_2$ /TBT เท่ากับ (B) 1:3 (C) 1:5 (D) 1:7 (E) 1:9 และ (F) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของอัตราส่วนน้ำหนัก $\text{SiO}_2$ /TBT ต่อขนาดอนุภาคและความหนาชั้นเปลือก .....	24
4.2 (A) ภาพ TEM ของอนุภาค d- $\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้และ (B) อนุภาค c- $\text{TiO}_2$ (TIONA <sup>®</sup> 595) .....	25
4.3 (1) ภาพ TEM และ STEM elemental mapping ของ (2) ธาตุ Ti และ (3) ธาตุ Si ของ (A) อนุภาค $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน $\text{SiO}_2$ /TBT เท่ากับ 1:7 และอนุภาค h- $\text{TiO}_2$ ที่กำจัดแกนที่เวลา (B) 30 นาที (C) 2 ชั่วโมง (D) 4 ชั่วโมงและ (E) 6 ชั่วโมงตามลำดับ .....	27
4.4 อัตราส่วนรูกลวงและปริมาณ Si ของ อนุภาค h- $\text{TiO}_2$ ที่เตรียมได้จากเวลากำจัดแกนต่างๆ .....	28
4.5 ภาพ TEM ของอนุภาค h- $\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน $\text{SiO}_2$ /TBT เท่ากับ (A) 1:3 (B) 1:5 (C) 1:7 (D) 1:9 และ (E) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของอัตราส่วนน้ำหนัก $\text{SiO}_2$ /TBT ต่อขนาดอนุภาคและความหนาเปลือกของอนุภาค h- $\text{TiO}_2$ .....	29

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 XRD pattern ของ (A) อนุภาค d-SiO <sub>2</sub> ที่ใช้เป็นแกนและ (B) อนุภาค d-TiO <sub>2</sub> (เส้นสีเขียว) อนุภาค h-TiO <sub>2</sub> (เส้นสีน้ำเงิน) อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> (เส้นสีแดง) ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับ TiO <sub>2</sub> ผลึกรูไทล์ (อ้างอิง) #01-072-1148 (เส้นสีดำ).....	30
4.7 (A) FT-IR spectra ของอนุภาค d-SiO <sub>2</sub> ที่ใช้เป็นแกน (เส้นสีเทา) อนุภาค SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> (เส้นสีแดง) อนุภาค h-TiO <sub>2</sub> (เส้นสีฟ้า) และ (B) ภาพขยายของ FT-IR spectra ที่ wavenumber 2000–400 cm <sup>-1</sup> .....	31
4.8 (A) ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 290 และ 320 nm ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับอนุภาค c-TiO <sub>2</sub> ในผลึกรูไทล์ (B) ค่าการส่องผ่านแสง (%T) และ (C) ภาพถ่ายจริงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v .....	33
4.9 กลไกการป้องกันแสงแดดของอนุภาคที่มีโครงสร้างกลมทึบ (ซ้าย) เปรียบเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวง (ขวา) .....	34
4.10 ภาพประกอบแสดงค่า Structural factor ของอนุภาคกลวง.....	35
4.11 (A) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค h-TiO <sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน SiO <sub>2</sub> /TBT เท่ากับ 1:3 1:5 1:7 และ 1:9 (B) เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (C) ภาพถ่ายจริงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v.....	37
4.12 (A) ค่าประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของฟิล์ม (%S) (B) ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB ที่ได้รับการป้องกันจากฟิล์มชนิดต่างๆ (%D).....	39
ก.1 ตู้ฉายรังสี UV (UV irradiation setup).....	52

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การลดลงของโอโซนในชั้นบรรยากาศที่มากขึ้นในปัจจุบันส่งผลให้ความเข้มข้นของรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือรังสียูวี (Ultraviolet; UV) ที่มายังผิวโลกเพิ่มสูงขึ้น การได้รับรังสี UV ที่มากเกินไปสามารถก่อให้เกิดผลเสียต่อวัสดุพอลิเมอร์ อาคารบ้านเรือน และสิ่งมีชีวิต ด้วยเหตุนี้ตัวกรองรังสี UV จึงเป็นสิ่งสำคัญต่อวัสดุ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) รูปแบบผลึกมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมหลายด้าน เช่น การใช้งานในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysis) มักใช้รูปผลึกอนาเทส (Anatase) เนื่องจากมีค่าแถบพลังงาน (Band gap) ที่กว้าง ( $\sim 3.2$  eV) [1] รูปผลึกรูไทล์ (Rutile) มีค่าดัชนีการหักเหแสง (Refractive index) สูง ( $n \sim 2.5-2.8$ ) [2] มีสมบัติในการดูดกลืน (Absorption) การสะท้อน (Reflection) การกระเจิง (Scattering) รังสี UV ได้ดีจึงใช้เป็นเม็ดสีหรือตัวกรองรังสี UV ในอุตสาหกรรมสารเคลือบ ยานยนต์ อาหาร บรรจุภัณฑ์ ตลอดจนเครื่องสำอาง [3] ในปี ค.ศ. 2022  $\text{TiO}_2$  ในตลาดโลกมีมูลค่าอยู่ที่ 18.82 พันล้านดอลลาร์สหรัฐและมีแนวโน้มจะเติบโตขึ้นด้วยอัตราการเติบโตปีแบบทบต้น 6.3% ในช่วงปี ค.ศ. 2023 ถึง 2030 เนื่องจากความต้องการที่สูงขึ้นในอุตสาหกรรมเม็ดสีและสารเคลือบ [4] อย่างไรก็ตามสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  NPs) เมื่อได้รับรังสี UV สามารถสร้างอนุมูลอิสระของอนุพันธ์ออกซิเจนที่ว่องไว (Reactive oxygen species; ROS) ซึ่งเป็นอันตรายต่อสารชีวโมเลกุลและปะการัง ด้วยเหตุนี้ในปัจจุบันความกังวลทางด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากปริมาณการใช้ที่สูงขึ้นและการสะสมของ  $\text{TiO}_2$  ในระบบนิเวศทางทะเลจึงเป็นปัญหาที่ถูกตระหนักมากขึ้น

สมบัติทางแสงของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายชนิด เช่น ขนาดอนุภาค การปรับแต่งพื้นผิว และโครงสร้างสัณฐาน การปรับปรุงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  จึงถูกพัฒนาเพื่อนำอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ไปใช้ในหลากหลายรูปแบบ [5] โครงสร้างกลวง (Hollow structure; h) เป็นโครงสร้างที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์และสมบัติที่น่าสนใจ เช่น มีพื้นที่ผิวมาก ความหนาแน่นต่ำ และมีการกระเจิงแสงสูง ด้วยเหตุนี้อนุภาคกลวงจึงถูกพัฒนาเพื่อใช้งานในหลายๆด้าน เช่น กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [6] เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cells; DSSCs) [7] การนำส่งยา [8] ฉนวนกันความร้อนตลอดจนสารป้องกันรังสี UV [9] งานวิจัยของ Thiwakornkitkul และ Suteewong พบว่าอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ให้ค่าการสะท้อนแสงสูงกว่าอนุภาคทรงกลมทึบอสัณฐาน ซึ่งอาจเกิดจากความแตกต่างของค่าดัชนีหักเหระหว่างอากาศและชั้นเปลือก  $\text{TiO}_2$  ซึ่งทำให้การกระเจิงและการสะท้อนแสงมี

ประสิทธิภาพสูงขึ้น [10] Bao และคณะสังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงอสังฐาน (THPs) ขนาดประมาณ 80 nm เพื่อนำไปใช้ในเทคนิคการปรับผิวเพื่อเพิ่มการกระเจิงแสงแบบรามาน (Surface-Enhanced Raman Scattering; SERS) ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่มี THPs มีพื้นที่ผิวและการสะท้อนแสงที่สูงกว่าซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติ SERS ของฟิล์ม [11] นอกจากนี้สมบัติที่น่าสนใจเหล่านี้ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  อสังฐานช่วยลดขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูง (High temperature calcination) อีกด้วย

ในงานวิจัยนี้อนุภาคนาโนซิลิกาทรงกลมทึบ ( $\text{d-SiO}_2$  NPs) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Stöber โดยใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้ถูกใช้เป็นแกน (Core) ในการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  NPs ที่มีโครงสร้างแบบแกน-เปลือกซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (Titanium butoxide; TBT) เป็นสารตั้งต้นไททานีเพื่อให้เกิดชั้นเปลือก  $\text{TiO}_2$  บนผิวอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  และเตรียมอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวง ( $\text{h-TiO}_2$  NPs) โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) กำจัดแกน  $\text{SiO}_2$  ผ่านกระบวนการกัด (Etching) ที่เวลาต่างๆ เพื่อเป็นการเปรียบเทียบผลของโครงสร้างสัณฐานต่อสมบัติทางแสง ผลของโครงสร้างสัณฐานและความหนาชั้นเปลือกต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของ อนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ถูกวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับอนุภาค  $\text{d-TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  NPs ทางการค้าที่มีผลึกรูไทล์ ( $\text{c-TiO}_2$  NPs) เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ในการประยุกต์ใช้งาน นำอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ที่เตรียมได้ไปผสมกับฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly vinyl alcohol; PVA) และนำมาใช้ในการป้องกันการสลายตัวของเม็ดสีในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและได้รับการฉายรังสี UV

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

เพื่อศึกษาและพัฒนาสมบัติทางแสงของ  $\text{TiO}_2$  NPs โดยการออกแบบโครงสร้างให้มีรูกลวงภายในโครงสร้างและปรับความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค

## 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. ศึกษาลักษณะและสมบัติของอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  อสังฐาน
2. ศึกษาสมบัติทางแสงและประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของอนุภาคที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

สามารถพัฒนาประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของ  $\text{TiO}_2$  NPs

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

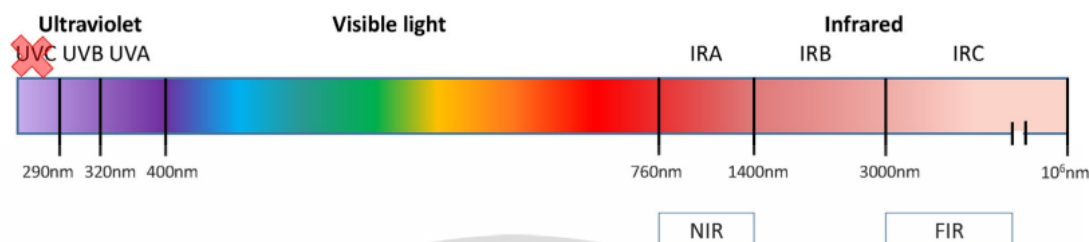
ส่วนนี้กล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์นี้ เพื่อสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับอันตรายของรังสี UV ที่สามารถส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและวัสดุ รวมไปถึงความสำคัญของตัวกรองรังสี UV และการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวกรองรังสี UV เพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับวัสดุพอลิเมอร์

### 2.1 แสงแดด (Sunlight) และอันตรายจากรังสี UV

แสงแดดหรือแสงอาทิตย์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) ที่ถูกปลดปล่อยจากดวงอาทิตย์ [12] ซึ่งประกอบด้วยรังสีหลายชนิดที่มีความยาวคลื่นต่างกัน ได้แก่ รังสี UV ช่วงความยาวคลื่น 200–400 nm แสงขาวหรือแสงที่มองเห็นได้ (Visible light; Vis) ช่วงความยาวคลื่น 400–700 nm และรังสีอินฟราเรด (Infrared; IR) ช่วงความยาวคลื่น 700 nm<sup>-1</sup> mm ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [13] รังสี UV สามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่ รังสียูวีซี (UVC) อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 100–290 nm รังสียูวีบี (UVB) อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 290–320 nm และรังสียูวีเอ (UVA) อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 320–400 nm โดยสามารถแบ่งเป็น UVA-I (340–400 nm) และ UVA-II (320–340 nm) รังสี UVC เป็นรังสีที่เดินทางมาไม่ถึงผิวโลกเนื่องจากถูกดูดซับบริเวณชั้นบรรยากาศของโลก ในขณะที่รังสี UVB ผ่านมาถึงผิวโลกประมาณ 5% และรังสี UVA เป็นรังสีที่มาถึงผิวโลกมากที่สุดถึง 95% ของรังสี UV ทั้งหมด [14] ด้วยเหตุนี้การลดลงของชั้นโอโซนส่งผลให้มีการส่องผ่านของรังสี UV เพิ่มสูงขึ้น

การได้รับรังสี UV มากเกินไปสามารถก่อให้เกิดผลเสียต่อวัสดุและสิ่งมีชีวิต รังสี UVB สามารถกระตุ้นให้เกิดผื่นหรือการอักเสบของผิวหนังซึ่งนำไปสู่ผิวไหม้แดด (Sunburn) รังสี UVA สามารถเข้าสู่ผิวหนังได้ลึกกว่ารังสี UVB สามารถกระตุ้นให้เกิดอนุมูลอิสระที่สามารถทำลายความยืดหยุ่นของเซลล์ซึ่งก่อให้เกิดริ้วรอย ผิวชราก่อนวัยอันควร สิ่งเหล่านี้หากได้รับในระยะเวลานานสามารถนำไปสู่มะเร็งผิวหนัง (Skin cancer) นอกจากผลเสียที่เกิดต่อสิ่งมีชีวิตแล้ว รังสี UV สามารถเป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (Photo-oxidation) และการย่อยสลายด้วยแสง (Photodegradation) ของพอลิเมอร์ ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนสีของพื้นผิว การสูญเสียความมันวาวของพื้นผิวและการเสื่อมสภาพของวัสดุ [15]

## Solar spectrum



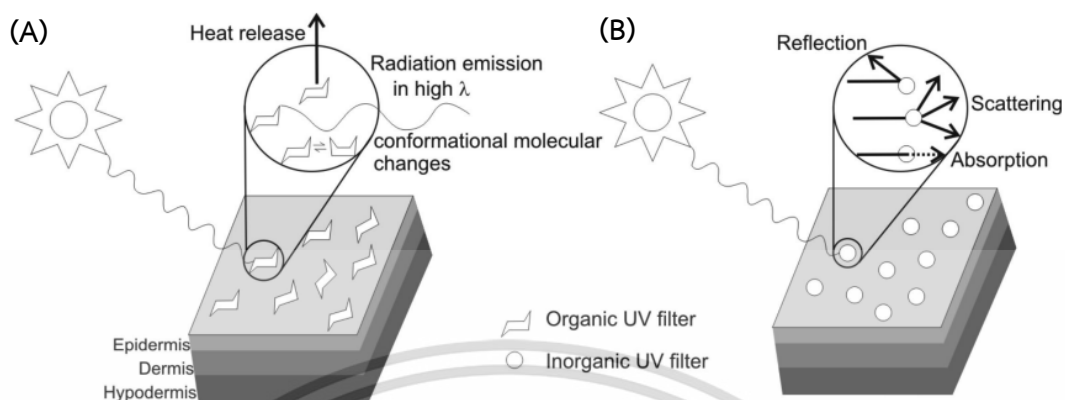
รูปที่ 2.1 องค์ประกอบสเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์ สัญลักษณ์ X สีแดงหมายความว่าถูกชั้นโอโซนปิดกั้น (NIR คือรังสีอินฟราเรดย่านใกล้และ FIR คือรังสีอินฟราเรดย่านไกล) [13]

## 2.2 ตัวกรองรังสี UV (UV filter)

ตัวกรองรังสี UV คือสารประกอบ สารผสม หรือวัสดุที่สามารถป้องกันหรือดูดกลืนรังสี UV ได้ มีการใช้งานในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นสารป้องกันแสงแดดในครีมกันแดด ใช้ในการเคลือบเลนส์กล้องเพื่อป้องกันความว่องไวต่อแสง UV ใช้ในการเคลือบหรือผสมกับพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มสมบัติในการป้องกันรังสี UV และลดการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันในพอลิเมอร์ซึ่งเป็นสาเหตุของการเปราะและความเหลืองในพอลิเมอร์ ตลอดจนเคลือบกระจกที่ใช้กับอาคารสิ่งปลูกสร้าง ตัวกรองรังสี UV สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลักดังนี้

### 2.2.1 ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ (Organic UV filter)

ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ คือสารอินทรีย์ที่มีสมบัติในการดูดกลืนรังสี UV [16] นิยมใช้เป็น ส่วนประกอบในครีมกันแดดแบบเคมี (Chemical sunscreen) มักมีองค์ประกอบของสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่คาร์บอนิล เมื่อตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ได้รับพลังงานโฟตอนจากรังสี UV จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล จากนั้นปล่อยรังสีที่มีความยาวคลื่นสูงกว่าและปล่อยพลังงานออกมาในรูปของความร้อนดังแสดงในรูปที่ 2.2A



รูปที่ 2.2 กลไกการป้องกันรังสี UV ของ (A) ตัวกรองรังสี UV ชนิดอินทรีย์และ (B) ตัวกรองรังสี UV ชนิดอนินทรีย์ [18]

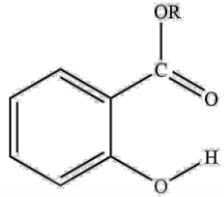
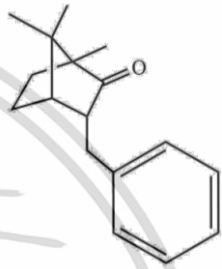
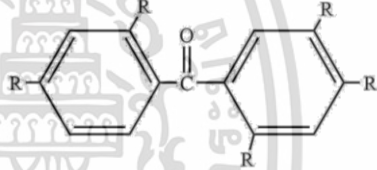
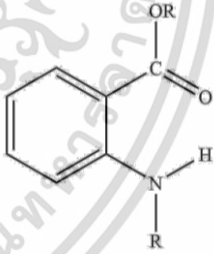
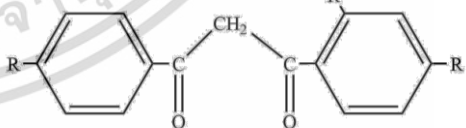
ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์สามารถจำแนกประเภทตามโครงสร้างออกได้เป็น 7 กลุ่ม ดังแสดงในตารางที่ 2.1 [17] ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์นิยมใช้แบบผสมกันและต้องอยู่ในระดับที่ผ่านการยอมรับจากองค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Food and Drug Administration; USFDA) เนื่องจากตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ไม่ค่อยมีความเสถียรทางแสงและอาจก่อให้เกิดการแพ้ได้ง่าย ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์บางชนิดจึงยังไม่ได้รับอนุญาตให้ใช้ในบางประเทศ [18]

ตารางที่ 2.1 ประเภทของตัวกรองรังสี UV อินทรีย์จำแนกตามโครงสร้าง

ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์	ตัวอย่างอนุพันธ์	โครงสร้าง
Cinnamates	- Cinoxate - Ethylhexyl Methoxycinnamate (Octinoxate; EHMC)	
para-Aminobenzoic acids (PABAs)	- Ethylhexyl Dimethyl PABA (Padimate O; EHDP) - PABA	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Salicylates	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ethylhexyl salicylate (Octisalate; EHS)</li> <li>- Homomenthyl salicylate (Homosalate; HMS)</li> </ul>	
Camphor derivatives	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 4-Methylbenzylidene camphor (Enzacamene; MBC)</li> <li>- Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (Ecamsule; TDSA)</li> </ul>	
Benzophenones	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Benzophenone-3 (Oxybenzone; BP3)</li> <li>- Benzophenone-4 (Sulizobenzene; BP4)</li> </ul>	
Anthranilate	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Methyl anthranilate (Meradimate; MA)</li> </ul>	
Dibenzoyl methane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Butyl methoxydibenzoylmethane (Avobenzene; BMBM)</li> </ul>	

### 2.2.2 ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ (Inorganic UV filter)

ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ คือสารประกอบอนินทรีย์ซึ่งทำหน้าที่กระเจิง สะท้อนและดูดกลืนรังสี UV [19] โดยกลไกการทำงานของตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ถูกแสดงดังรูปที่ 2.2B ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ที่เป็นที่นิยม ได้แก่  $\text{TiO}_2$  NPs และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งสามารถป้องกันได้ทั้งรังสี UVA และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสี UVB ตัวกรองรังสี UV แบบอนินทรีย์บางชนิด เช่น ไอเอิร์นออกไซด์ (Iron oxide;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) และ ซีเรียมออกไซด์ (Cerium Oxide;  $\text{CeO}_2$ ) สามารถใช้เป็นสารกันแดดได้แต่ก็มีการปกป้อง UV ที่ต่ำและมีสีที่จำเพาะเจาะจงกับการใช้งาน ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ก่อเกิดความระคายเคืองน้อยกว่าตัวกรองรังสี UV อินทรีย์เนื่องจากมีความเสถียรทางแสงสูงกว่า แต่ทำให้เกิดความหนาและความเหนียว ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์และอนินทรีย์มักถูกใช้ร่วมกันเพื่อส่งเสริมให้ค่า SPF สูงขึ้น [20] ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์เป็นที่นิยมในการใช้งานในสารกันแดด เนื่องจากความสามารถในการดูดกลืน การสะท้อน การกระเจิงรังสี UV และยังครอบคลุมช่วงสเปกตรัมของรังสี UV ในช่วงกว้าง ดังนั้นการใช้ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์สามารถช่วยลดปริมาณการใช้ตัวกรองรังสี UV อินทรีย์ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์แก่ผู้ใช้ที่มีอาการแพ้หรือระคายเคืองง่าย เมื่อใช้ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์ผสมกับตัวกรองรังสี UV อินทรีย์  $\text{TiO}_2$  จะให้ค่า SPF อยู่ในระดับที่น่าพึงพอใจและแสดงการดูดกลืนในวงกว้างทั้งรังสี UVA และรังสี UVB อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้ตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์เป็นสารกันแดดคือปัญหาในการกระจายตัวซึ่งต้องการการเคลือบด้วยสารอินทรีย์ นอกจากนี้การเคลือบยังถูกนำมาใช้เพื่อลดปฏิกิริยาทางแสงของตัวกรองรังสี UV อนินทรีย์และปกป้องความเสี่ยงที่อาจเกิดจากการก่อตัวของอนุมูลอิสระผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อตัวกรองรังสี UV สัมผัสกับรังสี UV

### 2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; $\text{TiO}_2$ )

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนียคือโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มีความเสถียรทางเคมีและไม่เป็นพิษ [21] มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงซึ่งสามารถเกิดการกระเจิงแสงและดูดซับรังสี UV ได้ดี  $\text{TiO}_2$  มีลักษณะเป็นสีขาวจึงนิยมใช้เป็นเม็ดสีขาว มีการใช้  $\text{TiO}_2$  ในหลายอุตสาหกรรม เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สารต้านแบคทีเรีย สีนาโน อุตสาหกรรมอาหาร วัสดุคอมโพสิตสำหรับทันตกรรมจัดฟัน การฟอกอากาศ และเซลล์แสงอาทิตย์ อีกทั้งมีการนำไปใช้ในหลากหลายโครงสร้างสัญญาณ เช่น อนุภาคทรงกลมทึบ (Dense  $\text{TiO}_2$ ) แผ่นบางนาโน (Nanosheets  $\text{TiO}_2$ ) อนุภาคทรงกลมที่มีรูพรุน (Mesoporous  $\text{TiO}_2$ ) [22] และท่อนาโน (Nanotubes  $\text{TiO}_2$ ) โดยขึ้นอยู่กับสมบัติที่ต้องการนำไปใช้งาน [23] การใช้งานเพื่อเป็นตัวกรองรังสี UV นิยมใช้ขนาดนาโน (Nanoscale) เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  NPs มีความโปร่งใสและมีการดูดกลืนรังสี UV ที่ดีมากกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางยังนิยมใช้เป็นส่วนประกอบสำคัญในครีมกันแดดแบบกายภาพ เนื่องจากมีสมบัติในการป้องกันรังสี UV ในช่วงความยาวคลื่นกว้างครอบคลุมทั้งรังสี UVA และรังสี UVB และมีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVB ได้ดีกว่า ZnO

โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  มี 3 ประเภท ได้แก่ อนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคต์ (Brookite) อนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) เป็นโครงสร้างผลึกที่พบ

ได้บ่อย ส่วนบรูคไคต์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) [24] แสดงดังรูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  เป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งาน โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสไนม์ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเนื่องจากโครงสร้างผลึกอนาเทสไนม์ แลพบพลังงานที่กว้างกว่า (3.2 eV) จึงสามารถเกิดการกลับรวมกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole recombination) ได้ยากกว่า ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์ไนม์ใช้งานในด้านสารป้องกันแสงแดด อุตสาหกรรมเม็ดสี เนื่องจากมีค่าดัชนีการหักเหแสงสูง ( $n \sim 2.5-2.8$ ) ทำให้มีคุณสมบัติการกระเจิงที่ดีและ มีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นเม็ดสี [25] โดย  $\text{TiO}_2$  NPs ที่มีขนาดอนุภาคมากกว่า 200 nm มีการกระเจิงแสงในช่วง Visible light ได้ดีทำให้มีความทึบแสงและนิยมใช้เป็นเม็ดสีในอุตสาหกรรมต่างๆ ด้วยเหตุนี้ประสิทธิภาพการป้องกันแสงแดดของ  $\text{TiO}_2$  NPs จึงได้รับการปรับปรุงและพัฒนาด้วยการลดขนาดอนุภาค เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  NPs มีคุณสมบัติในการดูดกลืนรังสี UV สูงกว่าอนุภาคขนาดไมครอน นอกจากการลดขนาดแล้วประสิทธิภาพการป้องกันแสงแดดของ  $\text{TiO}_2$  NPs สามารถปรับปรุงได้ด้วยการปรับพื้นผิวอนุภาค (Surface modification) ด้วยสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวและลดการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเมื่อใช้งานในผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์และเครื่องสำอาง อีกทั้งการปรับปรุงโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคก็ส่งผลต่อสมบัติทางแสงเช่นเดียวกัน ด้วยเหตุนี้  $\text{TiO}_2$  NPs จึงได้รับการพัฒนาและต่อยอดการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม

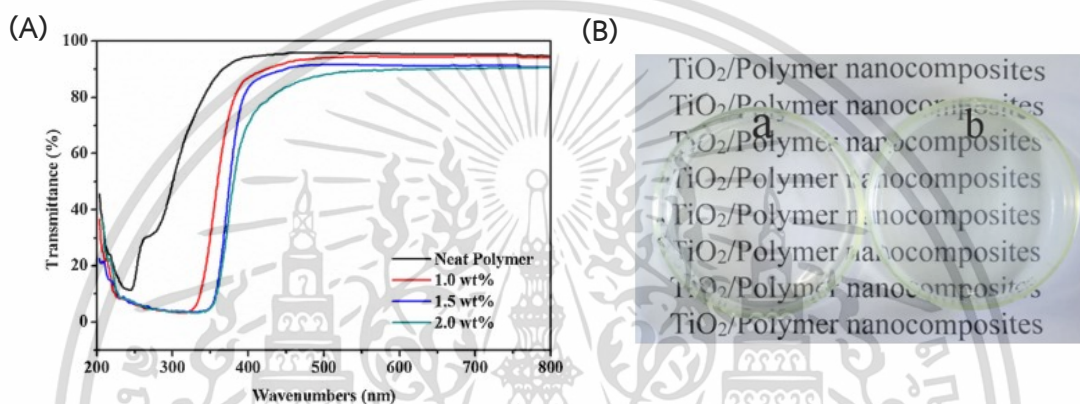


รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  [24]

มีงานวิจัยที่ศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางแสงของผ้าทอ อาคารบ้านเรือนและพอลิเมอร์ เช่น PVA พอลิเอไมด์ (Polyamide) [26] และพอลิเมอร์อื่นๆด้วยการเคลือบหรือการผสมอนุภาค  $\text{TiO}_2$  โดย Wang และคณะศึกษาผลทางแสงของฟิล์ม [Poly(methyl methacrylate/butyl acrylate/methacrylic acid); P(MMA/BA/MAA)] ที่มีการผสมอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ขนาดประมาณ 5–8 nm และมีความเป็นผลึกสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

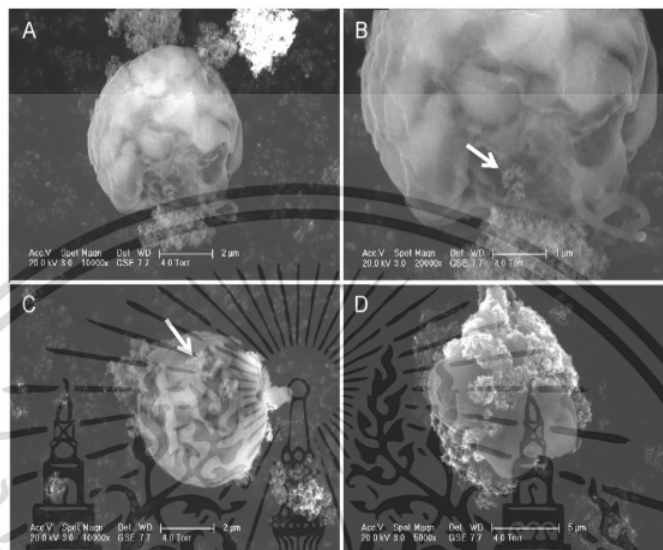
เพื่อเพิ่มสมบัติในการป้องกันความร้อนและป้องกันรังสี UV เปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่มีการเติมอนุภาค ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่มี  $\text{TiO}_2$  NPs มีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV มากกว่าฟิล์มเปล่า และเมื่อปริมาณ  $\text{TiO}_2$  NPs ในฟิล์มมากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงขึ้น แต่ความโปร่งใสของฟิล์มลดลง แสดงดังรูปที่ 2.4 เมื่อนำฟิล์มไปเคลือบบนกระจกพบว่าฟิล์มนาโนคอมโพสิตนี้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ในขณะที่กระจกยังคงมีความโปร่งใส ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระจกรถยนต์หรือหน้าต่างอาคารได้ [27]



รูปที่ 2.4 (A) สเปกตรัมการส่องผ่านในช่วง UV-Vis ของฟิล์ม P(MMA/BA/MAA) เปล่า และฟิล์ม  $\text{TiO}_2$ /P(MMA/BA/MAA) (B) ภาพถ่ายฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ขึ้นรูปบนกระจกโดยมีอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ผสมอยู่ (a) 0%wt และ (b) 1.5%wt  $\text{TiO}_2$  [27]

ด้วยสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ  $\text{TiO}_2$  ส่งผลให้การใช้อนุภาค  $\text{TiO}_2$  เพื่อเป็นตัวกรองรังสี UV จึงเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่เพิ่มความกังวลทางด้านสิ่งแวดล้อมเกี่ยวกับความเสี่ยงและอันตรายจาก ROS ที่อาจเกิดขึ้นในขณะที่ได้รับการฉายรังสี UV นอกจากนี้งานประชุม Goldschmidt geochemistry ปี ค.ศ. 2018 Dr. Labille J. รายงานว่า  $\text{TiO}_2$  NPs มีแนวโน้มที่จะสูญเสียชั้นเคลือบป้องกันภายใต้สภาวะที่มีการฉายรังสี UV หรือภายใต้ น้ำทะเล ส่งผลให้อนุภาค  $\text{TiO}_2$  มีความเป็นพิษต่อระบบนิเวศทางทะเลมากขึ้น หากมีการสะสมของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  มากขึ้นในระบบนิเวศอาจส่งผลเสียและเป็นพิษต่อปลา ปะการัง และสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ ได้ [28] Miller R. J. และคณะศึกษาความเป็นพิษจากแสงของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ต่อแพลงก์ตอนพืชทะเลพบว่าสภาวะที่มีการฉายรังสี UV สามารถกระตุ้นการสร้าง ROS ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ได้ ซึ่งก่อให้เกิดความเป็นพิษและส่งผลให้แพลงก์ตอนพืชบางชนิดมีอัตราการเจริญเติบโตลดลง รูปที่ 2.5 แสดงภาพของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่เกิดการรวมตัวกับเซลล์แพลงก์ตอนพืชจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(Scanning electron microscope; SEM) แสดงให้เห็นว่า TiO<sub>2</sub> NPs เกิดการรวมตัวกันและเกาะติดกับพื้นผิวของแพลงก์ตอนพืช (ลูกศรขาว) อีกด้วย [29]



รูปที่ 2.5 ภาพ SEM แสดงปฏิกิริยาของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่เกิดการรวมตัวกับเซลล์แพลงก์ตอนพืช *Dunaliella tertiolecta* (ลูกศรขาว) [29]

## 2.4 การประเมินประสิทธิภาพสารป้องกันรังสี UV ของสารกันแดดและวัสดุ

### 2.4.1 ค่า Sun Protection Factor (SPF)

ค่า Sun Protection Factor คือค่าที่ใช้ในการประเมินประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVB สามารถตรวจสอบได้จากการศึกษาในสิ่งมีชีวิต (*In Vivo*) และการศึกษาในระดับหลอดทดลอง (*In Vitro*) ในส่วนของการศึกษาแบบ *In Vivo* ค่า SPF คืออัตราส่วนระหว่างปริมาณรังสีที่น้อยที่สุดที่ทำให้ผิวหนังเกิดอาการสีแดง (Minimal erythema dose; MED) ของผิวที่ทาผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดด (Protected skin) เทียบกับผิวที่ไม่มีการป้องกันผิว (Unprotected skin) ดังสมการที่ (2.1)

$$\text{SPF} = \frac{\text{MED of protected skin}}{\text{MED of unprotected skin}} \quad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยต้องใช้ผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดดปริมาณ 2 mg/cm<sup>2</sup> ลงบนผิวหนังของอาสาสมัครที่มีผิวหนังตามมาตรฐานของ Fitzpatrick ทำการฉายรังสี UV ลงบนผิวหนัง จากนั้นอ่านผลหลังการทดสอบ 16–24 ชั่วโมงและคำนวณค่า SPF โดยการหาค่าเฉลี่ยจากอาสาสมัครทั้งหมด [30] นอกจากการศึกษาค่า SPF แบบ *In Vivo* แล้ว ยังมีการศึกษาแบบ *In Vitro* อีกด้วย Diffey และ Robson ทำการทดสอบค่า SPF ของผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดดโดยวัดค่าการส่องผ่าน (Transmittance) ของแผ่น Transpore tape (ขนาด 4×4 cm<sup>2</sup>) ที่มีการทาสารกันแดด (2 mg/cm<sup>2</sup>) และไม่มีการทาสารกันแดดในช่วงความยาวคลื่น 290–400 nm นำค่าที่ได้คำนวณตามสมการที่ (2.2) โดยค่า  $E(\lambda)$  คือค่า Erythema spectral effectiveness (CIE 1987)  $S(\lambda)$  คือค่า Solar spectral irradiance และ  $T(\lambda)$  คือค่า Spectral transmittance ของสารป้องกันแสงแดด [31]

$$SPF_{\text{Diffey}} = \frac{\int_{290}^{400} E(\lambda)S(\lambda)d(\lambda)}{\int_{290}^{400} E(\lambda)S(\lambda)T(\lambda)d(\lambda)} \quad (2.2)$$

นอกจากการคำนวณค่า SPF ด้วยวิธีแบบ *In Vitro* ของ Diffey แล้วยังมีวิธีการคำนวณด้วยสมการของ Mansur [32] ซึ่งใช้ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ที่ช่วงความยาวคลื่น 290–400 nm โดยวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความห่างข้อมูลเท่ากับ 5 nm ที่ความเข้มข้นตัวอย่าง 0.2 mg/mL จากนั้นนำค่าดูดกลืนแสงที่ได้คำนวณดังสมการ (2.3)

$$SPF_{\text{Mansur}} = CF \times \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \times I(\lambda) \times Abs(\lambda) \times DF \quad (2.3)$$

ซึ่ง  $CF$  คือ correction factor (=10);  $EE(\lambda)$  คือ Erythema effect spectrum;  $I(\lambda)$  คือ Solar intensity spectrum โดยค่า  $EE \times I$  เป็นค่าคงที่จาก Sayre และคณะ [33] แสดงดังตารางที่ 2.2;  $Abs(\lambda)$  คือค่าการดูดกลืนแสง; และ  $DF$  คือ Dilution factor (เมื่อความเข้มข้นอนุภาคไม่ใช่ 0.2 mg/mL)

ตารางที่ 2.2 ค่าคงที่  $EE \times I$  ที่ใช้ในการคำนวณ  $SPF_{Mansur}$

Wavelength, $\lambda$ (nm)	$EE \times I$
320	0.0180
315	0.0839
310	0.1864
305	0.3278
300	0.2874
295	0.0817
290	0.0150
Total	1

#### 2.4.2 ค่าการป้องกันรังสี UVA (UVA protection factor; UVA-PF)

การตรวจสอบประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA สามารถทำได้หลายวิธี การใช้ Persistent pigmentary dose (PPD) คือวิธีการทดสอบในมนุษย์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุด ซึ่ง PPD คือปริมาณรังสี UVA ที่น้อยที่สุดที่ทำให้ผิวหนังที่ทำการทดสอบมีสีคล้ำขึ้น (Pigmentation) โดยอ่านผลที่ 24 ชั่วโมงหลังได้รับรังสี UVA โดยทดสอบกับผิวหนังที่ทาผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดด  $2 \text{ mg/cm}^2$  เทียบกับผิวที่ไม่ทาผลิตภัณฑ์ [34] ดังสมการที่ (2.4)

$$UVA-PF = \frac{PPD \text{ of skin with sunscreens}}{PPD \text{ of skin without sunscreens}} \quad (2.4)$$

#### 2.4.3 ค่าการป้องกันรังสีช่วงกว้างครอบคลุม UVA และ UVB (Broad spectrum)

การตรวจสอบการป้องกันรังสีช่วงกว้างครอบคลุม UVA และ UVB สามารถวิเคราะห์ได้จากค่า critical wavelength (CW) นั่นคือค่าความยาวคลื่นที่มีพื้นที่ใต้กราฟการดูดกลืนแสงเป็น 90% ของโดยประเมินจากแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ 290–400 nm ค่า CW เป็นหนึ่งในวิธีที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA โดย USFDA กำหนดให้ค่า  $CW \geq 370 \text{ nm}$  ถือว่ามีความสามารถในการป้องกันรังสีได้ดีเรียกว่า “Broad spectrum protection” [35] ค่า CW สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (2.5)

$$\int_{290}^{\lambda_c} A(\lambda)d\lambda = 0.9 \int_{290}^{400} A(\lambda)d\lambda \quad (2.5)$$

ซึ่ง  $\lambda_c$  คือค่า CW และ  $A(\lambda)$  คือค่าการดูดกลืนแสงเฉลี่ยที่แต่ละความยาวคลื่น  $d\lambda$  คือช่วงความยาวคลื่นระหว่างการวัด นอกจากค่า CW แล้ว อัตราส่วนของ UVA/UVB ก็เป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA ด้วยเช่นกัน ค่าอัตราส่วน UVA/UVB สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.6) และตัวอย่างของค่าการบ่งบอกประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA แบบต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.3

$$\frac{\text{UVA}}{\text{UVB}} \text{ Ratio} = \frac{\int_{320}^{400} A(\lambda)d\lambda / \int_{320}^{400} d\lambda}{\int_{290}^{320} A(\lambda)d\lambda / \int_{290}^{320} d\lambda} (\%) \quad (2.6)$$

ตารางที่ 2.3 ค่าการบ่งบอกประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UVA

UVA-PF	UVA/UVB ratio	Boots Star rating	Protection grade
2 to less than 4	0.20–0.39	★☆☆☆	PA +
4 to less than 8	0.40–0.69	★★☆☆	PA ++
8 to less than 16	0.70–0.95	★★★☆☆	PA +++
16 or above	>0.95	★★★★★	PA ++++

#### 2.4.4 ค่า UV protection factor (UPF)

ค่า UV protection factor (UPF) คือค่าที่ใช้ในการประมาณค่าความสามารถในการลดทอนหรือป้องกันรังสี UV ในช่วง UVA และ UVB ของวัสดุจำพวกสิ่งทอ [36] สามารถคำนวณได้จากค่าการส่องผ่านที่ความยาวคลื่น 280–400 nm ดังสมการที่ (2.7)

$$\text{UPF} = \frac{\int_{280}^{400} E(\lambda)S(\lambda)d(\lambda)}{\int_{280}^{400} E(\lambda)S(\lambda)T(\lambda)d(\lambda)} \quad (2.7)$$

โดย  $E(\lambda)$  คือค่า Relative erythema action spectrum;  $S(\lambda)$  คือค่า Spectral irradiance ( $Wm^{-2}nm^{-1}$ );  $T(\lambda)$  คือค่า Spectral transmittance เฉลี่ยของสิ่งทอ  $d\lambda$  คือ Bandwidth และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่น การเปรียบเทียบค่า UPF กับความสามารถในการป้องกันแสง UV แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ตารางเปรียบเทียบค่า UPF กับความสามารถในการป้องกันรังสี UV

Protection Category	UPF Range	Approximate %UV Blocked
Good UV Protection	15–24	93.3%–95.8%
Very Good UV Protection	25–39	96.0%–97.4%
Excellent UV Protection	40–50+	97.5%–98.0%

#### 2.4.5 ค่าเปอร์เซ็นต์การป้องกันรังสี UVA และ UVB (%UVA/UVB blocking)

นอกจากค่า UPF แล้ว ค่าการป้องกันรังสี UVA และ UVB สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.8) และ (2.9) ในด้านล่าง

$$\text{UVA blocking (\%)} = 100 - \frac{\int_{320}^{400} T(\lambda)d\lambda}{\int_{320}^{400} d\lambda} (\%) \quad (2.8)$$

$$\text{UVB blocking (\%)} = 100 - \frac{\int_{290}^{320} T(\lambda)d\lambda}{\int_{290}^{320} d\lambda} (\%) \quad (2.9)$$

โดยค่า  $T(\lambda)$  คือค่าการส่องผ่านของวัสดุที่วิเคราะห์และ  $\lambda$  คือค่าความยาวคลื่นที่ 320–400 nm และ 290–320 nm ในช่วงรังสี UVA และ UVB ตามลำดับ

#### 2.4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (% $T_{UVA}$ และ % $T_{UVB}$ )

นอกจากค่าเปอร์เซ็นต์การป้องกันรังสี UVA และ UVB ที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของวัสดุแล้ว ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ก็สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้เช่นเดียวกัน ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.10) และ (2.11)

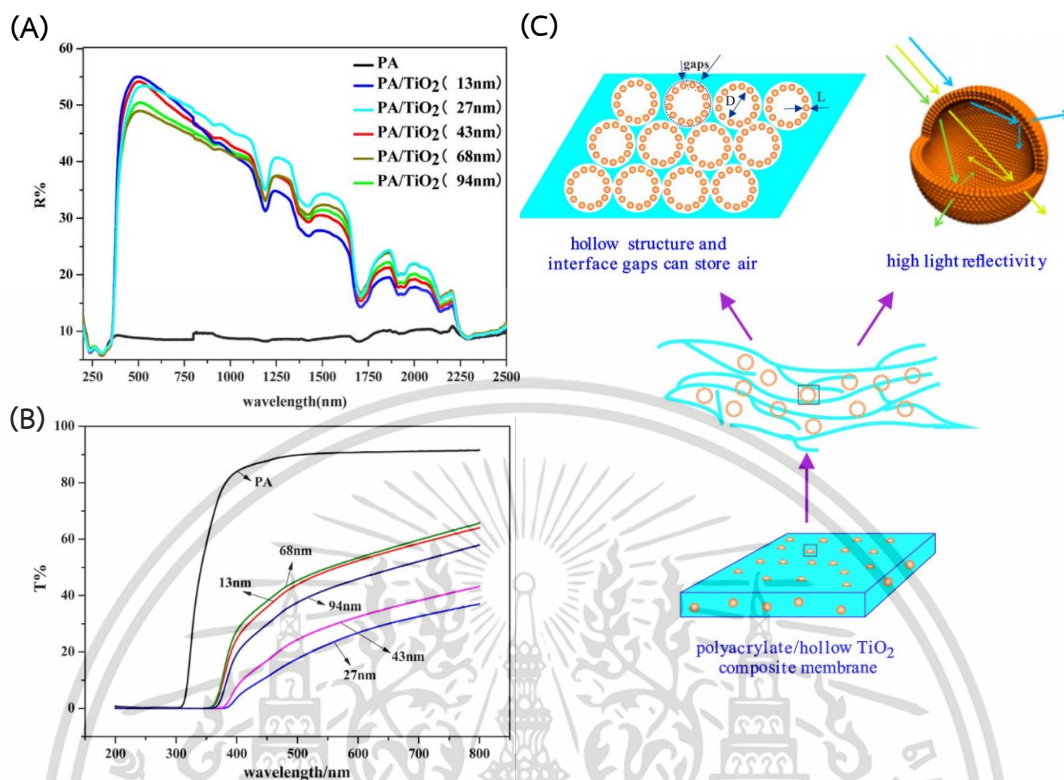
$$T_{\text{UVA}} (\%) = \frac{1}{n} \sum_{\lambda=320}^{400} T(\lambda) \times 100 \quad (2.10)$$

$$T_{\text{UVB}} (\%) = \frac{1}{m} \sum_{\lambda=290}^{320} T(\lambda) \times 100 \quad (2.11)$$

โดย  $T(\lambda)$  คือค่าการส่องผ่านทางแสงของวัสดุที่ความคลื่น 320–400 nm และ 280–400 nm ในช่วงรังสี UVA และ UVB ตามลำดับ  $n$  และ  $m$  คือจำนวนของการวัดในช่วงความยาวคลื่นนั้นๆ [37]

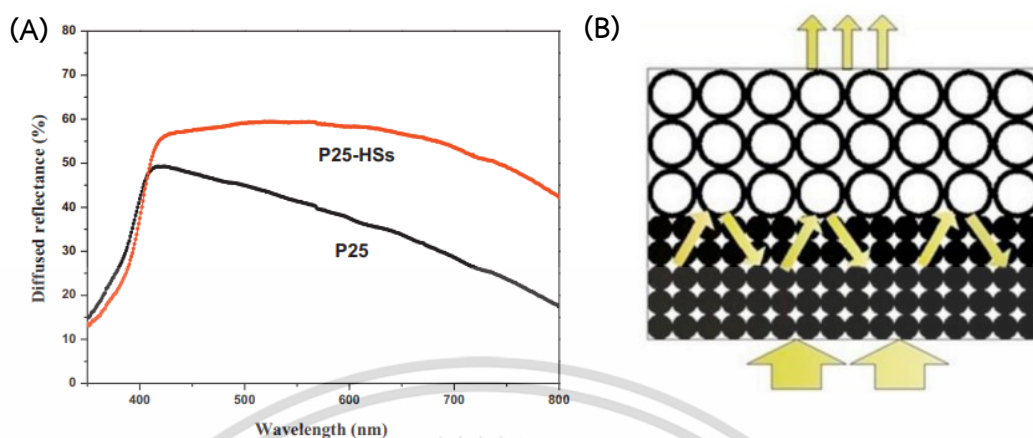
## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kang Q. และคณะสังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้อนุภาคพอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) ทรงกลมเป็นเทมเพลตแบบแข็งและควบคุมความหนาชั้นเปลือกด้วยปริมาณ TBT เพื่อศึกษาผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงต่อสมบัติในการป้องกันรังสี UV และการป้องกันความร้อนของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมจากพอลิอะคริเลต (Polyacrylate; PA) ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่มีอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวง ( $\text{PA/TiO}_2$ ) ให้การสะท้อนแสงสูงกว่าและมีค่าการส่องผ่านของรังสี UV ต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่มีอนุภาคกลวง เนื่องจากรูกลวงภายในอนุภาคทำให้เกิดการสะท้อนหลายครั้งๆซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการสะท้อนแสงและการป้องกันรังสี UV อีกทั้งอากาศภายในรูกลวงยังเปรียบเสมือนฉนวนกันความร้อนได้อีกด้วยซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันความร้อน เมื่อชั้นเปลือกของ  $\text{TiO}_2$  NPs กลวงหนามากเกินไปอาจส่งผลให้จำนวนอนุภาคที่ใส่ลงใน PA ฟิล์มลดลง หากความหนาของชั้นเปลือกของ  $\text{TiO}_2$  NPs กลวงบางมากเกินไปอาจส่งผลให้อนุภาคเสียรูปและเกิดการรวมตัวกันซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางแสงของฟิล์ม สิ่งเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าความหนาของชั้นเปลือกของอนุภาคกลวงที่เหมาะสมสามารถปรับปรุงสมบัติในการป้องกันรังสี UV และการป้องกันความร้อนให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นได้แสดงดังรูปที่ 2.6 [38]



รูปที่ 2.6 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  กลางต่อ (A) การสะท้อนแสงและ (B) การส่องผ่านรังสี UV ของฟิล์ม PA/ $\text{TiO}_2$  (C) ภาพประกอบกลไกการป้องกันความร้อนของฟิล์ม PA/ $\text{TiO}_2$  [38]

Lin X.P. และคณะสังเคราะห์ห่ออนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงที่มีผลึกอนาเทสและรูไทล์ (HSs) โดยใช้อนุภาคคาร์บอนทรงกลม (Colloidal carbon spheres) เป็นเทมเพลตแบบแข็งเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ใน DSSC ผลการศึกษาพบว่า DSSC ที่มีการเพิ่มอนุภาค HSs เป็นชั้นกระจิงแสงมีการสะท้อนแสงสูงกว่าเมื่อเทียบกับ DSSC ที่มีเพียงชั้นของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทางการค้า Degussa P25 เพียงชั้นเดียว เนื่องจากโครงสร้างกลวงทำให้เกิดการสะท้อนแสงหลายๆครั้ง (Multi-reflection) ภายในรูกลวงซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวแสงได้มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7 [7]



รูปที่ 2.7 (A) สเปกตรัมการสะท้อนแสงในช่วง UV-Vis ของฟิล์ม P25 และ P25-HSs ก่อนการบรรจุสีย้อม (B) ภาพประกอบการกระเจิงแสงของ DSSC [7]

Dwivedi C. และ Dutta V. สังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  NPs ทรงกลมกลวงรูปผลึกอนาเทสด้วยเครื่องปฏิกรณ์สเปรย์ไพโรไลซิสอย่างต่อเนื่อง (Continuous spray pyrolysis reactor; CoSP) และศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผลการศึกษาพบว่าอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นสารตั้งต้นไททาเนีย 0.1–0.2 M มีขนาดประมาณ 200 nm และความหนาชั้นเปลือกประมาณ 55–60 nm สามารถสลายเม็ดสีเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange; MO) ได้ถึง 60% ภายใต้สภาวะที่ได้รับการฉายรังสี UV เป็นเวลา 90 นาที

Liu D. และ Bi Y. สังเคราะห์อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงอสัณฐาน ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 470 nm และความหนาชั้นเปลือก 100 nm โดยใช้อนุภาค  $\text{SiO}_2$  ทรงกลมเป็นเทมเพลตแบบแข็งและศึกษาตัวแปรต่างๆที่ส่งผลต่อโครงสร้างของอนุภาคในกระบวนการสังเคราะห์ เพื่อใช้เป็นตัวพาส่งยาแบบออกฤทธิ์นาน (Sustained release drug carrier) ผลการศึกษาพบว่าอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงมีประสิทธิภาพในการบรรจุยาและอัตราการห่อหุ้มได้สูงเนื่องจากอนุภาคกลวงที่สังเคราะห์ได้ ( $121.62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) มีพื้นที่ผิวสูงมากกว่าอนุภาคทรงกลมทึบ ( $91.06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ซึ่งเป็นผลดีต่อการดูดซับยาไว้ภายในโครงสร้างกลวง [8]

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาผลของโครงสร้างสัณฐานและความหนาเปลือกของอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  ต่อสมบัติทางแสงเพื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค  $d\text{-TiO}_2$  และอนุภาค  $c\text{-TiO}_2$  ในผลึกรูไทล์ ซึ่งสามารถแบ่งขั้นตอนการทดลองได้ออกเป็น 2 ส่วนหลักๆ ได้แก่

1. การสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติของอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$
2. การเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  เป็นตัวกรองรังสี UV และการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต

#### 3.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

สารเคมีที่ใช้แสดงดังนี้ รายละเอียดของสารเคมีแสดงในภาคผนวก ก ตาราง ก.1

1. เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS)
2. ไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide; TTIP)
3. ไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (Titanium tetrabutoxide; TBT)
4. เมทานอล (Methanol; MeOH)
5. เอทานอล (Ethanol; EtOH)
6. อะซิโตน (Acetone)
7. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide;  $\text{NH}_4\text{OH}$ )
8. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH)
9. แคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Calcium chloride 2-hydrate;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
10. อนุภาค  $c\text{-TiO}_2$  ในผลึกรูไทล์ (TiONA<sup>®</sup> 595)
11. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA)
12. เมทิลีนบลู (Methylene blue; MB)
13. น้ำปราศจากไอออน (Deionized (DI) water)

วัสดุและอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม (Round-bottom flask)
2. กระจกบอกตวง (Graduated Cylinder)
3. ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ปีกเกอร์ (Beaker)
5. เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic stirrer) และแท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
6. ชุดขาตั้ง (Stand) และแคลมป์จับ (Clamp)
7. ปิเปตและไมโครปิเปต (Pipette and micropipette)
8. หลอดหยดพลาสติก (Plastic dropper)
9. ตู้อบ (Oven)
10. เครื่องกำเนิดคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic Sonicator)
11. เครื่องหมุนเหวี่ยงตกตะกอน (Centrifuge) หลอดปั่นเหวี่ยง (Centrifuge tube) และหลอดไมโครเซ็นทริฟิวก์ขนาด 2 mL (Microcentrifuge tube)
12. คอนเดนเซอร์ไส้กระเปาะ (Allihn condenser)
13. สายยาง (Rubber strap)
14. จุกปิดแก้ว (Glass stopper)
15. ช้อนตักสาร (Spatula)
16. เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance) และกระดาษชั่งสาร (Weighing paper)
17. แผ่นพาราฟิล์ม (Parafilm)
18. กระจกปิดสไลด์ 22 x 22 มม. (Microscope cover glass)
19. หวีวัดความหนาฟิล์มขณะเปียก (Wet film thickness comb)
20. จานเพาะเชื้อแก้ว (Petri dish glass)
21. เข็มฉีดยา (Hypodermic needle) และกระบอกฉีดยา 10 mL (Disposable syringe)
22. ตู้ฉายรังสี UV (UV irradiation setup)
23. หลอดไฟ UVA 8 วัตต์ (UVA lamp, 8W)
24. หลอดไฟ UVA/UVB 13 วัตต์ (UVA/UVB 5.0 lamp)
25. คิวเวทท์ควออต 3.5 มล. (Quartz Cuvette) และคิวเวทท์พลาสติก 1.5-3.0 มล. (Plastic Cuvette)

## 3.2 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์สมบัติ

### 3.2.1 การสังเคราะห์อนุภาค d-SiO<sub>2</sub>

อนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่ใช้เป็นเทมเพลตถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีสโตเบอร์ [39] โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นและ NH<sub>4</sub>OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เติม EtOH และ NH<sub>4</sub>OH ลงในขวดก้นกลมและปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) หยด TEOS ปริมาตรแรกลงในสารผสมอย่างช้าๆและปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3) เติม TEOS 170  $\mu\text{L}$  ลงในสารผสมทุกๆ 5 นาทีเป็นจำนวน 10 ครั้งและปั่นกวนไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
- 4) ปั่นแยกอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้ออกจากสารผสมด้วยความเร็ว 10,000 rpm จากนั้นล้างด้วย EtOH หลายๆครั้งและเก็บไว้ใน EtOH

### 3.2.2 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

อนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล [40] ความหนาของชั้นเปลือกที่แตกต่างถูกควบคุมด้วยอัตราส่วนน้ำหนักของ  $\text{SiO}_2/\text{TBT}$  ที่ 1:3, 1:5, 1:7 และ 1:9

- 1) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง EtOH  $\text{NH}_4\text{OH}$  และอะซิโตน
- 2) ผสมอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  ลงในสารละลายผสมในข้อ 1 และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
- 3) เติม TBT ที่ปริมาตรต่างๆลงในสารละลายอย่างช้าๆและปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ  $85^\circ\text{C}$
- 4) ปั่นแยกอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ที่เตรียมได้จากสารละลายโดยการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 10,000 rpm จากนั้นล้างด้วย EtOH และน้ำ DI หลายๆครั้งและเก็บไว้ในน้ำ DI

### 3.2.3 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{h-TiO}_2$

ในงานวิจัยนี้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการกำจัดแกน  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2$  etching time) ที่เวลา 30 นาที 2, 4, และ 6 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH เป็นสารละลายที่ใช้ในการกัดแกน  $\text{SiO}_2$  [6]

- 1) นำอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ปริมาณ 70 mg กระจายตัวในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.035 M ปริมาตร 25 mL (pH 12) จากนั้นปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยเวลาต่างๆเพื่อศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัดแกน  $\text{SiO}_2$  ต่อโครงสร้างกลวง
- 2) นำอนุภาค  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  ตัวอย่างอื่นๆกำจัดแกนที่เวลาเท่ากันโดยเลือกจากเวลาที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาก่อนหน้า จากนั้นอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ที่เตรียมได้ถูกปั่นเหวี่ยงที่ความเร็ว 10,000 rpm จากนั้นล้างด้วยน้ำ DI และ EtOH ตามลำดับ จากนั้นอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ที่เตรียมได้ถูกเก็บไว้ใน EtOH

### 3.2.4 การสังเคราะห์อนุภาค $\text{d-TiO}_2$

อนุภาค  $\text{d-TiO}_2$  ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ TTIP เป็นสารตั้งต้นไททาเนีย [41]

- 1) ผสม MeOH และสารละลาย  $\text{CaCl}_2$  เข้าด้วยการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที
- 2) หยด TTIP ลงในสารผสมอย่างช้าๆ จากนั้นปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

- 3) อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ถูกปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 10,000 rpm เพื่อแยกอนุภาคออกจากสารผสม จากนั้นล้างด้วยน้ำ DI และ EtOH จากนั้นอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> ถูกเก็บไว้ใน EtOH

### 3.3 การเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มที่เตรียมได้

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ในการใช้งานจริง อนุภาคที่เตรียมได้ถูกนำไปใช้เป็นตัวกรองรังสี UV ในฟิล์ม PVA [42] และทดสอบประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ในสถานะที่เป็นของแข็งด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

#### 3.3.1 การเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิต

- 1) ผสมผง PVA ในน้ำ DI และปั่นกวนที่อุณหภูมิประมาณ 65°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 2) เติมนุภาคที่สังเคราะห์ได้ลงสารละลาย PVA และปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 65°C
- 3) สารผสมของฟิล์มถูกเตรียมใน 2 รูปแบบ ได้แก่ เคลือบบนกระจกปิดสไลด์และเทลงจานเพาะเชื้อแก้ว สารผสมฟิล์มปริมาตร 300  $\mu$ L ถูกหยดลงกระจกปิดสไลด์และเกลี่ยให้ทั่วแผ่น จากนั้นวางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในขณะที่สารผสมของฟิล์มปริมาตร 8 mL ถูกเทลงบนจานเพาะเชื้อแก้ว จากนั้นวางไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 ชั่วโมง
- 4) ฟิล์มที่เตรียมได้ถูกอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนนำไปทดสอบค่าการส่องผ่าน (%Transmittance; %T) ในช่วงความยาวคลื่น 290–700 nm

ในงานวิจัยนี้เปอร์เซ็นต์ของแข็งถูกควบคุมอยู่ที่ 6.25% โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (ข.3) ความหนาฟิล์มขณะแห้ง (Dry film thickness; DFT) สามารถคำนวณได้จากความหนาฟิล์มขณะเปียก (Wet film thickness; WFT) และเปอร์เซ็นต์ของแข็งในฟิล์มดังแสดงในสมการที่ (ข.4) ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตจะถูกคำนวณด้วยสมการ (ข.7.1) และ (ข.7.2) ตามลำดับ

#### 3.3.2 การทดสอบและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้จะนำไปใช้ในการป้องกันการสลายตัวของสารละลาย MB ในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและมีการฉายรังสี UV เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในตู้ฉายรังสี UV แสดงในรูป ก.1 [36]

- 1) ในชั้นแรกสารละลาย MB ที่มีความเข้มข้น 4 mg/L (100 mL) และตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง 0.1%w/v ถูกผสมกันในบีกเกอร์ จากนั้นปั่นกวนในตู้มืดเป็นเวลา 60 นาทีเพื่อให้กระบวนการดูดซับและการคายซับสารเข้าสู่สมดุล
- 2) นำตัวอย่างฟิล์มในจานเพาะเชื้อแก้วที่จะทดสอบวางคลุมไว้ด้านบนของบีกเกอร์ สารละลายถูกฉายรังสี UV (หลอด UVA 8 วัตต์ 1 หลอด และหลอด UVA/UVB 13 วัตต์ 1 หลอด ที่ระยะห่าง 20 เซนติเมตร) ขณะปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 3) ในระหว่างการฉายไฟสารละลายจะถูกดูดออกมาที่เวลาต่างๆ เพื่อนำไปปั่นเหวี่ยงแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก จากนั้นสารละลายเหนือตะกอนจะถูกนำไปหาค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 nm

ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV (UV Shielding; %S) ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตและการสลายตัวของสารละลาย MB (%Degradation; %D) [43] สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (ข.8) และ (ข.9) ตามลำดับ

### 3.4 การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคและฟิล์มที่เตรียมได้

การวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติของอนุภาคที่เตรียมได้สามารถแบ่งได้เป็น 3 ส่วนหลักๆ แสดงดังนี้ โดยรายละเอียดของเครื่องมือวิเคราะห์แสดงในภาคผนวก ก ตาราง ก.2

- 1) การวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานและ STEM elemental mapping ของอนุภาค วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM) ขนาดและความหนาชั้นเปลือกวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม ImageJ (Version 1.8.0)
- 2) การวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของอนุภาค องค์ประกอบของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) ที่เลขคลื่นในช่วง 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  โครงสร้างผลึกของอนุภาคถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) ในช่วง  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$   $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ )
- 3) สมบัติทางแสงของอนุภาคในสารละลายถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดสเปกตรัมแสงในช่วงรังสี UV และ Visible (Ultraviolet-Visible Spectrophotometers; UV-Vis) สมบัติทางแสงของฟิล์มที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดสเปกตรัมแสงในช่วงรังสี UV ช่วงแสง Visible และช่วงย่านใกล้อินฟราเรด (Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectrophotometer; UV-Vis-NIR)

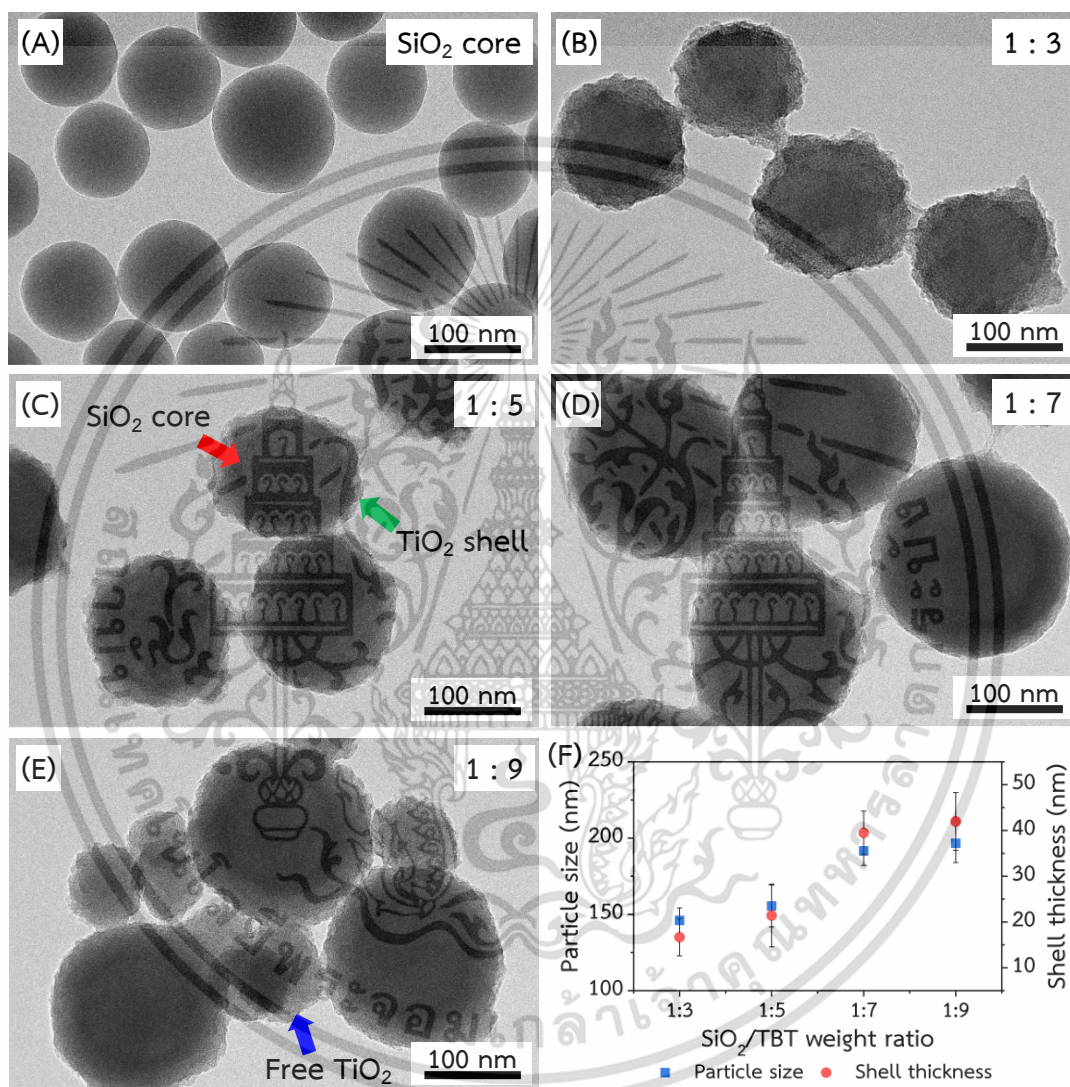
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 โครงสร้างสัณฐานของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> อนุภาค c-TiO<sub>2</sub> อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO<sub>2</sub>

รูปที่ 4.1A แสดงภาพ TEM ของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสโตเบอร์ จากผลการศึกษาพบว่าอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 112.7 ± 9.0 nm มีรูปร่างกลมที่สม่ำเสมอและพื้นผิวเรียบ [44], [45] รูปที่ 4.1B-F แสดงผลของอัตราส่วนน้ำหนัก SiO<sub>2</sub>/TBT ต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้ ภาพ TEM ในรูปที่ 4.1B-E แสดงให้เห็นโครงสร้างแบบแกน-เปลือกที่ชัดเจน หลังจากการเคลือบไททาเนียอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ทั้งหมดมีขนาดใหญ่ขึ้น พื้นผิวของอนุภาคมีความขรุขระมากขึ้น (ลูกศรสีเขียว) และมีความต่างของความเข้มสีที่แตกต่างกับแกน SiO<sub>2</sub> (ลูกศรสีแดง) [46], [47] จากการศึกษาผลของปริมาณ TBT ต่อขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์เมื่อใช้ขนาดแกน SiO<sub>2</sub> เท่ากันพบว่าเมื่ออัตราส่วนน้ำหนัก SiO<sub>2</sub>/TBT เพิ่มขึ้นจาก 1:3 ไปถึง 1:9 ขนาดของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 146.04 ± 8.18 nm ไปจนถึง 196.58 ± 12.63 nm และพื้นผิวที่เรียบของ SiO<sub>2</sub> มีความขรุขระมากขึ้น สิ่งนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดการก่อตัวของชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> บนพื้นผิว SiO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของสารตั้งต้นไททาเนีย [46], [48], [49] การเคลือบผิว SiO<sub>2</sub> ด้วยสารตั้งต้น TBT จากกระบวนการโซล-เจล ทำให้เกิดโซลของ TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> sols) ขนาดเล็กเกาะติดลงบนพื้นผิว SiO<sub>2</sub> และเกิดการควบแน่นกับหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) เพื่อเกิดชั้นเปลือกของ TiO<sub>2</sub> [47] อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT เท่ากับ 1:3 มีผิวขรุขระมากที่สุด [48] ดังแสดงในรูปที่ 4.1F ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนน้ำหนัก SiO<sub>2</sub>/TBT ที่ส่งผลต่อขนาดและความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณ TBT เพิ่มขึ้น ความหนาเปลือกเพิ่มขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้งานวิจัยที่ศึกษาผลของการเคลือบ TiO<sub>2</sub> ต่อการเพิ่มขนาดอนุภาคและความหนาชั้นเปลือกในแกนประเภทอื่นๆ เช่น Phenolic polymer (PP) และ ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [50], [51] ขนาดและความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT เท่ากับ 1:9 ใกล้เคียงกับอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-1:7 แต่มีอนุภาค TiO<sub>2</sub> อิสระ (Free TiO<sub>2</sub>) ขนาดประมาณ 80 nm เกิดขึ้น (ลูกศรสีน้ำเงิน) [47] โดยเมื่อความเข้มข้น TBT ต่ำจะเกิดปรากฏการณ์การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Nucleation) ซึ่งส่งผลให้ TiO<sub>2</sub> sols เกิดปฏิกิริยาบนผิวของ SiO<sub>2</sub> และเมื่อความเข้มข้น TBT เพิ่มมากขึ้นจะเกิดปรากฏการณ์การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Nucleation) ส่งผลให้เกิดชั้นเปลือกที่หนาขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อ

ความเข้มข้นของ TBT มากเกินค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดวิกฤติ (Critical supersaturation) ส่งผลให้ไฮโดรไลซ์ TBT (Hydrolyzed TBT) ที่มากเกินไปเกิดนิวเคลียสแบบทุติยภูมิ (Secondary nucleation) ที่นำไปสู่อนุภาค  $\text{TiO}_2$  อิสระ [5], [47], [52] ดังในรูปที่ 4.1E

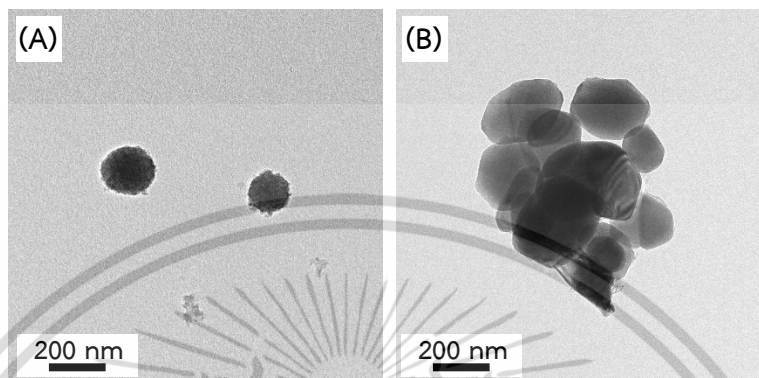


รูปที่ 4.1 ภาพ TEM ของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> (A) และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนน้ำหนักร SiO<sub>2</sub>/TBT เท่ากับ (B) 1:3 (C) 1:5 (D) 1:7 (E) 1:9 และ (F) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของอัตราส่วนน้ำหนักร SiO<sub>2</sub>/TBT ต่อขนาดอนุภาคและความหนาชั้นเปลือก

รูปที่ 4.2A แสดงภาพ TEM ของอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ให้ได้มีรูปทรงกลม ลักษณะผิวขรุขระ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $197.2 \pm 12.2$  nm รูปที่ 4.2B แสดงภาพ TEM ของอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ในผลึกรูทไลท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(TiONA<sup>®</sup> 595) มีผิวค่อนข้างเรียบ มีรูปทรงที่ไม่แน่นอน มีการกระจายขนาดอนุภาคในช่วงกว้าง โดยขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงตั้งแต่ 115 nm ถึง 350 nm ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $203.6 \pm 21.1$  nm

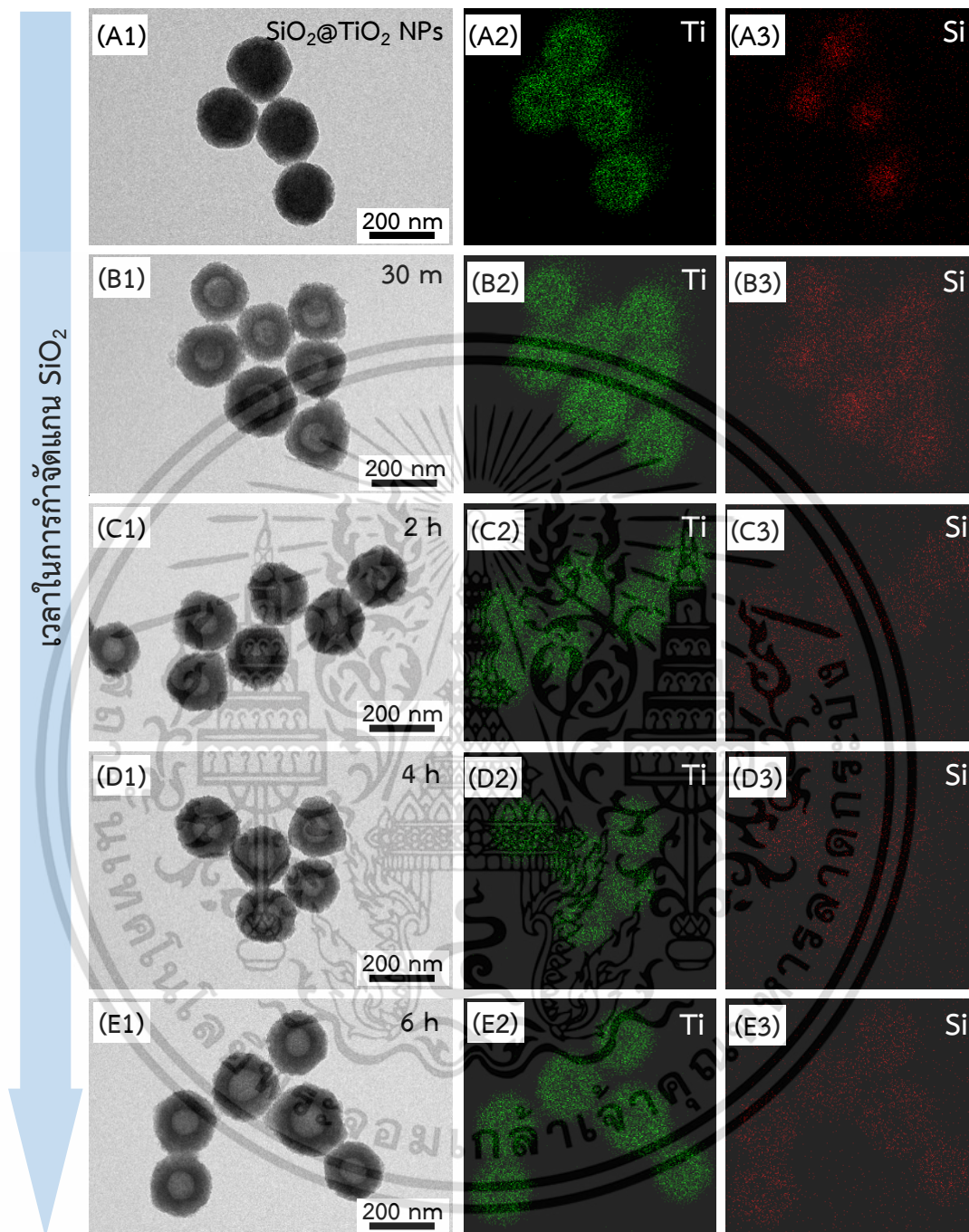


รูปที่ 4.2 (A) ภาพ TEM ของอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้และ (B) อนุภาค c-TiO<sub>2</sub> (TiONA<sup>®</sup> 595)

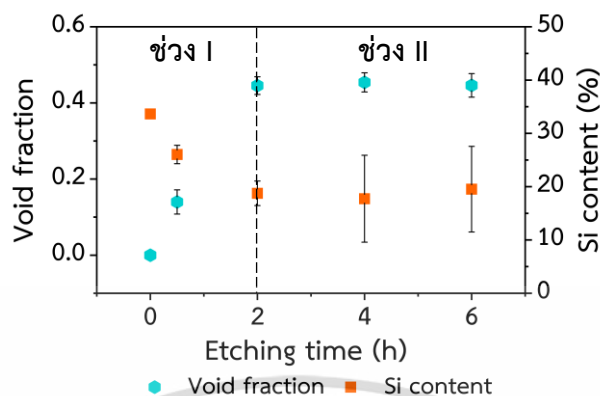
กระบวนการกำจัดแกน SiO<sub>2</sub> มีตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อสัมพันธภาพและโครงสร้างกลวง เวลาที่ใช้ในการกำจัดแกน SiO<sub>2</sub> เป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีบทบาทสำคัญต่อโครงสร้างกลวงของอนุภาค ดังนั้นอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-1:7 จึงถูกเลือกเพื่อเป็นตัวอย่างในการศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการกำจัดแกน SiO<sub>2</sub> โดยทำการศึกษากำจัดแกนที่เวลา 30 นาที 2 4 และ 6 ชั่วโมง และใช้สารละลาย NaOH 0.035 M (pH 12) เป็นสารละลายในการกัด [6] รูปที่ 4.3 แสดงภาพ TEM และ STEM elemental mapping ของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-1:7 ก่อนกำจัดแกนและอนุภาค h-TiO<sub>2</sub>-1:7 ที่ถูกกำจัดแกนที่เวลาต่างๆ โดยธาตุไทเทเนียม (Titanium; Ti) และธาตุซิลิคอน (Silicon; Si) แทนด้วยสีเขียวและสีแดงตามลำดับ จากผลภาพ STEM ของอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ก่อนกำจัดแกนมีความเข้มสีของธาตุ Si ในแกนกลางของอนุภาค และธาตุ Ti บริเวณรอบแกนกลางที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบแกน-เปลือก (Core-shell) ในรูปที่ 4.3-A1 สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่ามีชั้นของ TiO<sub>2</sub> เคลือบอยู่บนพื้นผิวของ SiO<sub>2</sub> [53] โดยทั่วไป SiO<sub>2</sub> สามารถละลายได้ดีในสภาวะที่เป็นเบส ในขณะที่ TiO<sub>2</sub> ใช้สภาวะที่เป็นกรดและมีความรุนแรงมากกว่า [54], [55] อนุภาคที่ผ่านกระบวนการกำจัดแกนที่เวลา 30 นาทีพบว่ามีการสร้างแบบ Yolk-shell หรือ Rattle-type ซึ่งสอดคล้องกับ elemental mapping ของธาตุ Si ที่ยังพบความเข้มสีของธาตุ Si บริเวณแกนเล็กน้อยและมีการกระจายความเข้มสีของธาตุ Si ที่บริเวณเปลือกดังรูป 4.3-B2 เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง NaOH และ SiO<sub>2</sub> ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) ซึ่งสามารถถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของ TiO<sub>2</sub> ได้ [56] อนุภาคที่ถูกกำจัดแกนด้วยเวลา 2 ชั่วโมงเป็นต้นไปพบโครงสร้างกลวงที่ชัดเจน มีการกระจายตัวของธาตุ Si ค่อนข้างสม่ำเสมอ ความเข้มสีแดงของธาตุ Si ต่ำลงและไม่เปลี่ยนแปลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขณะที่ความเข้มข้นและการกระจายตัวของธาตุ Ti ไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าแกน  $\text{SiO}_2$  ถูกกำจัดแต่ยังคงมีธาตุ Si หรือ  $\text{SiO}_2$  ที่ชั้นเปลือก  $\text{TiO}_2$  รูปที่ 4.4 แสดงอัตราส่วนรูกลวง (Void fraction) และปริมาณ Si (Si content) ของอนุภาคที่ถูกกำจัดแกนด้วยเวลาต่างๆ ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการกำจัดแกนมากขึ้น อนุภาคมีอัตราส่วนรูกลวงมากขึ้นและจากนั้นไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่ปริมาณ %Si ลดลงตามเวลาการกัดที่เพิ่มขึ้น (ช่วง I: 30 นาที–2 ชั่วโมง) และยังคงไม่เปลี่ยนแปลงหลังจาก 2 ชั่วโมง (ช่วง II) เช่นเดียวกัน อาจเป็นไปได้ว่าความเข้มข้นของ NaOH มากเกินไปส่งผลให้เกิดรูกลวงที่ชัดเจนตั้งแต่เวลา 2 ชั่วโมงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ ที่พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ NaOH/ $\text{SiO}_2$  เพิ่มขึ้น สามารถลดเวลาที่ใช้ในการกัดแกน  $\text{SiO}_2$  ได้ [57] ดังนั้นเวลา 2 ชั่วโมงจะถูกเลือกเพื่อใช้ในการกำจัดแกน  $\text{SiO}_2$  ของการศึกษาในระบบอื่นๆต่อไป เนื่องจากเป็นกระบวนการกำจัดแกนที่ใช้เวลาน้อยและได้โครงสร้างรูกลวงที่ชัดเจน ขนาดอนุภาค ความหนาชั้นเปลือก อัตราส่วนรูกลวงและปริมาณ Si ของอนุภาค h- $\text{TiO}_2$ -1:7 ที่ถูกกำจัดแกนที่เวลาต่างๆ แสดงดังตาราง ค.5 ในภาคผนวก ค

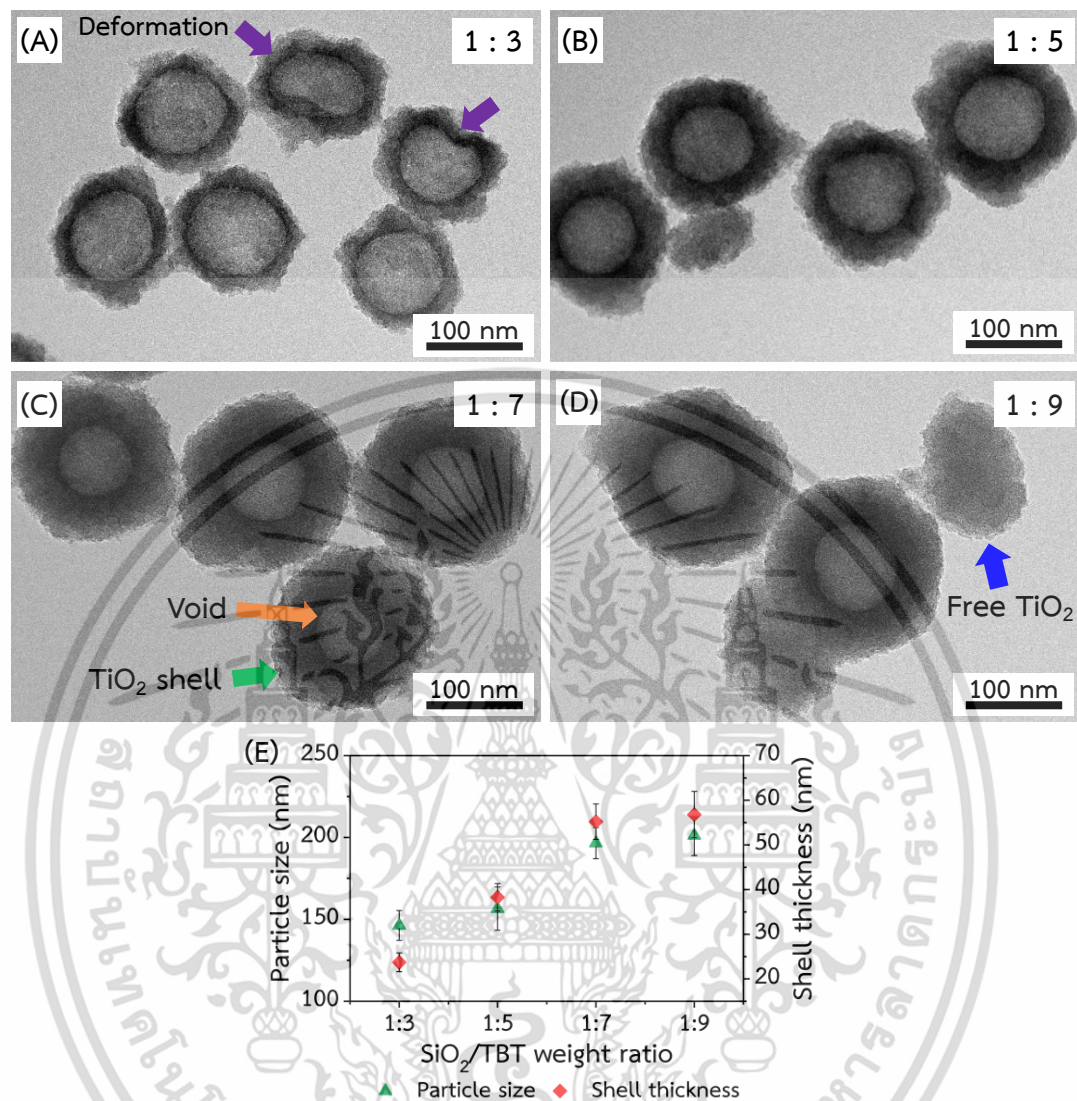


รูปที่ 4.3 (1) ภาพ TEM และ STEM elemental mapping ของ (2) ธาตุ Ti และ (3) ธาตุ Si ของ (A) อนุภาค  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน  $\text{SiO}_2/\text{TBT}$  เท่ากับ 1:7 และอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ที่กำจัดแกนที่เวลา (B) 30 นาที (C) 2 ชั่วโมง (D) 4 ชั่วโมงและ (E) 6 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4.4 อัตราส่วนรูกลวงและปริมาณ Si ของ อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากเวลาจำจัดแกนนต่างๆ

รูปที่ 4.5A-D แสดงโครงสร้างสัณฐานของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้จากการนำอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่มีความหนาชั้นเปลือกต่างๆเข้าสู่กระบวนการกัดแกนน SiO<sub>2</sub> ที่เวลา 2 ชั่วโมงเท่ากันทุกตัวอย่าง พบว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้มีโครงสร้างกลวงที่ชัดเจน โดยสามารถสังเกตได้จากความต่างของความเข้มสีระหว่างชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> (ลูกศรสีเขียว) และรูกลวง (ลูกศรสีส้ม) ดังแสดงในรูปที่ 4.5C จากการศึกษาผลของอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT พบว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก  $146.3 \pm 9.1$  ไปเป็น  $201.2 \pm 12.2$  nm และความหนาเปลือกเพิ่มขึ้นจาก  $23.7 \pm 2.1$  nm ไปเป็น  $56.8 \pm 5.2$  nm เมื่อปริมาณ TBT เพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT 1:3 ไปจนถึง 1:9 ดังแสดงในรูปที่ 4.5E ผลของอัตราส่วนน้ำหนักร SiO<sub>2</sub>/TBT ต่อขนาดและความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yan และคณะที่สังเคราะห์อนุภาค Black TiO<sub>2</sub> กลวงที่มีความหนาชั้นเปลือกอยู่ในช่วง 20–145 nm โดยการควบคุมปริมาณสารตั้งต้นไททาเนีย [48] นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากอัตราส่วน 1:3 และ 1:5 เกิดการเสียรูป (Deformation) เล็กน้อยเนื่องจากชั้นเปลือกที่บางมากเกินไป ขนาดอนุภาคเฉลี่ยไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากกระบวนการกำจัดแกนน ในขณะที่อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากอัตราส่วน 1:9 พบอนุภาคไททาเนียอิสระดังลูกศรสีน้ำเงินในรูปที่ 4.5D สิ่งเหล่านี้สามารถอาจส่งผลกระทบต่อสมบัติทางแสงได้ ดังนั้นอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน 1:7 จึงถูกเลือกเพื่อศึกษาในลำดับต่อไป ขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดและขนาดของอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> แสดงดังตาราง ค.4 ในภาคผนวก ค



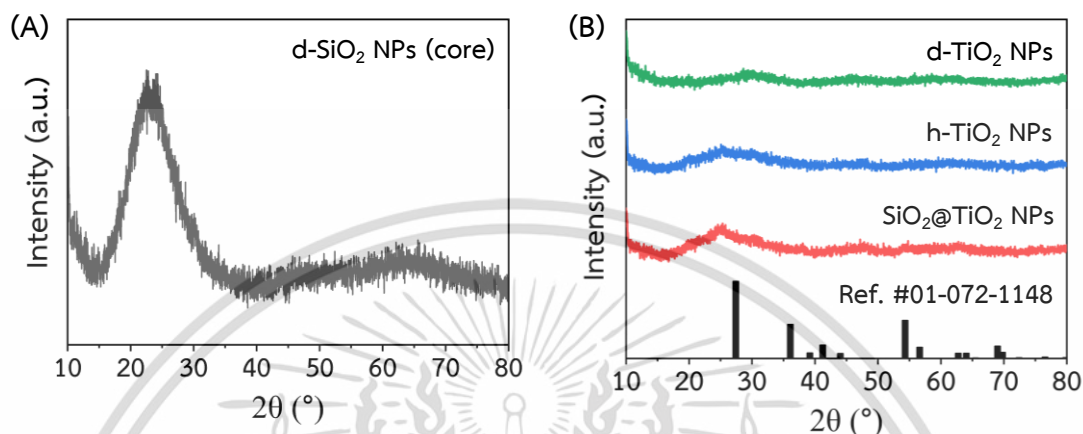
รูปที่ 4.5 ภาพ TEM ของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT เท่ากับ (A) 1:3 (B) 1:5 (C) 1:7 (D) 1:9 และ (E) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลของอัตราส่วนน้ำหนัก SiO<sub>2</sub>/TBT ต่อขนาดอนุภาคและความหนาเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub>

#### 4.2 องค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO<sub>2</sub>

โครงสร้างผลึกของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4.6A ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่ใช้เป็นแกนในการสังเคราะห์มีความเป็นอสัณฐาน จากรูปที่ 4.6B แสดงโครงสร้างผลึกของอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับผลึกรูไทล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

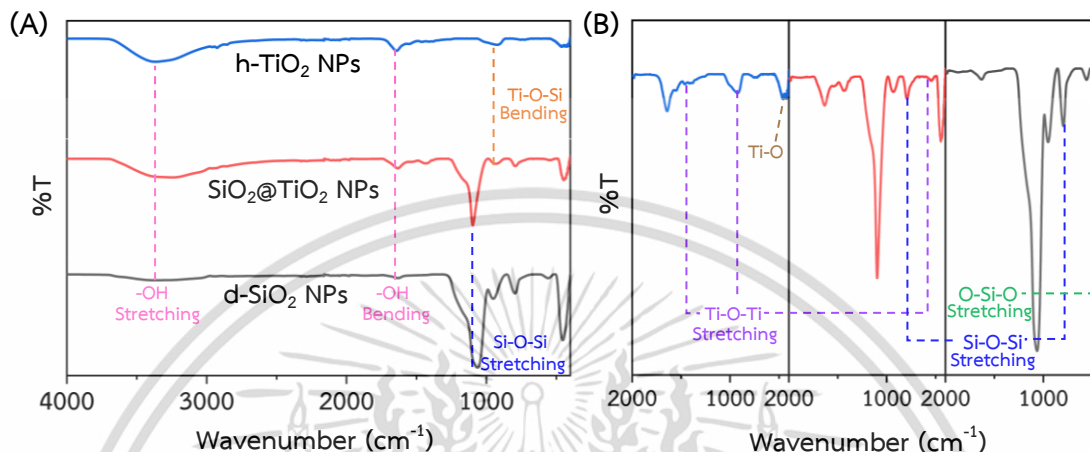
มาตรฐาน ผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ไม่ปรากฏพิกัดใดๆที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกสูงที่นำมาใช้อ้างอิง ซึ่งบ่งชี้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นอสัณฐาน



รูปที่ 4.6 XRD pattern ของ (A) อนุภาค d-SiO<sub>2</sub> ที่ใช้เป็นแกนและ (B) อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> (เส้นสีเขียว) อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> (เส้นสีน้ำเงิน) อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (เส้นสีแดง) ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับ TiO<sub>2</sub> ผลึกสูง (อ้างอิง) #01-072-1148 (เส้นสีดำ)

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วย FT-IR spectra ของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ปรากฏสเปกตรัมที่ช่วงเลขคลื่น 1063.36 และ 1097.60 cm<sup>-1</sup> ซึ่งสอดคล้องกับพันธะ Si-O-Si (Siloxane) แบบยืดไม่สมมาตร (Asymmetric stretching vibration) ภาพขยาย FT-IR spectra ในรูปที่ 4.7B ของอนุภาค d-SiO<sub>2</sub> และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> ปรากฏแถบสเปกตรัมที่ช่วงเลขคลื่น 795.35 และ 792.12 cm<sup>-1</sup> ซึ่งสอดคล้องกับพันธะ Si-O-Si แบบยืดสมมาตร (Symmetric stretching vibration) นอกจากนี้ยังพบพันธะ O-Si-O (Siloxy) แบบยืดและพันธะ Si-OH (Silanol) ที่ช่วงเลขคลื่น 455.08 cm<sup>-1</sup> และ 3360.63 cm<sup>-1</sup> ของ อนุภาค d-SiO<sub>2</sub> [58], [59] ซึ่งพันธะเหล่านี้เป็นพันธะที่พบในโครงสร้างของ SiO<sub>2</sub> อสัณฐานที่สอดคล้องกับผล XRD pattern ในรูปที่ 4.6A อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ยังปรากฏสเปกตรัมที่เลขคลื่นในช่วง 920-960 cm<sup>-1</sup> บ่งชี้ถึงพันธะ Ti-O-Si ซึ่งเป็นพันธะเคมีระหว่าง TiO<sub>2</sub> และ SiO<sub>2</sub> ที่เกิดจากปฏิกิริยาการควบแน่นของ TBT ที่ถูกไฮโดรไลซ์และพันธะ Si-OH บนพื้นผิว SiO<sub>2</sub> เพื่อสร้างชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> ดังแสดงในรูปที่ 4.1B-E [60] แถบสเปกตรัมที่ปรากฏในช่วงเลขคลื่น 1630-1640 cm<sup>-1</sup> และ 3240-3370 cm<sup>-1</sup> สอดคล้องกับหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl groups; -OH) แบบงอและแบบยืดตามลำดับ หลังจากกระบวนการกักแกนอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ไม่ปรากฏพันธะ Siloxane

[61] แถบสเปกตรัมที่เลขคลื่น  $1642.81\text{ cm}^{-1}$  ของอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  อาจแสดงถึงพันธะ  $\text{Ti-OH}$  แบบงอซึ่งบ่งชี้ถึงโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับอยู่บริเวณพื้นผิวอนุภาค [62]



รูปที่ 4.7 (A) FT-IR spectra ของอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  ที่ใช้เป็นแกน (เส้นสีเทา) อนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  (เส้นสีแดง) อนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  (เส้นสีฟ้า) และ (B) ภาพขยายของ FT-IR spectra ที่ wavenumber 2000–400  $\text{cm}^{-1}$

เมื่อพิจารณาที่ภาพขยายของ FT-IR spectrum ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  และอนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 4.7B พบแถบสเปกตรัมที่ช่วงเลขคลื่นประมาณ 500–700  $\text{cm}^{-1}$  และ 1400  $\text{cm}^{-1}$  ที่สอดคล้องกับพันธะ  $\text{Ti-O-Ti}$  แบบยืด [63] อีกทั้งยังพบแถบสเปกตรัมของพันธะ  $\text{Ti-O}$  แบบงอบริเวณเลขคลื่น 423.36  $\text{cm}^{-1}$  [62], [64] สิ่งนี้บ่งชี้ถึง  $\text{TiO}_2$  ที่ปรากฏขึ้นหลังจากกระบวนการเคลือบชั้นไททาเนีย อย่างไรก็ตามแถบสเปกตรัมที่เลขคลื่น 447.26  $\text{cm}^{-1}$  ของอนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  อาจเป็นผลมาจากพันธะ  $\text{Si-O-Si}$  หรือ  $\text{Ti-O-Ti}$  [59]

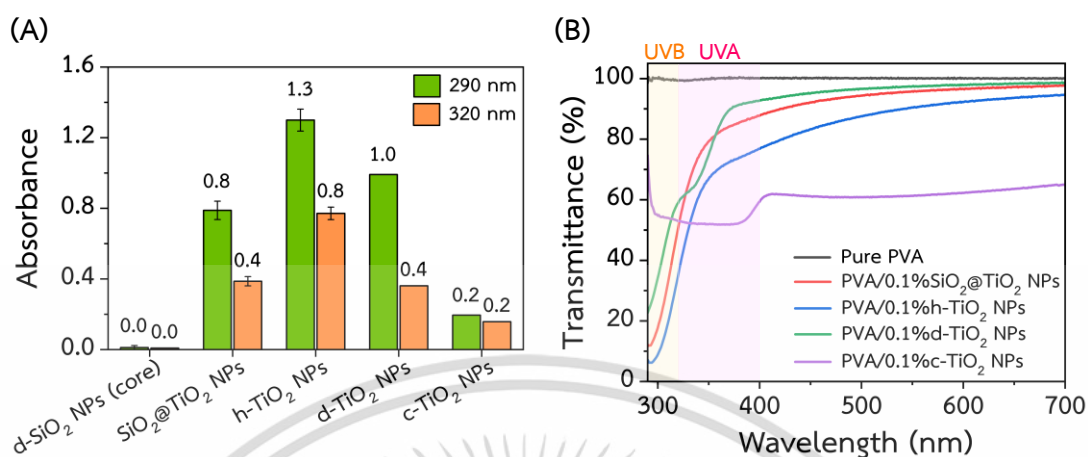
#### 4.3 ผลของโครงสร้างสัณฐานของอนุภาคต่อสมบัติทางแสง

ผลของโครงสร้างสัณฐานของอนุภาคที่เตรียมได้ต่อสมบัติทางแสงจะถูกวิเคราะห์ทั้งในสถานะของเหลวและของแข็ง สมบัติการดูดกลืนรังสี UVB และ UVA ถูกวิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่น 290 nm และ 320 nm ตามลำดับ รูปที่ 4.8A แสดงค่าการดูดกลืนรังสี UV ของอนุภาค  $\text{d-SiO}_2$  อนุภาค  $\text{SiO}_2@TiO_2$  อนุภาค  $\text{h-TiO}_2$  อนุภาค  $\text{d-TiO}_2$  และอนุภาค  $\text{c-TiO}_2$  (Tiona<sup>®</sup> 595) ในสารละลาย EtOH ที่มีความเข้มข้นอนุภาคเท่ากับ 0.02 mg/mL จากผลการศึกษาแสดงค่าการดูดกลืนรังสี UV ได้ตามลำดับดังนี้ อนุภาค  $\text{h-TiO}_2 > \text{อนุภาค d-TiO}_2 > \text{อนุภาค SiO}_2@TiO_2 > \text{อนุภาค c-TiO}_2 > \text{อนุภาค d-SiO}_2$  โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> และอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อัจฉฐานที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสี UV ได้มากกว่าอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ที่มีผลึกรูโกล์และอนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> แบบแกน-เปลือก นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสี UV ของ TiO<sub>2</sub> NPs ที่สังเคราะห์ได้ถูกเปรียบเทียบกับอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ที่มีผลึกรูโกล์ ด้วยการใช้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ (Molar extinction coefficient;  $\epsilon$ ) ที่ความยาวคลื่น 290 nm และ 320 nm ดังสมการ (ข.6) ในภาคผนวก ข [65] จากผลการศึกษาพบว่าค่า  $\epsilon_{290}$  ของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> และอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> เท่ากับ  $5.3 \times 10^{11}$   $4.5 \times 10^{11}$  และ  $1.2 \times 10^{11}$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ตามลำดับและค่า  $\epsilon_{320}$  เท่ากับ  $3.2 \times 10^{11}$   $1.6 \times 10^{11}$  และ  $9.7 \times 10^{10}$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ตามลำดับดังแสดงในตาราง ค.6 ในภาคผนวก ค ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ที่สูงแสดงให้เห็นว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัจฉฐานมีประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสี UV ได้มากกว่าอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อัจฉฐานที่มีขนาดใกล้เคียงกันและอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ที่มีผลึกรูโกล์เนื่องจากรูกลวงภายในโครงสร้างที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสง อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมที่บสามารถส่งผลกระทบต่อสมบัติการลดทอนของรังสี UV (UV attenuation) ในช่วงความยาวคลื่น <350 nm การดูดกลืนแสงเป็นกลไกหลักในการป้องกันรังสี UV ของอนุภาค เมื่ออนุภาค TiO<sub>2</sub> มีขนาดใหญ่มากขึ้นส่งผลให้สมบัติการดูดกลืนลดลงแต่สมบัติในการกระเจิงแสงจะสูงขึ้น ถึงแม้ว่าอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> มีผลึกรูโกล์แต่การกระจายขนาดในช่วงกว้าง (115–350 nm) ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงลดลงได้เมื่อเทียบกับอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> และอนุภาค d-TiO<sub>2</sub> อัจฉฐานที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า [19], [20], [66], [67] ผลลัพธ์เหล่านี้สามารถบอกเป็นนัยได้ว่าประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV อาจไม่ได้ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอะตอมหรือความเป็นผลึกเท่านั้น สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าแม้ไม่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดผลึก อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัจฉฐานที่มีโครงสร้างกลวงก็มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสี UV ได้ดี ซึ่งนอกจากสมบัติพื้นฐานในการป้องกันรังสี UV ที่ดีของ TiO<sub>2</sub> แล้ว สัจฉฐานวิทยาของอนุภาค เช่น โครงสร้างกลวงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติการลดทอนรังสี UV [5] เนื่องจากประสิทธิภาพการลดทอนรังสี UV ของ TiO<sub>2</sub> ขึ้นอยู่กับสมบัติการสะท้อน การกระเจิงและการดูดกลืน [20], [66] ความแตกต่างของค่าดัชนีการหักเหระหว่างชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> อัจฉฐาน ( $n \sim 2.2 - 2.3$ ) [68] และรูกลวง (อากาศ  $n \sim 1.0$ ) หรือแกน SiO<sub>2</sub> ( $n \sim 1.45$ ) [69] ส่งผลให้รังสี UV ที่ผ่านชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> เข้าสู่รูกลวง เกิดการสะท้อนหลายครั้ง (Multiple reflection) ภายในรูกลวง รังสีบางส่วนสามารถกระทบและทะลุผ่านชั้นเปลือกในด้านตรงข้าม ในขณะที่รังสีอีกส่วนหนึ่งจะถูกดูดซับภายในรูกลวง ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ [9], [70], [71], [72], [73], [74]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(C)

Pure PVA	PVA/0.1%w/v SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> NPs	PVA/0.1%w/v h-TiO <sub>2</sub> NPs	PVA/0.1%w/v d-TiO <sub>2</sub> NPs	PVA/0.1%w/v c-TiO <sub>2</sub> NPs
Department of Chemical Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang	Department of Chemical Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang	Department of Chemical Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang	Department of Chemical Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang	Department of Chemical Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

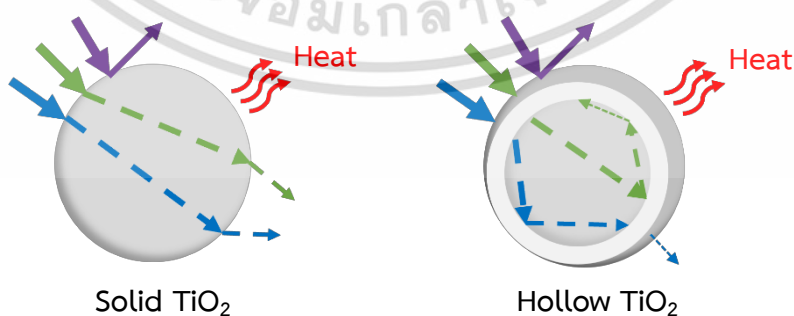
รูปที่ 4.8 (A) ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 290 และ 320 nm ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ในผลึกรูทูล์ (B) ค่าการส่องผ่านแสง (%T) และ (C) ภาพถ่ายจริงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v

กลไกการป้องกันรังสี UV ของอนุภาคที่มีโครงสร้างทึบและโครงสร้างกลวงแสดงดังในรูปที่ 4.9 เมื่อรังสี UV กระทบที่ผิวของอนุภาคที่มีโครงสร้างทึบ แสงบางส่วนที่ผ่านเข้าไปจะเกิดการหักเหเนื่องมาจากความแตกต่างของค่าดัชนีการหักเหแสง แสงที่ไม่ได้ผ่านเข้าไปอนุภาคจะเกิดการสะท้อนหรือดูดกลืนบริเวณพื้นผิวอนุภาค รังสี UV ที่ถูกดูดกลืนจะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน ในขณะที่เมื่อรังสี UV กระทบที่ชั้นเปลือกของอนุภาคกลวงจะเกิดการสะท้อนหรือดูดกลืนบริเวณพื้นผิวอนุภาคได้เช่นเดียวกับอนุภาคทึบ รังสี UV บางส่วนสามารถผ่านชั้นเปลือกเข้าสู่รูกลวงภายในโครงสร้าง ความแตกต่างของค่าดัชนีการหักเหแสงทำให้เกิดการสะท้อนหรือการกระเจิงจากพื้นผิวด้านในของชั้นเปลือกซึ่งนำไปสู่การสะท้อนหลายๆครั้งภายในรูกลวง สิ่งนี้ส่งผลให้พลังงานของรังสี UV ลดลงและถูกดูดกลืนอยู่ภายในรูกลวง ถึงแม้ว่า TiO<sub>2</sub> NPs อัสัณฐาน (n ~2.2–2.3) [68] มีค่าดัชนีการหักเหต่ำกว่า TiO<sub>2</sub> ที่มีรูผลึกรูทูล์ (n ~2.5–2.8) [2] อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่ารูกลวงภายในโครงสร้างสามารถลดค่าดัชนีหักเหแสงที่ต่ำของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TiO<sub>2</sub> อัจฉริยะได้โดยมีส่วนช่วยให้เกิดการสะท้อนหลายๆ ครั้ง ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้

นอกจากการดูดกลืนรังสี UV ในสภาวะของเหลว อนุภาคที่มีโครงสร้างพื้นฐานต่างกันถูกนำไปผสมในสารละลาย PVA เพื่อเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตและตรวจสอบสมบัติการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 290–700 nm สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 4.8B ผลการศึกษาพบว่าฟิล์ม PVA/0.1%w/v h-TiO<sub>2</sub> ที่มีอนุภาคกลวงเป็นตัวกรองรังสี UV มีสเปกตรัมการส่องผ่านต่ำกว่าฟิล์ม PVA/0.1%w/v d-TiO<sub>2</sub> ฟิล์ม PVA/0.1%w/v SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> และฟิล์ม PVA ที่ไม่มีการเติมอนุภาคใดๆ ในช่วงรังสี UV และช่วงแสง Visible ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะที่สนับสนุนว่าฟิล์ม PVA ที่มีอนุภาคนาโนโดปามีน-เมลานินทรงกลมกลวงเป็นสารดูดกลืนรังสีให้ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้ดีกว่าฟิล์มที่ใช้อนุภาคนาโนโดปามีน-เมลานินทรงกลมทึบ เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณอนุภาคเท่ากัน [36] อย่างไรก็ตามฟิล์ม PVA/0.1% w/v c-TiO<sub>2</sub> มีการส่องผ่านในช่วงรังสี UVA-I และช่วงแสง Visible ต่ำกว่าฟิล์มชนิดอื่นๆ อาจเป็นผลมาจากค่าดัชนีหักเหที่สูงของผลึกรูทิลของอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> อีกทั้งอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> มีการกระจายขนาดอนุภาคในช่วงกว้าง (115–350 nm) ซึ่งมีอนุภาคขนาดใหญ่จำนวนมากดังแสดงในรูปที่ 4.2B ส่งผลให้เกิดการกระเจิงแสงในช่วงแสง Visible จึงทำให้ฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> มีความขุ่นมากกว่าฟิล์มชนิดอื่นๆ ดังแสดงในภาพถ่ายของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้ในรูปที่ 4.8C พบว่าฟิล์ม PVA/0.1%w/v h-TiO<sub>2</sub> และฟิล์ม PVA/0.1%w/v d-TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้มีความโปร่งใสใกล้เคียงกับฟิล์ม PVA เปล่าและมีความโปร่งใสมากกว่าฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> แต่ยังคงมีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ที่ดีซึ่งสอดคล้องกับผลสเปกตรัมการส่องผ่านในรูปที่ 4.8B ผลการศึกษาเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าถึงแม้อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัจฉริยะมีค่าดัชนีหักเหแสงที่ต่ำกว่าผลึกรูทิล แต่การสะท้อนหลายๆ ครั้งภายในโครงสร้างกลวงของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้โดยไม่สร้างความทึบแสงต่อวัสดุ



รูปที่ 4.9 กลไกการป้องกันแสงแดดของอนุภาคที่มีโครงสร้างกลมทึบ (ซ้าย) เปรียบเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวง (ขวา)

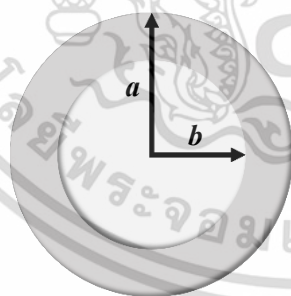
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากโครงสร้างกลวงจะมีผลต่อกลไกในการป้องกันแสงแดดแล้ว มีงานวิจัยที่กล่าวถึงผลของโครงสร้างกลวงต่อสมบัติทางแสงในแง่ของจำนวนอนุภาค Lee และคณะศึกษาผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาคที่มีโครงสร้างทรงกลมทึบและทรงกลมกลวงต่อสมบัติทางแสงในแง่ของจำนวนอนุภาค ดังสมการ ที่ (4.1) และ (4.2) ตามลำดับ โดยพลังงานการดูดกลืนทั้งหมดของอนุภาคนาโน ( $W_{\text{tot}}$ ) มีความสัมพันธ์แบบแปรผันตรงกับจำนวนอนุภาค ( $N_{\text{particle}}$ ) [75]

$$W_{\text{tot}} \propto N_{\text{dense}} = \frac{3M}{4\pi\rho a^3} \quad (4.1)$$

$$W_{\text{tot}} \propto N_{\text{hollow}} = \frac{3M}{4\pi\rho(a^3 - b^3)} \quad (4.2)$$

โดยที่  $M$  และ  $\rho$  คือน้ำหนักและความหนาแน่นของสาร  $a$  คือรัศมีของอนุภาคและ  $b$  คือรัศมีของแกนหรือรูกลวงดังแสดงในรูปที่ 4.10 หากพิจารณาผลของโครงสร้างต่อจำนวนอนุภาคของอนุภาคกลวง (อนุภาค h-TiO<sub>2</sub>-1:7 ขนาดอนุภาค ~196.6 nm) และอนุภาคทึบ (อนุภาค d-TiO<sub>2</sub> ขนาดอนุภาค ~197.2 nm) ที่มีขนาดใกล้เคียงกันตามสมการข้างต้น พบว่าหากใส่อนุภาคลงในสารละลายหรือฟิล์มด้วยน้ำหนักที่เท่ากัน อนุภาคทรงกลมกลวงที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าอาจมีจำนวนอนุภาคที่มากกว่าอนุภาคทรงกลมทึบถึง 1.2 เท่า



$$\text{Structural factor} = \frac{1}{a^3 - b^3}$$

$a$  = รัศมีของอนุภาค

$b$  = รัศมีของแกนหรือรูกลวง

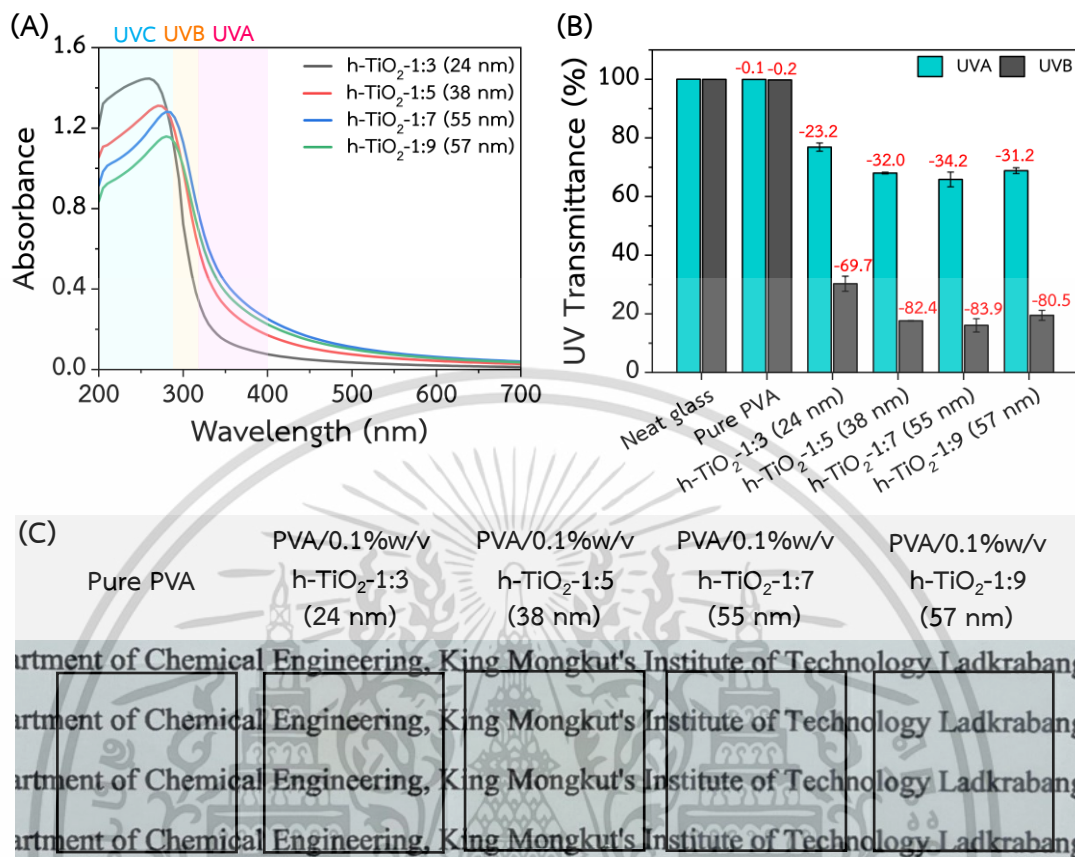
รูปที่ 4.10 ภาพประกอบแสดงค่า Structural factor ของอนุภาคกลวง

#### 4.4 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ต่อสมบัติทางแสง

เมื่อกำหนดให้ขนาดแกน SiO<sub>2</sub> ที่ใช้เป็นแกนมีขนาดเท่ากัน ความหนาชั้นเปลือกของอนุภาคกลวง เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติการลดทอนรังสี UV ของ TiO<sub>2</sub> NPs ได้ รูปที่ 4.11A แสดงสเปกตรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดูดกลืนแสงของอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  ที่มีความหนาชั้นเปลือกต่างกัน (24–57 nm) จากผลการศึกษาพบว่าอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  ที่มีความหนาชั้นเปลือกบางกว่ามีการดูดกลืนแสงสูงกว่าอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  ที่มีชั้นเปลือกหนากว่าในช่วงความยาวคลื่นที่สั้น (ช่วงรังสี UVC) โดยเมื่อพิจารณาสมการ ที่ (4.1) และ (4.2) จะพบว่าความสามารถในการดูดกลืนแสงแปรผันตรงกับค่า Structural factor หากกำหนดให้อนุภาคที่ใส่ในสารละลายหรือฟิล์มมีน้ำหนักเท่ากัน (ขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน) เมื่อความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  มากขึ้นส่งผลให้ค่า Structural factor ต่ำลงดังตาราง ค.7 จำนวนอนุภาคกลางที่จะใส่ในสารละลายหรือฟิล์มจะน้อยลง ความสามารถในการดูดกลืนแสงจึงอาจลดลงได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ [40], [75], [76] ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงรังสี UVA และ UVB พบว่าเมื่อความหนาชั้นเปลือกมากขึ้นจาก 24 nm ไปสู่ 55 nm และขนาดอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  เพิ่มมากขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น (Redshift) ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนรังสี UVA และ UVB สูงขึ้น สิ่งนี้ส่งผลดีต่อสมบัติการป้องกันรังสี UV ในช่วงกว้าง [76] อย่างไรก็ตามเมื่อความหนาเปลือกเพิ่มขึ้นไปสู่ 57 nm สเปกตรัมการดูดกลืนแสงลดลงเล็กน้อย อาจเป็นผลมาจากอนุภาค  $\text{TiO}_2$  อีกระนาบเล็กที่พบในอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$ -1:9 สามารถส่งผลให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นลง (Blueshift) [77] และส่งผลต่อจำนวนอนุภาคกลางที่ถูกใส่ลงในสารละลายและฟิล์มอีกด้วย ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าความหนาชั้นเปลือกของอนุภาคกลางสามารถส่งผลต่อความสามารถในการดูดกลืนแสงและอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  ที่มีความหนาชั้นเปลือก 55 nm มีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงที่สุด



รูปที่ 4.11 (A) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วน SiO<sub>2</sub>/TBT เท่ากับ 1:3 1:5 1:7 และ 1:9 (B) เปรอ์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (C) ภาพถ่ายจริงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v

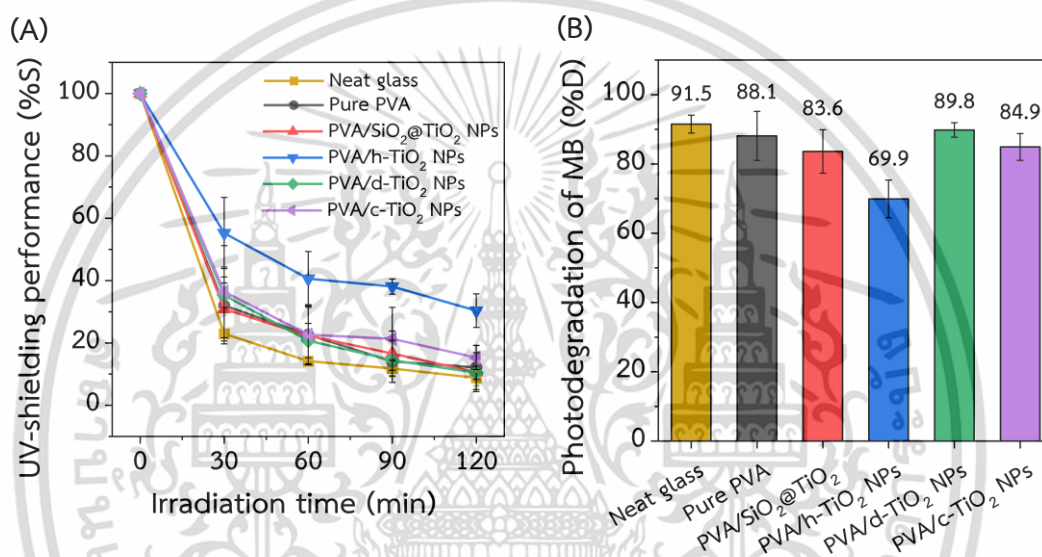
ผลการศึกษาในหัวข้อ 4.3 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างกลวงของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ได้ถึงแม้ TiO<sub>2</sub> รูปผลึกอสังฐานจะมีค่าดัชนีการหักเหที่ต่ำกว่า TiO<sub>2</sub> ที่เป็นผลึก ดังนั้นผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ต่อสมบัติการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตจะถูกตรวจสอบโดยการวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านรังสี UVA และ UVB ดังสมการที่ (ข.7.1) และ (ข.7.2) ตามลำดับ รูปที่ 4.11B แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์ม PVA ที่ใช้อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่มีความหนาชั้นเปลือกต่างๆเป็นตัวกรองรังสี UV มีค่าการส่องผ่านของรังสี UVA และรังสี UVB ต่ำลงประมาณ 20–30% และ 65–85% ตามลำดับเมื่อเทียบกับกระจกเปล่า สิ่งนี้บ่งชี้ว่า อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> มีคุณสมบัติในการป้องกันรังสี UV ที่ดีและความหนาชั้นเปลือกยังสามารถกำหนดปริมาณของการดูดกลืนรังสี UV ได้อีกด้วย โดยเมื่อความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 24 nm ไปสู่ 55 nm

ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงขึ้นและจากนั้นจะลดลงที่ความหนาชั้นเปลือก 57 nm ดังตาราง ค.6 ซึ่งสอดคล้องกับผลสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในสารละลายดังรูปที่ 4.11A เมื่อความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> มากขึ้น ส่งผลให้แสงสามารถส่องผ่านฟิล์มได้น้อยลง [36] อย่างไรก็ตามชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> ที่หนามากเกินไปหรืออนุภาค TiO<sub>2</sub> อิสระที่เกิดขึ้นอาจส่งผลให้การส่องผ่านของฟิล์มในช่วงรังสีทั้งหมดลดลงได้ [36], [38] หากชั้นเปลือก TiO<sub>2</sub> หนามากเกินไปอาจทำให้แสงมีความสามารถในการผ่านชั้นเปลือกเข้าสู่รูกลวงได้น้อยลง แต่หากชั้นเปลือกบางมากเกินไป ชั้นเปลือกอาจฉีกขาด อนุภาคเกิดการเสียดสีและอาจเกิดการรวมตัวกันได้ง่าย สิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยที่สามารถส่งผลต่อสมบัติทางแสงได้ [38] ภาพถ่ายจริงของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่มีอนุภาค 0.1%w/v ในรูปที่ 4.11C แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่มีอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> เหล่านี้มีความใสใกล้เคียงกับฟิล์ม PVA เปล่าและไม่ก่อให้เกิดความทึบแสงเมื่อเทียบกับอนุภาค c-TiO<sub>2</sub> ด้วยเหตุนี้ค่าที่เหมาะสมของโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคกลวง เช่น ขนาดอนุภาค รูปทรง ความหนาชั้นเปลือก ตลอดจนขนาดรูกลวงจึงขึ้นอยู่กับสมบัติที่ต้องการและการนำไปประยุกต์ใช้งาน ในงานวิจัยนี้อนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่มีความหนาชั้นเปลือก 55 nm ให้การป้องกันรังสี UV สูงที่สุดทั้งในสถานะของเหลวและเมื่อนำไปประยุกต์ใช้ในฟิล์มนาโนคอมโพสิต มีงานวิจัยอื่นๆที่ศึกษาผลทางแสงของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่เป็นผลึกและมีความหนาชั้นเปลือกต่างกัน Kang และคณะรายงานว่าฟิล์ม PA ที่มีอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อนาเทสที่มีขนาดอนุภาค 297 nm และมีความหนาชั้นเปลือก 43 nm มีสมบัติการป้องกันความร้อน การป้องกันรังสี UV และสมบัติทางกลดีที่สุด โดยฟิล์มที่มีอนุภาคเหล่านี้สามารถลดค่าการส่องผ่านรังสี UV ที่ความยาวคลื่น 400 nm ได้ถึง 80% เมื่อเทียบกับฟิล์ม PA ที่ไม่มีอนุภาค [38] ในงานวิจัยนี้ถึงแม้ว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัจฉริยะจะมีค่าดัชนีหักเหแสงต่ำ แต่ฟิล์ม PVA/h-TiO<sub>2</sub> สามารถลดการส่องผ่านรังสี UVA และรังสี UVB ได้มากกว่า 20% และ 65% ตามลำดับ โดยมีอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัจฉริยะเหล่านี้เพียงแค่ 0.1%w/v

#### 4.5 ประสิทธิภาพในการป้องกันแสงแดดของฟิล์มนาโนคอมโพสิต PVA/h-TiO<sub>2</sub>

การทดสอบประสิทธิภาพการป้องกันแสงแดดทำโดยการนำฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มาป้องกันการสลายตัวของสารละลาย MB ภายใต้สภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและได้รับการฉายรังสี UVA และ UVB รูปที่ 4.12 แสดงประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของฟิล์ม (%S) และเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB ที่ได้รับการป้องกันจากฟิล์มชนิดต่างๆ (%D) พบว่าฟิล์มที่ใช้อนุภาค h-TiO<sub>2</sub>-1:7 ที่มีความหนาชั้นเปลือก 55 nm เป็นตัวกรองรังสี UV มีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงที่สุดในระหว่างการฉายรังสีที่เวลาต่างๆ เมื่อเทียบกับฟิล์มที่เตรียมจากโครงสร้างอื่นๆดังแสดงในรูปที่ 4.12A ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในหัวข้อที่ 4.3 และ 4.4 ที่พบว่าฟิล์มที่มีอนุภาค h-TiO<sub>2</sub>

สามารถลดการส่องผ่านของรังสี UV ได้สูงที่สุด ซึ่งส่งผลให้สารละลาย MB ที่ถูกป้องกันด้วยฟิล์ม PVA/h-TiO<sub>2</sub> และได้รับการฉายรังสีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีการสลายตัวของเม็ดสีต่ำที่สุดที่ค่า 69% ดังแสดงในรูปที่ 4.12B สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> อัดแน่นสามารถนำมาใช้เป็นตัวกรองรังสี UV ได้เป็นอย่างดีทั้งในสถานะของเหลวและในฟิล์ม นอกจากนี้หากพิจารณาที่ภาพถ่ายจริงของฟิล์มที่มีอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> พบว่าไม่ก่อให้เกิดความทึบแสงในช่วง Visible light ต่อวัสดุเนื่องจากความเป็นอัญฐานที่มีค่าดัชนีการหักเหต่ำกว่าอนุภาค TiO<sub>2</sub> ที่เป็นผลึกแสดงดังรูปที่ 4.8C



รูปที่ 4.12 (A) ค่าประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของฟิล์ม (%S) (B) ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB ที่ได้รับการป้องกันจากฟิล์มชนิดต่างๆ (%D)

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  อสังฐานและมีความหนาชั้นเปลือกประมาณ 24–57 nm ได้ด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้การควบคุมอัตราส่วนน้ำหนัก  $\text{SiO}_2/\text{TBT}$  และศึกษาประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ทั้งในสภาวะของเหลวและของแข็ง ผลการศึกษาพบว่าความแตกต่างของค่าดัชนีการหักเหแสงของโครงสร้างกลวงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการลดทอนรังสี UV ส่งผลให้อนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  อสังฐานมีประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ได้ดีกว่าอนุภาค  $d\text{-TiO}_2$  อสังฐานและอนุภาค  $c\text{-TiO}_2$  ที่มีผลึกรูทูล์ทั้งในสภาวะสารละลายและฟิล์มนาโนคอมโพสิตโดยไม่ก่อให้เกิดความทึบแสงในช่วง Visible light เนื่องจากอนุภาคอสังฐานมีค่าดัชนีหักเหที่ต่ำกว่าผลึกรูทูล์ นอกจากโครงสร้างสังฐานแล้ว ความหนาชั้นเปลือกที่มากขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV สูงขึ้นและจากนั้นลดลงเมื่ออนุภาคมีความหนาชั้นเปลือกมากเกินไป ฟิล์ม PVA ที่ใช้อนุภาค  $h\text{-TiO}_2\text{-1:7}$  ที่มีความหนาชั้นเปลือก 55 nm เป็นตัวกรองรังสี UV ให้ประสิทธิภาพในการส่องผ่านรังสี UV ต่ำที่สุด มีประสิทธิภาพในการป้องกันเม็ดสีมากที่สุดจึงส่งผลให้สารละลาย MB ที่ได้รับการป้องกันด้วยฟิล์มนี้มีการสลายตัวของเม็ดสีต่ำที่สุด อนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  อสังฐานและมีโครงสร้างกลวงจึงมีความน่าสนใจนำมาพัฒนาเป็นตัวกรองรังสี UV ทางเลือกเพื่อลดปริมาณการใช้และการสะสมของ  $\text{TiO}_2$  ในสิ่งแวดล้อมได้

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาผลของโครงสร้างสังฐานต่อผลทางแสงเพิ่มเติม เพื่อพัฒนาและปรับปรุงโครงสร้างอนุภาค  $h\text{-TiO}_2$  อสังฐาน เช่น เพิ่มขนาดรูกลวงและลดความหนาชั้นเปลือก เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการลดทอนรังสี UV มากขึ้น
2. ควรทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคเพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับเมทริกซ์หลายๆ ชนิด
3. หากมีการนำไปประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนบุคคลและเครื่องสำอางควรมีการศึกษาและทดสอบความปลอดภัยของอนุภาค เช่น การทดสอบความเป็นพิษ (Cytotoxicity) ต่อเซลล์เพาะเลี้ยงที่เหมาะสม

## เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, and M. Matsumura. “Synergism Between Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Particles in Photocatalytic Oxidation of Naphthalene.” **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 244, no. 2, 2003. pp. 383–391.
- [2] D. Hanaor and C. C. Sorrell. “Review of the anatase to rutile phase transformation.” **J. Mater. Sci.**, vol. 46, no. 4, 2011. pp. 855–874.
- [3] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. M. Al-Hussaini. “Review on: Titanium Dioxide Applications.” **Energy Procedia.**, vol. 157, 2019. pp. 17–29.
- [4] Grand View Research. “Titanium Dioxide Market Size, Share & Trends Analysis Report.” 2022.
- [5] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, and T. Bein. “Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials.” **Chem. Rev.**, vol. 114, no. 19, 2014. pp. 9487–9558.
- [6] J. B. Joo, I. Lee, M. Dahl, G. D. Moon, F. Zaera, and Y. Yin. “Controllable Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow shells: Toward an efficient photocatalyst.” **Adv. Funct. Mater.**, vol. 23, no. 34, 2013. pp. 4246–4254.
- [7] X. P. Lin, D. M. Song, X. Q. Gu, Y. L. Zhao, and Y. H. Qiang. “Synthesis of hollow spherical TiO<sub>2</sub> for dye-sensitized solar cells with enhanced performance.” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 263, 2012. pp. 816–820.
- [8] D. Liu and Y. Bi. “Controllable fabrication of hollow TiO<sub>2</sub> spheres as sustained release drug carrier.” **Adv. Powder Technol.**, vol. 30, no. 10, 2019. pp. 2169–2177.
- [9] Y. Bao *et al.*, “Fabrication of Hollow TiO<sub>2</sub> Spheres and Effect on Properties of Polyacrylate Film.” **Chem. J. Chinese Univ.**, vol. 38, no. 12, 2017. pp. 2328–2336.
- [10] N. Thiwakornkitkul and T. Suteewong. “Effect of Morphology of Titanium Dioxide Nanoparticles on Photocatalytic Activity.” in **IOP Conference Series: Materials**

**Science and Engineering**, 2019. p. 012021.

- [11] H. Bao, H. Zhang, G. Liu, Y. Li, and W. Cai. “Nanoscaled Amorphous TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres: TiCl<sub>4</sub> Liquid Droplet-Based Hydrolysis Fabrication and Strong Hollow Structure-Enhanced Surface-Enhanced Raman Scattering Effects.” **Langmuir**, vol. 33, no. 22, pp. 5430–5438, 2017.
- [12] D. H. Sliney, M. Bitran, and W. Murray. “Infrared, Visible, and Ultraviolet Radiation.” **Patty’s Toxicology**. Sixth., E. Bingham and B. Cohrssen, Eds., John Wiley & Sons, Inc., 2012. pp. 169–208.
- [13] D. Barolet, F. Christiaens, and M. R. Hamblin. “Infrared and skin: Friend or foe.” **J. Photochem. Photobiol. B Biol.**, vol. 155, 2016. pp. 78–85.
- [14] D. Mohania *et al.*, “Ultraviolet Radiations: Skin Defense-Damage Mechanism.” **Advances in Experimental Medicine and Biology**, 2017. pp. 71–87.
- [15] T. Lu, E. Solis-Ramos, Y. Yi, and M. Kumosa. “UV degradation model for polymers and polymer matrix composites.” **Polym. Degrad. Stab.**, vol. 154, 2018. pp. 203–210.
- [16] United States Environmental Protection Agency. “Sunscreen: The Burning Facts.” 2006.
- [17] International Agency for Research on Cancer. **Chemical and physical characteristics of sunscreen constituents**, vol. 5, 2016.
- [18] E. B. Manaia, R. C. K. Kaminski, M. A. Corrêa, and L. A. Chiavacci. “Inorganic UV filters.” **Brazilian J. Pharm. Sci.**, vol. 49, no. 2, 2013. pp. 201–209.
- [19] K. Morabito, N. C. Shapley, K. G. Steeley, and A. Tripathi. “Review of sunscreen and the emergence of non-conventional absorbers and their applications in ultraviolet protection.” **Int. J. Cosmet. Sci.**, vol. 33, 2011. pp. 385–390.
- [20] T. A. Egerton and I. R. Tooley. “UV absorption and scattering properties of inorganic-based sunscreens.” **Int. J. Cosmet. Sci.**, vol. 34, 2012. pp. 117–122.

- [21] R. K. Gupta, B. Bills, M. Dubey, D. Galipeau, and Q. H. Fan. “Light Scattering Behavior of Oxide Nanoparticles.” **IEEE Int. Conf. Electro-Information Technol.**, 2013. pp. 2–6.
- [22] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, and C. S. Lee. “Role of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Structural Design Morphology in Photocatalytic Air Purification.” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 269, 2020. p. 11875.
- [23] H.-J. Kwon, Y.-W. Lee, H.-S. Kim, C.-K. Zhoh, and K.-W. Park. “One-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures with improved UV-blocking properties.” **Mater. Lett.**, vol. 93, 2013. pp. 175–178.
- [24] S. Sarapunth, D. N. Chaimoon, and D. P. Pengchai. “Leachate Treatment with Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>).” **KKU Res J (GS)**, vol. 16, no. 2, 2016. pp. 36–48.
- [25] J.-C. Auger, V. A. Martinez, and B. Stout. “Theoretical study of the scattering efficiency of rutile titanium dioxide pigments as a function of their spatial dispersion.” **J. Coat. Technol. Res.**, 2009. pp. 89–97.
- [26] D. Fakin, K. S. Kleinschek, and A. Ojstršek. “The role of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the UV protection ability and hydrophilicity of polyamide fabrics.” in **Acta Physica Polonica A**, Fethiye, Turkey, 2015. pp. 943–946.
- [27] C. Wang, X. Sheng, D. Xie, X. Zhang, and H. Zhang. “High-performance TiO<sub>2</sub>/polyacrylate nanocomposites with enhanced thermal and excellent UV-shielding properties.” **Prog. Org. Coatings**, vol. 101, 2016. pp. 597–603.
- [28] J. Labille *et al.*, “Evaluation of the environmental exposure to nanoparticulate UV-filters used in sunscreens.” in **Goldschmidt geochemistry conference**, Boston, [Online]. Available: <https://phys.org/news/2018-08-scientists-titanium-dioxide-sunscreen-polluting.html>. 2018.
- [29] R. J. Miller, S. Bennett, A. A. Keller, S. Pease, and H. S. Lenihan. “TiO<sub>2</sub> nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton,” **PLoS One**, vol. 7, no. 1, 2012. p. e30321.

- [30] R. Watanaruangrong. “The development of physical sunscreen formulation containing Centella Asiatica extract.” **Dis. Control J.**, vol. 47, no. 4, 2021. pp. 1051–1062.
- [31] B. L. Diffy and J. Robson. “A New Substrate to Measure Sunscreen Protection Factors Throughout the Ultraviolet Spectrum.” **J. Soc. Cosmet. Chem.**, vol. 40, no. 5, 1989. pp. 127–133.
- [32] J. S. Mansur, M. N. R. Breder, M. C. A. Mansur, and R. D. Azulay. “Determinação Do Fator De Proteção Solar Por Espectrofotometria.” **An Bras Dermatol Rio Janeiro**, vol. 61, 1986. pp. 121–124.
- [33] R. M. Sayre, P. P. Agin, G. J. LeVee, and E. Marlowe. “A Comparison of in Vivo and in Vitro Testing of Sunscreening Formulas. Photochemistry and Photobiology.” **Photochem. Photobiol.**, vol. 29, no. 3, 1979. pp. 559–566.
- [34] ร. ชูโตประพัฒน์. “สารป้องกันแสงแดดและวิธีการประเมินประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ป้องกันแสงแดด.” 2563. pp. 1–20.
- [35] J. Yoo, H. Kim, H. Chang, W. Park, S. K. Hahn, and W. Kwon. “Biocompatible Organosilica Nanoparticles with Self-Encapsulated Phenyl Motifs for Effective UV Protection.” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 12, 2020. pp. 9062–9069.
- [36] Y. Wang *et al.*, “A Novel UV-Shielding and Transparent Polymer Film: When Bioinspired Dopamine – Melanin Hollow Nanoparticles Join Polymers.” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 9, 2017. pp. 36281–36289.
- [37] Y. Bao, R. Guo, and J. 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 Appl. Mater. Interfaces**, vol. 12, no. 21, 2020. pp. 24250–24261.
- [38] Q. Kang, Y. Bao, M. Li, and J. Ma. “Effect of Wall Thickness of Hollow TiO<sub>2</sub> Spheres on Properties of Polyacrylate Film: Thermal Insulation, UV-shielding and Mechanical Property.” **Prog. Org. Coatings**, vol. 112, pp. 153–161, 2017.

- [39] N. Pukveera, D. Polpanich, and T. Suteewong. “Fabrication and Characterization of PVA/SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles.” in **The 16<sup>th</sup> TSAE International Conference & 24<sup>th</sup> TSAE National Conference, Chonburi**, pp. 25–30. [Online]. Available: <https://tsae2023.rmutto.ac.th>. 2023.
- [40] H. Razavi-Khosroshahi, S. Wenhao, and M. Fuji. “Synthesis of TiO<sub>2</sub> Hollow Nanoparticles with Different Shell Thickness and Effect of Structure on Photocatalytic Activity.” **Solid State Sci.**, vol. 103, 2020. p. 106179.
- [41] C. Han, R. Luque, and D. D. Dionysiou. “Facile preparation of controllable size monodisperse anatase titania nanoparticles,” **Chem. Commun.**, vol. 48, no. 13, 2012. pp. 1860–1862.
- [42] D. Promlok, K. Sonongbua, M. Wilepsuwan, T. Suteewong, and P. Tangboriboonrat. “Hollow natural rubber latex particles as bio-based alternative white pigment for coating applications.” **Ind. Crop. Prod.**, vol. 188, 2022. p. 115593.
- [43] A. A. Abd El Khalk, M. A. Betiha, A. S. Mansour, M. G. Abd El Wahed, and A. M. Al-Sabagh. “High Degradation of Methylene Blue Using a New Nanocomposite Based on Zeolitic Imidazolate Framework-8.” **ACS Omega**, vol. 6, no. 40, 2021. pp. 26210–26220.
- [44] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.” **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 26, no. 1, 1968. pp. 62–69.
- [45] G. H. Bogush and C. . Z. IV. “Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides.” **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 142, no. 1, 1991. pp. 1–18.
- [46] L. Zhang, D. Shi, B. Liu, G. Zhang, Q. Wang, and J. Zhang. “A facile hydrothermal etching process to in situ synthesize highly efficient TiO<sub>2</sub>/Ag nanocube photocatalysts with high-energy facets exposed for enhanced photocatalytic performance.” **CrystEngComm**, vol. 18, no. 34, 2016. pp. 6444–6452.

- [47] D. Wang *et al.*, “Effect of thickness and microstructure of TiO<sub>2</sub> shell on photocatalytic performance of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/mTiO<sub>2</sub> core-shell composites.” **Phys. status solidi**, vol. 214, no. 3, 2017. p. 1600665.
- [48] Z. Yan *et al.*, “Hollow Structured Black TiO<sub>2</sub> with Thickness-controllable Microporous Shells for Enhanced Visible-light-driven Photocatalysis.” **Microporous Mesoporous Mater.**, vol. 323, 2021. p. 111228.
- [49] J. B. Joo, Q. Zhang, I. Lee, M. Dahl, F. Zaera, and Y. Yin. “Mesoporous Anatase Titania Hollow Nanostructures through Silica-Protected Calcination.” **Adv. Funct. Mater.**, vol. 22, no. 1, 2011. pp. 166–174.
- [50] X. Xu, L. Zhang, S. Zhang, Y. Wang, B. Liu, and Y. Ren. “Core–Shell Structured Phenolic Polymer@TiO<sub>2</sub> Nanosphere with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Efficiency.” **Nanomaterials**, vol. 10, no. 3, 2020. p. 467.
- [51] R. Chen, S. Ding, B. Wang, and X. Ren. “Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> Novel Core-Shell Photocatalyst by Ultrasonic Method and Its Photocatalytic Degradation Activity.” **Coatings**, vol. 12, no. 10, 2022. p. 1407.
- [52] H. Mehranpour, M. Askari, and M. Sasani. “Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.” **Nanomaterials**, 2011.
- [53] X. Ji *et al.*, “Cactus-like double-shell structured SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> microspheres: Fabrication, electrorheological performances and microwave absorption.” **J. Ind. Eng. Chem.**, vol. 56, 2017. pp. 203–211.
- [54] W. Ratirotjanakul, T. Suteewong, D. Polpanich, and P. Tangboriboonrat, “Amino acid as a biodegradation accelerator of mesoporous silica nanoparticles.” **Microporous Mesoporous Mater.**, vol. 282, 2019. pp. 243–251.
- [55] O. Mbanga, E. Cukrowska, and M. Gulumian. “Dissolution of titanium dioxide nanoparticles in synthetic biological and environmental media to predict their biodegradability and persistence.” **Toxicol. Vitr.**, vol. 84, 2022. p. 105457.

- [56] L. Li, X. Chen, X. Xiong, X. Wu, Z. Xie, and Z. Liu. "Synthesis of hollow TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> spheres via a recycling template method for solar heat protection coating." **Ceram. Int.**, vol. 47, no. 2, 2021. pp. 2678–2685.
- [57] Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, and Y. Yin. "Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process." **Nano Res.**, vol. 2, no. 7, 2009. pp. 583–591.
- [58] D. R. Eddy, S. N. Ishmah, M. D. Permana, and M. Lutfi Firdaus. "Synthesis of titanium dioxide/silicon dioxide from beach sand as photocatalyst for Cr and Pb remediation." **Catalysts**, vol. 10, no. 11, 2020. pp. 1–11.
- [59] B. C. B. Salgado and A. Valentini. "Evaluation of the Photocatalytic Activity of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Hybrid Spheres in the Degradation of Methylene Blue and Hydroxylation of Benzene: Kinetic and Mechanistic Study." **Brazilian J. Chem. Eng.**, vol. 36, no. 4, 2019. pp. 1501–1518.
- [60] D. R. Eddy *et al.*, "Photocatalytic phenol degradation by silica-modified titanium dioxide." **Appl. Sci.**, vol. 11, no. 19, 2021. p. 9033.
- [61] X. Gui-Long, D. Changyun, L. Yun, P. Pi-hui, H. Jian, and Y. Zhuoru. "Preparation and Characterization of Raspberry-like SiO<sub>2</sub> Particles by the Sol–Gel Method." **Nanomater. Nanotechnol.**, vol. 1, no. 1, 2011. pp. 79–83.
- [62] L. Chougala and R. Kamble. "A Simple Approach on Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells." **J. Nano- Electron. Phys.**, vol. 9, no. August, 2017. pp. 040051-040056.
- [63] E. H. Alsharaeh *et al.*, "Sol-gel-assisted microwave-derived synthesis of anatase Ag/TiO<sub>2</sub>/Go nanohybrids toward efficient visible light phenol degradation." **Catalysts**, vol. 7, no. 5, 2017. p. 133.
- [64] M. R. A. Kumar, B. Abebe, H. P. Nagaswarupa, H. C. A. Murthy, C. R. Ravikumar, and F. K. Sabir. "Enhanced photocatalytic and electrochemical performance of TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: Its applications in dye decolorization and as

- supercapacitors.” **Sci. Rep.**, vol. 10, no. 1, 2020. pp. 1–16.
- [65] Y. Zou *et al.*, “Regulating the absorption spectrum of polydopamine.” **Sci. Adv.**, vol. 6, no. 36, 2020. p. eabb4696.
- [66] Threes G Smijs and S. Pavel. “Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness.” **Nanotechnol. Sci. Appl.**, vol. 4, 2011. pp. 95–112.
- [67] Y. Ishibai, T. Nishikawa, and S. Miyagishi. “Synthesis of Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Colloidal Sol and Its Optical Properties.” **J. Dispers. Sci. Technol.**, vol. 27, 2006. pp. 1093–1098.
- [68] Y. Yu *et al.*, “Engineering an ultrathin amorphous TiO<sub>2</sub> layer for boosting the weatherability of TiO<sub>2</sub> pigment with high lightening power.” **Chinese J. Chem. Eng.**, vol. 27, 2019. pp. 2825–2834.
- [69] A. L. Hardison, T. H. Talukdar, I. I. Kravchenko, and J. D. Ryckman. “Digital and Gradient Refractive Index Planar Optics by Nanoimprinting Mesoporous Silicon.” **Adv. Opt. Mater.**, vol. 10, no. 24, 2022. p. 2201597.
- [70] S. Nuasaen and P. Tangboriboonrat. “Optical properties of hollow latex particles as white pigment in paint film.” **Prog. Org. Coatings**, vol. 79, 2015. pp. 83–89.
- [71] Y. Bao, Q. ling Kang, and J. zhong Ma. “Structural regulation of hollow spherical TiO<sub>2</sub> by varying titanium source amount and their thermal insulation property.” **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**, vol. 537, 2018. pp. 69–75.
- [72] J. Lee, S. H. Hwang, J. Yun, and J. Jang. “Fabrication of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Double-Shelled Hollow Nanospheres with Controllable Size via Sol–Gel Reaction and Sonication-Mediated Etching.” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, no. 17, 2014. pp. 15420–15426.
- [73] Y. Wongngam, G. Supanakorn, R. Thiramanas, and D. Polpanich. “Smaller Is Not Always Better: Large-Size Hollow Polydopamine Particles Act as an Efficient

Sun Protection Factor Booster for Sunscreens.” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 7, 2021. pp. 3114–3122.

[74] K. Thananukul *et al.*, “Biocompatible Degradable Hollow Nanoparticles from Curable Copolymers of Polylactic Acid for UV-Shielding Cosmetics.” **ACS Appl. Nano Mater.**, vol. 5, no. 3, 2022. pp. 4473–4483.

[75] J.-Y. Lee *et al.*, “Thickness Effects on Light Absorption and Scattering for Nanoparticles in the Shape of Hollow Spheres.” **J. Phys. Chem. C**, vol. 119, no. 46, 2015. pp. 25754–25760.

[76] M.-C. Tsai *et al.*, “Effects of size and shell thickness of TiO<sub>2</sub> hierarchical hollow spheres on photocatalytic behavior: An experimental and theoretical study.” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 147, 2014. pp. 499–507.

[77] H. Yang, S. Zhu, and N. Pan. “Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme.” **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 92, no. 5, 2004. pp. 3201–3210.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

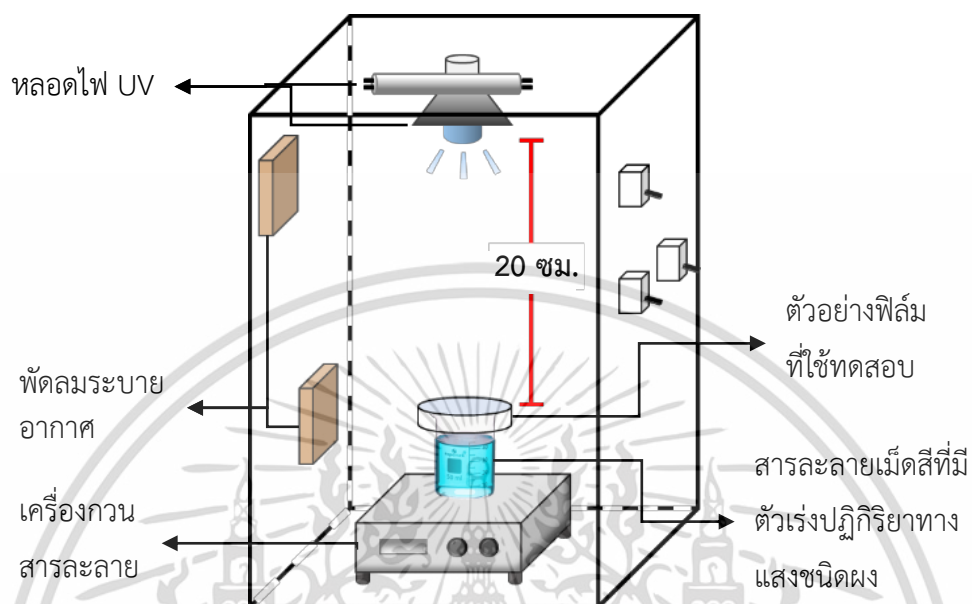
## ก.1 สารเคมี

ตาราง ก.1 รายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	เกรด/ความเข้มข้น	บริษัท
เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate)	≥99.0%	Aldrich
ไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide)	≥99.0%	Aldrich
ไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (Titanium tetrabutoxide)	≥97.0%	Fluka
เมทานอล (Methanol)	Commercial grade	Zen point
เอทานอล (Ethanol)	AR, ≥99.0%	RCI Labscan™
อะซิโตน (Acetone)	Commercial grade	Zen point
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide)	28-30 wt%	PanReac™
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)	99%	Fluka
แคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Calcium chloride 2-hydrate)	99%	KemAus
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol)	Hydrolyzed 86-90%	J-POVAL™
เมทิลีนบลู (Methylene blue)	95%	KemAus™
อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า TIONA® 595		TRONOX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ก.2 รายละเอียดของวัสดุและอุปกรณ์



รูปที่ ก.1 ตู้ฉายรังสี UV (UV irradiation setup)

## ก.3 เครื่องมือวิเคราะห์

ตาราง ก.2 รายละเอียดของเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องมือ	รุ่น	แบรนด์
Transmission Electron Microscopy	JEM-2100	JEOL
เครื่อง Particle Size Analyzer	Zetasizer Nano ZS	Malvern
เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer	Spectrum Two FT-IR Spectrometer	PerkinElmer Scientific
เครื่อง X-ray diffraction	Rigaku	SmartLab
เครื่อง UV-Visible Spectrophotometers	Evolution™ 201/220	Thermo Scientific™
เครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer	UH1450	HITACHI

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข.1 การคำนวณความเข้มข้นของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยน้ำหนักในสารละลาย

ความเข้มข้นโดยน้ำหนักของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่ถูกเก็บในสารละลายสามารถทำได้โดยใช้วิธีการดังนี้

1. ชั่งและจดบันทึกน้ำหนักหลอดไมโครเซ็นทริฟิวก์เปล่าจำนวน 3 หลอด
2. หยดสารละลายที่เก็บอนุภาคปริมาตร 1 mL ลงในหลอดไมโครเซ็นทริฟิวก์แต่ละหลอด
3. อบให้แห้งด้วยตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นรอให้เย็นลงตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง
4. ชั่งและจดบันทึกน้ำหนักหลอดที่เย็นลงแล้วหลังจากอบ จากนั้นนำค่าที่ได้คำนวณหาน้ำหนักอนุภาคจากน้ำหนักหลอดหลังอบ - น้ำหนักหลอดเปล่า จะได้ค่าความเข้มข้นอนุภาคดังสมการ (ข.1) โดยทำการเฉลี่ยจาก 3 หลอด

$$\text{ความเข้มข้นอนุภาค (g/mL)} = \frac{\text{น้ำหนักอนุภาค (g)}}{\text{ปริมาตรสารละลายเก็บอนุภาคที่หยด (mL)}} \quad (\text{ข.1})$$

### ข.2 การคำนวณความเข้มข้นของอนุภาคโดยน้ำหนักต่อปริมาตรในสารละลายฟิล์ม

ความเข้มข้นโดยน้ำหนักอนุภาคต่อปริมาตรสารละลายฟิล์มสามารถคำนวณได้โดยสมการ (ข.2)

$$\text{อนุภาค (\%w/v)} = \frac{\text{น้ำหนักอนุภาคที่ใส่ลงสารละลายฟิล์ม (g)}}{\text{ปริมาตรสารละลายฟิล์ม (mL)}} \times 100 \quad (\text{ข.2})$$

### ข.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของแข็งในฟิล์ม (%Solid Volume)

เปอร์เซ็นต์ของแข็งในฟิล์มสามารถคำนวณได้ดังสมการ (ข.3) โดยค่านี้จะนำไปใช้ในการคำนวณความหนาฟิล์มขณะแห้งต่อไป

$$\text{ของแข็งในฟิล์ม (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักผง PVA + น้ำหนักอนุภาค (g)}}{\text{ปริมาตรสารละลายฟิล์ม (mL)}} \times 100 \quad (\text{ข.3})$$

### ข.4 การคำนวณความหนาฟิล์มขณะแห้ง (Dry film thickness)

ความหนาฟิล์มนาโนคอมโพสิตขณะแห้งที่เตรียมได้สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.4)

$$DFT = WFT \times \%Solid\ Volume \quad (ข.4)$$

โดยความหนาฟิล์มขณะเปียก (Wet film thickness; WFT) ถูกวัดด้วย Wet film thickness comb

### ข.5 อัตราส่วนรูกลวง (Void fraction)

อัตราส่วนรูกลวง (Void fraction) ของอนุภาคที่เตรียมได้สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.5)

$$\text{Void fraction} = \frac{D_{\text{Void}}}{D_{\text{Particle}}} \quad (ข.5)$$

โดย  $D_{\text{Void}}$  และ  $D_{\text{Particle}}$  คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูกลวงและอนุภาคตามลำดับ

### ข.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ (Molar extinction coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ของ  $\text{TiO}_2$  NPs ที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c- $\text{TiO}_2$  สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.6)

$$\epsilon_\lambda = \frac{AV_{\text{NPs}}\rho N_A}{LC} \quad (ข.6)$$

โดยที่  $\epsilon_\lambda$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงแบบโมลาร์  $A$  คือค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น  $\lambda$  และ  $\rho$  คือความหนาแน่นของอนุภาค  $V_{\text{NPs}}$  คือปริมาตรเฉลี่ยของอนุภาค  $N_A$  คือค่าคงที่อาโวกาโดร  $L$  คือระยะทางของแสง (1 cm) และ  $C$  คือความเข้มข้นโดยน้ำหนักของอนุภาค ในงานวิจัยนี้ปริมาตรเฉลี่ยของอนุภาค c- $\text{TiO}_2$  ใช้การประมาณค่าด้วยทรงกลม

### ข.7 การคำนวณเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB (% $T_{\text{UVA}}$ และ % $T_{\text{UVB}}$ )

ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.7.1) และ (ข.7.2) ตามลำดับ

$$T_{\text{UVA}} (\%) = \frac{1}{n} \sum_{\lambda=320}^{400} T(\lambda) \times 100 \quad (ข.7.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$T_{\text{UVB}} (\%) = \frac{1}{m} \sum_{\lambda=290}^{320} T(\lambda) \times 100 \quad (\text{ข.7.2})$$

โดย  $T(\lambda)$  คือค่าการส่องผ่านทางแสงของวัสดุที่ความคลื่น 320–400 nm และ 280–400 nm ในช่วงรังสี UVA และ UVB ตามลำดับ  $n$  และ  $m$  คือจำนวนของการวัดในช่วงความยาวคลื่นนั้นๆ

### ข.8 การคำนวณประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV (Shielding; %S)

ประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ใช้ป้องกันสารละลาย MB ภายใต้สภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงและได้รับการฉายรังสีที่เวลาต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.8)

$$S(\%) = \frac{A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{ข.8})$$

โดยที่  $A_0$  คือค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB ก่อนฉายรังสี UV และ  $A_t$  คือค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB ที่ได้รับการฉายรังสีที่เวลาต่างๆ

### ข.9 การคำนวณการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (Degradation; %D)

การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู MB ที่ได้รับการป้องกันด้วยฟิล์มนาโนคอมโพสิตชนิดต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการ (ข.9)

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{ข.9})$$

โดยที่  $C_0$  คือค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูก่อนฉายรังสี UV และ  $C_t$  คือความเข้มข้นของสารละลาย MB ที่ได้รับการฉายรังสี 2 ชั่วโมง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ค.1 การสังเคราะห์อนุภาค d-SiO<sub>2</sub>

ตาราง ค.1 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค d-SiO<sub>2</sub>

สารเคมี	TEOS	EtOH	NH <sub>4</sub> OH
ปริมาตร (mL)	5.7	381.5	23.2
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง		
เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	8		

### ค.2 การสังเคราะห์อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

ตาราง ค.2 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>

ตัวอย่าง	SiO <sub>2</sub> (mg)	TBT (mL)	EtOH (mL)	Acetone (mL)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
h-TiO <sub>2</sub> -1:3	50	0.15	33	57	0.3
h-TiO <sub>2</sub> -1:5	50	0.25	33	57	0.3
h-TiO <sub>2</sub> -1:7	50	0.35	33	57	0.3
h-TiO <sub>2</sub> -1:9	50	0.45	33	57	0.3
อุณหภูมิ (°C)	85				
เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	2				

### ค.3 การสังเคราะห์อนุภาค d-TiO<sub>2</sub>

ตาราง ค.3 ปริมาณสารเคมีและเงื่อนไขการทดลองในการสังเคราะห์อนุภาค d-TiO<sub>2</sub>

สารเคมี	TTIP	CaCl <sub>2</sub> 0.07 M	MeOH
ปริมาตร (mL)	0.85	0.2	50
อุณหภูมิ (°C)	อุณหภูมิห้อง		
เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	24		

### ค.4 ขนาดและรายละเอียดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO<sub>2</sub>

ตาราง ค.4 ขนาดและรายละเอียดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO<sub>2</sub>

อนุภาคที่ศึกษา	ขนาดอนุภาค (nm)	ความหนาชั้นเปลือก (nm)
d-SiO <sub>2</sub> NPs	112.65 ± 9.04	-
c-TiO <sub>2</sub> NPs (TiONA <sup>®</sup> 595)	115–350	-
d-TiO <sub>2</sub> NPs	197.2 ± 12.2	-
SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -1:3	146.04 ± 8.18	16.69 ± 4.09 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -1:5	155.48 ± 13.71	21.42 ± 6.85 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -1:7	191.62 ± 9.49	39.48 ± 4.75 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -1:9	196.58 ± 12.63	41.96 ± 6.32 <sup>a</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:3	146.31 ± 9.11	23.73 ± 2.10
h-TiO <sub>2</sub> -1:5	156.56 ± 13.24	38.28 ± 3.05
h-TiO <sub>2</sub> -1:7	196.55 ± 9.51	55.20 ± 3.97
h-TiO <sub>2</sub> -1:9	201.21 ± 12.22	56.81 ± 5.19

<sup>a</sup>ความหนาชั้นเปลือกคำนวณจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยลบด้วยขนาดแกน SiO<sub>2</sub> แบบเฉลี่ย

### ค.5 อัตราส่วนรูกลวง (Void fraction) และปริมาณ Si (Si content)

ตาราง ค.5 ขนาด ความหนาชั้นเปลือก อัตราส่วนรูกลวงและปริมาณ Si ของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ที่ถูกกำจัด แกนด้วยเวลาต่างๆ

เวลาในการกำจัดแกน	ขนาดอนุภาค (nm)	ความหนาเปลือก (nm)	อัตราส่วนรูกลวง	ปริมาณ Si (%)
ก่อนกำจัดแกน	191.62 ± 9.49	39.48 ± 4.75 <sup>a</sup>	0	33.64 ± 0
30 นาที	196.89 ± 8.13	55.94 ± 4.37	0.14 ± 0.03	26.04 ± 1.73
2 ชั่วโมง	196.55 ± 9.51	55.20 ± 3.97	0.45 ± 0.02	18.76 ± 2.30
4 ชั่วโมง	196.33 ± 11.68	55.14 ± 4.16	0.45 ± 0.03	17.75 ± 8.15
6 ชั่วโมง	196.25 ± 14.04	55.66 ± 4.36	0.45 ± 0.03	19.54 ± 8.04

<sup>a</sup>ความหนาชั้นเปลือกคำนวณจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยลบด้วยขนาดแกน SiO<sub>2</sub> แบบเฉลี่ย

### ค.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ของ TiO<sub>2</sub> NPs ที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO<sub>2</sub>

ตาราง ค.6 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ของ TiO<sub>2</sub> NPs ที่สังเคราะห์ได้และอนุภาค c-TiO<sub>2</sub>

ตัวอย่าง	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงต่อโมลาร์ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
	$\epsilon_{290}$	$\epsilon_{320}$
h-TiO <sub>2</sub> -1:3	1.38 × 10 <sup>11</sup>	4.05 × 10 <sup>10</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:5	2.32 × 10 <sup>11</sup>	1.13 × 10 <sup>11</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:7	5.31 × 10 <sup>11</sup>	3.15 × 10 <sup>11</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:9	4.95 × 10 <sup>11</sup>	2.92 × 10 <sup>11</sup>
d-TiO <sub>2</sub> NPs	4.47 × 10 <sup>11</sup>	1.63 × 10 <sup>11</sup>
c-TiO <sub>2</sub> NPs (TiONA <sup>®</sup> 595)	1.20 × 10 <sup>11</sup>	9.69 × 10 <sup>10</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ค.7 ผลของความหนาชั้นเปลือกต่อค่า Structural factor

ตาราง ค.7 ผลของความหนาชั้นเปลือกของอนุภาค h-TiO<sub>2</sub> ต่อค่า Structural factor

ตัวอย่าง	ความหนาเปลือก (nm)	Structural factor
h-TiO <sub>2</sub> -1:3	23.73 ± 2.10	3.75 × 10 <sup>-6</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:5	38.28 ± 3.05	2.45 × 10 <sup>-6</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:7	55.20 ± 3.97	1.17 × 10 <sup>-6</sup>
h-TiO <sub>2</sub> -1:9	56.81 ± 5.19	1.08 × 10 <sup>-6</sup>

## ค.8 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต

ตาราง ค.8 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี UVA และ UVB ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต

ตัวอย่างฟิล์ม	เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี (%)	
	T <sub>UVA</sub>	T <sub>UVB</sub>
Neat glass	100.00 ± 0.01	99.97 ± 0.02
Pure PVA	99.94 ± 0.00	99.75 ± 0.00
PVA/0.1% h-TiO <sub>2</sub> -1:3 (24 nm)	76.84 ± 1.40	30.27 ± 2.58
PVA/0.1% h-TiO <sub>2</sub> -1:5 (38 nm)	68.02 ± 0.30	17.63 ± 0.11
PVA/0.1% h-TiO <sub>2</sub> -1:7 (55 nm)	65.82 ± 2.51	16.08 ± 2.26
PVA/0.1% h-TiO <sub>2</sub> -1:9 (57 nm)	68.82 ± 1.00	19.49 ± 1.71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ค.9 ประสิทธิภาพการป้องกันรังสี UV ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตและการสลายตัวของสารละลาย MB

ตาราง ค.9 ค่าประสิทธิภาพในการป้องกันรังสี UV (%S) ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตแต่ละชนิดที่ใช้ป้องกันการสลายตัวของสารละลาย MB

เวลาที่ฉายรังสี UV (นาท)	ตัวอย่างฟิล์ม					
	Neat glass	Pure PVA	SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> NPs	h-TiO <sub>2</sub> NPs	d-TiO <sub>2</sub> NPs	c-TiO <sub>2</sub> NPs
0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0
30	23 ± 2	32 ± 12	31 ± 10	55 ± 11	35 ± 4	36 ± 15
60	14 ± 1	23 ± 9	22 ± 9	40 ± 9	21 ± 6	23 ± 10
90	12 ± 3	14 ± 7	17 ± 7	38 ± 2	14 ± 0	21 ± 10
120	9 ± 3	12 ± 7	11 ± 6	30 ± 5	10 ± 2	15 ± 4

ตาราง ค.10 ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB (%D) ที่ได้รับการป้องกันจากฟิล์มชนิดต่างๆ

ตัวอย่างฟิล์ม	ค่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลาย MB (%D)
Neat glass	91.48 ± 2.58
Pure PVA	88.11 ± 7.09
PVA/0.1% SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	89.63 ± 6.28
PVA/0.1% h-TiO <sub>2</sub> NPs	69.90 ± 5.45
PVA/0.1% d-TiO <sub>2</sub> NPs	89.84 ± 2.08
PVA/0.1% c-TiO <sub>2</sub> NPs	84.93 ± 3.87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวณิชาภัทร พุกวีระ  
วัน เดือน ปีเกิด 10 สิงหาคม 2541 ที่กรุงเทพมหานคร  
ที่อยู่ บ้านเลขที่ 137/86 หมู่ที่ 5 รัตติรมย์ 4 ซอย 3 สวนผัก 32 ถนนกรุงนนท์-จาง  
ถนนอม ตำบลมหาสวัสดิ์ อำเภอบางกรวย จังหวัดนนทบุรี รหัสไปรษณีย์  
11130

### ประวัติการศึกษา:

พ.ศ. 2554 โรงเรียนสตรีวัดระฆัง  
พ.ศ. 2560 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### ประสบการณ์การทำงานและผลงานวิจัย:

พ.ศ. 2563 ฝึกงานที่สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ได้รับ  
มอบหมายให้ศึกษางานวิจัยในหัวข้อ “การวิเคราะห์สมบัติของสารเคลือบ  
กันไฟ”  
พ.ศ. 2563 เข้าร่วมโครงการทุนสร้างปัญญาวิทย์ผลิตนักเทคโนโลยี (YSTP) และได้รับทุน  
สนับสนุนในการทำวิจัยจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
แห่งชาติ (สวทช.) ร่วมกับดร.ดวงพร พลพานิช ในหัวข้อ “อนุภาคกลวง  
ของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเป็นสารป้องกันแสงแดดในครีมกัน  
แดด” สัญญาเลขที่ SCA-CO-2563-12312-TH  
พ.ศ. 2564 เข้าร่วมโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย  
(TGIST) และได้รับทุนสนับสนุนในการทำวิจัยจากสวทช. ร่วมกับดร.ดวงพร  
พลพานิช ในหัวข้อ “การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แบบ  
กลวงเพื่อเป็นตัวกรองรังสียูวี” สัญญาเลขที่ SCA-CO-2564-14602-TH  
พ.ศ. 2566 เข้าร่วมการนำเสนอและตีพิมพ์ผลงานวิจัยหัวข้อ “Fabrication and  
Characterization of PVA/SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles”  
ในงานประชุมวิชาการ 16<sup>th</sup> TSAE International Conference & 24<sup>th</sup>  
TSAE National Conference (TSAE 2023)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้