



การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน  
และการศึกษาอัตราการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์โดยใช้แสง  
Preparation of Porous TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres and  
Photodegradation of Methyl Orange

ณัฐกานต์ กาญจนะ<sup>1</sup> และ ปวีณา เหล่ากุล<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ต.ขามเรียง อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150

\*Corresponding Author, E-mail: paveena@msu.com, paveena.kku@gmail.com

### บทคัดย่อ

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนถูกเตรียมโดยใช้ทรงกลมคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นแม่แบบ อนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่เคลือบด้วย TiO<sub>2</sub> (C@TiO<sub>2</sub>) ถูกนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค TG-DTG เพื่ออธิบายการสลายตัวเชิงความร้อนแล้วจึงนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 °C อนุภาค TiO<sub>2</sub> ถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD SEM TEM และ UV-vis spectroscopy จากเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่า ขนาดผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ โดยพบว่า ขนาดผลึกของตัวอย่างที่แคลไซน์ 500 และ 550 °C มีค่าเป็น 13.6 และ 18.7 nm ตามลำดับ สภาพการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างถูกทดสอบในย่าน 200-800 nm จากการวิเคราะห์พบว่า สารตัวอย่างทั้งสองมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E<sub>g</sub>) เป็น 3.09 และ 3.12 eV ตามลำดับ ปฏิกริยาโฟโตคะตาไลซิสของสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ในสารละลายเมทิลออเรนจ์ถูกศึกษาภายใต้การฉายแสงยูวีเอ (ความยาวคลื่น 320-400 nm) ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 °C มีความไวในการเกิดปฏิกริยาโฟโตคะตาไลซิสสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 500 °C

### ABSTRACT

Porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres were prepared using carbon spheres, synthesized by hydrothermal method, as a template. The obtained carbon spheres coated with TiO<sub>2</sub> (C@TiO<sub>2</sub>) was investigated by the TG-DTG technique to determine the thermal decomposition and subsequently was calcined at 500 and 550 °C. The prepared TiO<sub>2</sub> particles were characterized by

XRD, SEM, TEM, and UV-vis spectroscopy techniques. The results from XRD showed that the porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres calcined at 500 and 550 °C were polycrystalline with crystallite sizes of 13.6 and 18.7 nm, respectively. Optical absorption of the samples was studied under UV-visible light irradiation (from 200-800 nm). Energy band gap (E<sub>g</sub>) of the porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres calcined at 500 and 550 °C could be evaluated using absorption spectra, giving 3.09 and 3.12 eV, respectively. The photocatalytic activities of the calcined samples were studied using methyl orange solution under UVA irradiation (wavelength 320-400 nm). The results showed that the porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres calcined at 550 °C exhibited higher photocatalytic activity than the sample calcined at 500 °C.

**คำสำคัญ:** ไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวง ปฏิริยาโฟโตคะตาไลซิส ทรงกลมคาร์บอน วิธีไฮโดรเทอร์มอล สารละลายเมทิลออเรนจ์

**Keywords:** Titanium dioxide hollow spheres Photocatalytic activity Carbon spheres Hydrothermal method Methyl orange solution

## บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide: TiO<sub>2</sub>) ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอลแบบอะนาเทส (ค่าคงที่แลตทิซ a = 3.78 และ c = 9.51 Å) (Yang et al., 2010) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้างประมาณ 3.2 eV (ชลดา, 2555) และเป็นสารที่ได้รับคามนิยมในการนำไปใช้ประโยชน์ทางการบำบัดน้ำเสียโดยอาศัยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจาก ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น สามารถดูดกลืนพลังงานในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ได้ดี มีความเสถียรทางเคมีสูง ทนต่อการกัดกร่อนโดยแสงเมื่อสัมผัสอยู่ในน้ำ มีราคาถูก และสามารถเตรียมในรูปแบบผลึกขนาดเล็กได้ง่าย (นัตดา, 2555) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่าง

พลังงานจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) ซึ่งเป็นพาหะประจุทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลซิสที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค โดยอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่อย่างอิสระในแถบการนำจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับโมเลกุลของออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้บนผิว เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radicals, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ในขณะที่โฮล (hole, h<sup>+</sup>) ในแถบวาเลนซ์จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radicals, OH<sup>•</sup>) โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นทั้งสองชนิดนี้ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ให้อยู่ในรูปคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (สายไหม, 2555)

อย่างไรก็ตาม แสงอาทิตย์มีส่วนประกอบของความยาวคลื่นในช่วงยูวีเพียง 3-5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแสงในย่านที่ตามองเห็น ความยาวคลื่นในช่วง 400-700 nm นั้นมีมากถึง 43 เปอร์เซ็นต์ (นัตดา, 2555) ดังนั้น

นักวิจัยจำนวนมากจึงพยายามปรับปรุงและพัฒนาไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถเกิดปฏิกิริยาเร่งได้ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงในย่านที่ตามองเห็น ซึ่งวิธีการที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การลดขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรเพื่อเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคซึ่งจะส่งผลดีต่อการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ (adsorption) โมเลกุลสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษในบริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ วิธีการอื่นๆ ที่ถูกรายงานไว้ ได้แก่ การเจือด้วยอะตอมของโลหะ อโลหะ หรือผสมกับสารกึ่งตัวนำที่เรียกว่า สารคอมโพสิต (พรทิพย์, 2558) ซึ่งวิธีการเหล่านี้ เป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อยืดระยะเวลาในการเกิดอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่ยิ่งขึ้น นอกเหนือจากนี้ นักวิจัยยังได้ทำการคิดค้นวิธีการเตรียมที่มุ่งเน้นการปรับปรุงโครงสร้างในระดับจุลภาคของอนุภาค ซึ่งพบว่าการใช้เทคนิคและเงื่อนไขที่เหมาะสมนั้นจะเป็นกุญแจสำคัญที่ทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างทางจุลภาครวมไปถึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ Kang และคณะ ได้รายงานเกี่ยวกับการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงและมีพื้นผิวพรุน (Kang et al., 2012) ซึ่งจากผลการศึกษาสมบัติโฟโตคะตะไลซิสเปรียบเทียบกับอนุภาค  $\text{TiO}_2$  หรือ P25 พบว่า ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากสมบัติเด่นหลายประการ ได้แก่ อนุภาคทรงกลมกลวงมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงมาก มีความหนาแน่นต่ำ การดูดซับสารมลพิษอินทรีย์เกิดขึ้นได้ดี และมี

ความสามารถในการดูดกลืนแสงย่านที่ตามองเห็นได้สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคในระดับนาโน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงและพื้นผิวมีลักษณะพรุนโดยใช้อนุภาคทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวีเอที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320-400 nm

## วิธีการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ Dextrose Anhydrous ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Loba Chemie) Titanium tetrabutoxide ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , TBT, 97%, Fluka) และเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , AR grade 99.9%, RCI Labscan) สารเคมีทั้งหมดถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นโดยไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มขึ้นแต่อย่างใด สำหรับขั้นตอนในการทดลองสามารถแบ่งได้ดังต่อไปนี้

### 1. การสังเคราะห์ทรงกลมคาร์บอน

นำ Dextrose Anhydrous 24.5 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) 245 ml คนสารละลายอย่างต่อเนื่องนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ใส่ลงใน Teflon-lined ขนาด 450 ml แล้วบรรจุลงในชุด hydrothermal autoclave reactor (Parr 5500 Series Compact Reactor with 4848 Reactor Controller) โดยให้ความร้อนที่  $180^\circ\text{C}$  นาน 4 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้อง นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ไปปั่นแยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge และทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลอย่างละ 5 รอบ จากนั้นนำตะกอนไปอบให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  นาน 3 ชั่วโมง

## 2. การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวมีลักษณะพรุน

นำทรงกลมคาร์บอน 0.2 g ผสมลงในเอทานอล 20 ml คนสารอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องนาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกนาน 15 นาที เพื่อให้อนุภาคคาร์บอนกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นจึงนำ TBT ปริมาณ 2.278 ml หยดลงในสารผสมข้างต้น แล้วคนส่วนผสมให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ปล่อยสารให้ตกตะกอนช้าๆ โดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา นาน 18 ชั่วโมง จึงทำการแยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge โดยใช้ความเร็วรอบ 10000 rpm นาน 10 นาที แล้วนำตะกอนผงสารตั้งต้นไปล้างด้วยเอทานอลจำนวน 3 รอบ และอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 3 ชั่วโมง และเพื่อให้สารตั้งต้นก่อเกิดเป็นผลึก TiO<sub>2</sub> แบบอะนาเทสที่สมบูรณ์ สารที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTG (STD, Q600) ภายใต้บรรยากาศปกติ อุณหภูมิในช่วง 40-800 °C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/นาที จากนั้นนำตะกอนไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 °C นาน 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 16 °C/นาที

## 3. การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง

โครงสร้างผลึกของผงตัวอย่างถูกตรวจสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD, Bruker D2 phaser, Cu K ) โครงสร้างระดับจุลภาคและลักษณะสัณฐานของอนุภาคผงถูกวิเคราะห์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEOL JEM 1230) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JEOL JSM 6460LV) ตามลำดับ สภาพการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและแสงในย่านที่ตามองเห็นของสารตัวอย่าง ถูก ศึกษา ด้วย เทคนิค UV-vis

spectroscopy (Shimadzu UV-3101PC) ความยาวคลื่น 200-800 nm

## 4. การศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายโมเลกุลสี ย้อมจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

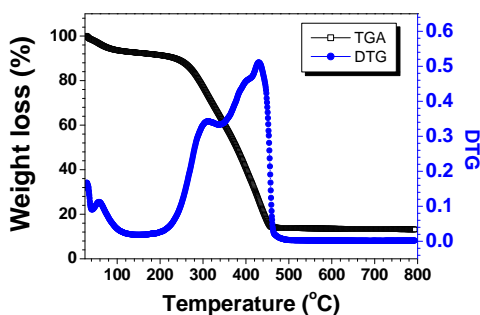
ในการทดสอบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงนั้นเริ่มจากการเตรียมสารละลายเมทิลออเรนจ์ (MO) ความเข้มข้น 0.01 M โดยนำเมทิลออเรนจ์ 0.4 mg ละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 ml จากนั้นคนอย่างต่อเนื่องให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Kang et al., 2012) นำผงสารตัวอย่างผสมลงในสารละลาย MO ด้วยอัตราส่วนระหว่างอนุภาคผง TiO<sub>2</sub> ต่อสารละลายเมทิลออเรนจ์เท่ากับ 0.01 g : 50 ml โดยนำสารแขวนลอยใส่ลงในขวดรูปชมพู่ซึ่งทำมาจากควอตซ์ (quartz) เพื่อเป็นการป้องกันการดูดกลืนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตของภาชนะบรรจุสารละลาย ในการทดสอบนั้นจะเริ่มต้นจากการคนอย่างสารแขวนลอยอย่างต่อเนื่องในที่มืดเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อให้อนุภาคของสารตัวอย่างดูดซับโมเลกุลของเมทิลออเรนจ์บนพื้นผิวของอนุภาคจนกระทั่งเกิดภาวะสมดุลระหว่างการดูดซับและการปลดปล่อยโมเลกุลของสีย้อมของอนุภาคทรงกลมกลวง TiO<sub>2</sub> จึงทำการเก็บตัวอย่างแรก (C<sub>1</sub>) ประมาณ 7 ml จากนั้นจึงให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นต่อภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง ยูวีเอ ภายในเครื่องปฏิกรณ์เชิงแสง (photoreactor) ที่ประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้หลอดยูวีเอแบบฟลูออโรเรสเซนซ์ (Phillips, TL 8W, Poland) เป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยมีค่าความส่องสว่าง (illuminance) ประมาณ 574 Lux และมีกำลังการแผ่รังสีตกกระทบบต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (irradiance) ประมาณ 1.4 W/m<sup>2</sup> ภายหลังจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสแล้วจึงทำการเก็บสารตัวอย่าง ทุกๆ 20 นาที ครั้งละ 7 ml จนกระทั่งครบ

100 นาที สารตัวอย่างที่ถูกเก็บออกมาแต่ละครั้งจะถูกนำไปแยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge ด้วยอัตราเร็ว 10000 rpm เป็นเวลานาน 10 นาที แล้วจึงนำสารละลาย MO ที่แยกได้ไปทดสอบหาความเข้มข้นที่เหลืออยู่ ด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy (UV-vis, Cary 60) เพื่อหาค่าคงที่ของอัตราการย่อยสลาย เมทิลลอเรนจ์ (rate constant, k) ของสารตัวอย่าง

## ผลการวิจัยและอภิปรายผล

### 1. การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนของสารตัวอย่าง

การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้นสามารถทำได้โดยอาศัยเทคนิค TG และ DTG ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในและการลดลงของมวลสารตัวอย่างภายใต้อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารตั้งต้น C@TiO<sub>2</sub> แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 กราฟ TG-DTG ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวง

จากกราฟแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 °C น้ำหนักของสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น โดยมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิตั้งแต่ 280 จนถึง 460 °C การลดลงของน้ำหนักตามอุณหภูมิเพิ่มขึ้นมีสาเหตุ

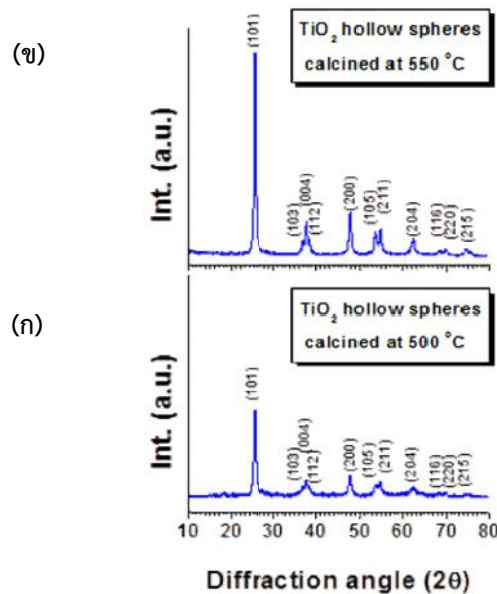
เนื่องมาจากการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ยังคงค้างอยู่ในสารตั้งต้น เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 460 °C น้ำหนักสารตัวอย่างเริ่มคงที่ไปจนถึงอุณหภูมิ 800 °C สำหรับการคงที่ของน้ำหนักสารในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว สามารถตีความได้ว่าสารตัวอย่างจะสามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของแข็งได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 460 °C สำหรับงานวิจัยนี้ เพื่อให้ได้ผงผลึก TiO<sub>2</sub> ในระดับนาโนเมตร จึงเลือกใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สารตัวอย่างที่ 500 และ 550 °C นาน 1 ชั่วโมง โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ (Ngaw et al., 2014) ซึ่งได้รายงานค่าอุณหภูมิในการแคลไซน์รวมถึงอัตราการให้ความร้อนที่เหมาะสมที่ทำให้สารตั้งต้น C@TiO<sub>2</sub> ก่อเกิดโครงสร้างสร้างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แบบทรงกลมกลวงที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอ

### 2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึก

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่แคลไซน์ 500 และ 550 °C แสดงดังรูปที่ 2 เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2 (ก) ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่แคลไซน์ 500 °C แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลของอะนาเทส TiO<sub>2</sub> 84.62% ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-1272 (ชลตา, 2555; Kang et al., 2012) และโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ 15.38% อ้างอิงจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 76-1940 (Masuda et al., 2009) เมื่อวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงที่แคลไซน์ 550 °C ดังรูปที่ 2 (ข) พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของตัวอย่างมีความเข้มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบ

กับตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 500 °C ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างนี้มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้น โดยสามารถระบุชนิดของโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอลแบบอะนาเทส TiO<sub>2</sub> เพียงโครงสร้างเดียว สำหรับการคำนวณหาขนาดผลึกของ TiO<sub>2</sub> โดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ (สายไหม, 2555) ในงานวิจัยนี้เลือกพิจารณาจากค่าความกว้างที่กึ่งกลางของพีก (full width at half maximum, FWHM) การเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับระนาบหลักของโครงสร้างอะนาเทส TiO<sub>2</sub> คือที่ระนาบ (101) ซึ่งตรงกับมุมการเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 25.49 ° (Kang et al., 2012) ผลการคำนวณที่ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 1 นอกเหนือจากนี้ เมื่อนำตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างทั้งสองไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant)

ดังแสดงผลการคำนวณเอาไว้ในตารางที่ 1 จะเห็นว่า ค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น โดยมีค่า c/a เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ การเปลี่ยนแปลงเช่นนี้อาจกล่าวได้ว่าเป็นผลมาจากการสั่นของอะตอม เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อะตอมบางตัวหลุดออกจากตำแหน่งที่เสถียรหรือตำแหน่งที่อะตอมมีพลังงานต่ำสุดภายในโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ซึ่งมักเกิดขึ้นในผลึกที่กำลังโตในระหว่างที่เพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ ช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้ทำให้อะตอมที่อยู่โดยรอบเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) และส่งผลให้ตำแหน่งของแลตทิซมีการจัดเรียงตัวผิดปกติ เรียกว่า ความบกพร่องแบบจุด (point defects) (พรทิพย์, 2558)



รูปที่ 2 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 500 และ (ข) 550 °C

### 3. การศึกษาสมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง

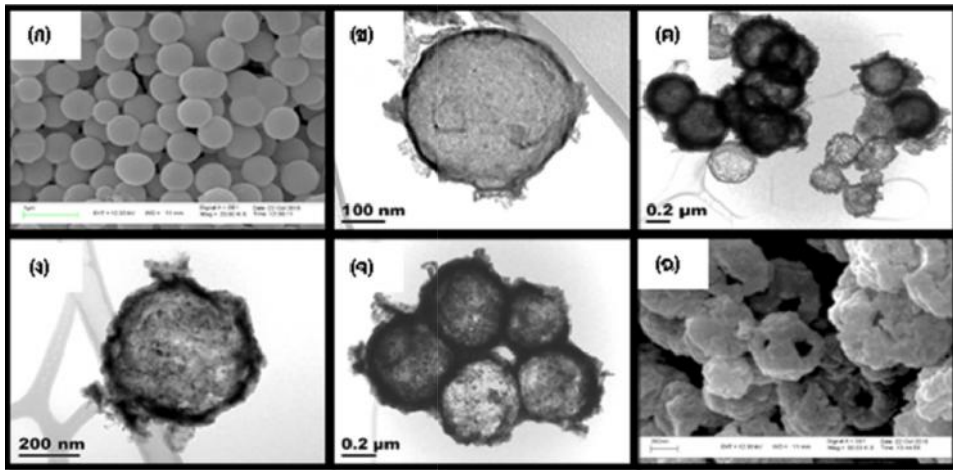
ลักษณะสัณฐานของอนุภาคทรงกลมคาร์บอนที่ใช้เป็นแม่แบบในการเตรียมอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลม

กลวง ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค SEM ผลการทดสอบที่ได้ถูกแสดงดังรูปที่ 3 (ก) จากภาพแสดงให้เห็นว่าอนุภาคคาร์บอนที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีการกระจายตัวของขนาด

อนุภาคสม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 470 nm ซึ่งลักษณะดังกล่าวน่าจะเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมขนาดอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงที่แคบด้วยเช่นเดียวกัน ในรูปที่ 3 (ข) และ 3 (ค) แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่ผ่านการแคลไซน์ 500 °C จากภาพแสดงให้เห็นว่า อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงและมีพื้นผิวพรุนซึ่งประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรเกาะกันเป็นเปลือกรูปทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 276 nm เมื่อพิจารณาความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคที่แสดงในรูปที่ 3 (ค) จะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะที่แตกต่างกันคือ อนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กนั้นเปลือกของทรงกลมค่อนข้างบาง ในขณะที่อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นมีความหนาของเปลือกทรงกลมมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด รูปที่ 3 (ง) และ 3 (จ) แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่แคลไซน์ 550 °C จากภาพแสดงให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาคทรงกลมมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 500 °C โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 451 nm นอกจากนี้ ภาพถ่ายยังแสดงให้เห็นโครงสร้างแบบทรงกลมกลวง โดยจะสังเกตเห็นได้จากที่มีความเข้มต่างกันบริเวณกึ่งกลางของอนุภาคกับบริเวณขอบของทรงกลม บ่งบอกถึงโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงที่มีโพรงขนาดใหญ่ที่กึ่งกลางอนุภาค นอกจากนี้ เมื่อสังเกตรายละเอียดบนภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของเปลือก จะพบจุดสว่างขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งอนุภาค ซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงช่องว่างของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของทรงกลมกลวง  $\text{TiO}_2$  จากลักษณะโครงสร้างในระดับจุลภาคของอนุภาคทรงกลมกลวง  $\text{TiO}_2$  แบบ

พื้นผิวพรุน ทำให้เชื่อมั่นว่า สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 550 °C น่าจะให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายโมเลกุลสีย้อมได้ดีกว่าเนื่องจากขนาดพื้นที่ผิวสัมผัสมีค่าเพิ่มขึ้น เพื่อยืนยันผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค TEM สารตัวอย่างจึงถูกนำไปทดสอบลักษณะทางพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3 (ฉ) ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านการเผาที่ 550 °C มีลักษณะเป็นทรงกลมกลวงที่มีพื้นผิวพรุนจริง ผลจากการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างของอนุภาคด้วยเทคนิค TEM และ SEM ของสารตัวอย่างถูกสรุปไว้ในตารางที่ 1

สำหรับกลไกการก่อเกิดโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงที่พื้นผิวมีลักษณะพรุนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถเขียนแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 4 โดยอ้างอิงมาจากการวิจัยของ (Ngaw et al., 2014; Wang et al., 2010) ที่ได้ทำการเคลือบอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของทรงกลมคาร์บอนในสัดส่วนโดยโมลของ C:Ti<sup>4+</sup> เป็น 2.5:1 ดังแสดงได้ดังรูปที่ 4 (ก) หลังจากทำการเคลือบอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แล้ว อนุภาคนาโนเหล่านี้จะถูกยึดเหนี่ยวให้ติดอยู่บนพื้นผิวของทรงกลมคาร์บอนด้วยแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4 (ข) หลังจากนั้นเมื่อให้ความร้อนแก่สารผสม C@TiO<sub>2</sub> โดยกระบวนการแคลไซน์ในระยะเวลาที่เหมาะสม ภายใต้อุณหภูมิสูงพอที่ทำให้อนุภาคคาร์บอนเกิดการออกซิไดซ์และได้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา เมื่อคาร์บอนที่เป็นแม่แบบเกิดการสลายตัว จะได้ TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงพื้นผิวมีลักษณะพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4 (ค)



รูปที่ 3 (ก) ภาพถ่าย SEM อนุภาคทรงกลมคาร์บอน (ข) และ (ค) ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคทรงกลมกลวง  $TiO_2$  ที่ถูกแคลไซน์ที่  $500\text{ }^{\circ}C$  (ง) และ (จ) ภาพถ่าย TEM ของ  $TiO_2$  ทรงกลมกลวงที่ถูกแคลไซน์  $550\text{ }^{\circ}C$  และ (ฉ) ภาพถ่าย SEM ของ  $TiO_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนภายหลังการแคลไซน์ที่  $550\text{ }^{\circ}C$

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของอนุภาคทรงกลมคาร์บอน และอนุภาคทรงกลมกลวง  $TiO_2$  ที่ผ่านการแคลไซน์ที่  $500$  และ  $550\text{ }^{\circ}C$

Samples	Phase	Lattice constant (Å)		Crystallite size (nm)	Diameter (nm)	Thickness of hollow spheres (nm)	Band gap energy (eV)	Rate constant ( $\text{min}^{-1}$ )
		a	c					
$C^1$	-	-	-	-	$469.73 \pm 89.49$	-	-	-
$THs-500^2$	anatase/rutile	3.828	9.614	13.6	$276.35 \pm 118.83$	$29.96 \pm 9.44$	3.09	0.00168
$THs-550^3$	anatase	3.790	9.525	18.7	$451.39 \pm 153.89$	$52.46 \pm 2.04$	3.12	0.00291

<sup>1</sup>C = carbon spheres, <sup>2</sup>THs-500 = porous  $TiO_2$  hollow spheres calcined  $500\text{ }^{\circ}C$ , <sup>3</sup>THs-550 = porous  $TiO_2$  hollow spheres calcined at  $550\text{ }^{\circ}C$

**4. การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทรงกลมกลวง**

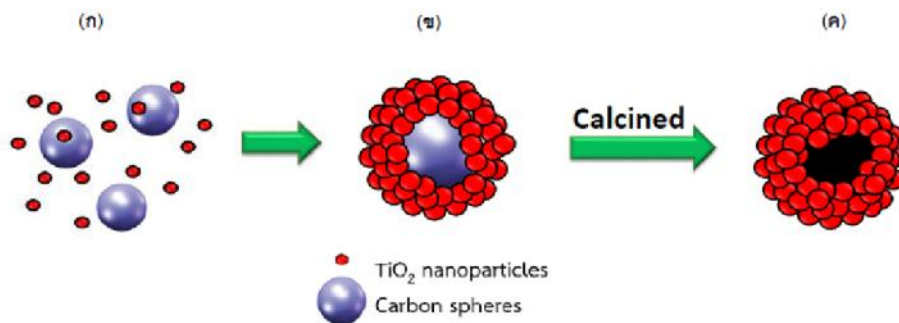
เพื่อให้สามารถเลือกใช้แสงในการทดสอบสมบัติโฟโตคะตะไลซิสได้อย่างเหมาะสม อนุภาคทรงกลมกลวง  $TiO_2$  ที่ผ่านการแคลไซน์จึงถูกนำไปตรวจสอบสภาพการดูดกลืน (absorbance) แสงในย่าน  $200-800\text{ nm}$  ผลการตรวจสอบที่ได้แสดงดังรูปที่ 5 (ก) จากภาพแสดงให้เห็นลากเส้นสัมผัสกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการดูดกลืนกับความยาว

คลื่นบริเวณที่มีความชันสูงสุดโดยพบว่าขอบเขตพลังงานกระตุ้นของทรงกลมกลวง  $TiO_2$  ที่แคลไซน์  $500\text{ }^{\circ}C$  สอดคล้องกับความยาวคลื่น  $433\text{ nm}$  ในขณะที่อนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์  $550\text{ }^{\circ}C$  พบที่ความยาวคลื่นประมาณ  $415\text{ nm}$  ค่าพลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยวัสดุชนิดเดียวกันในย่านที่มีความยาวคลื่นสั้นลงเรียกว่า ปรากฏการณ์ blue shift ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากโครงสร้างในระดับจุลภาคของวัสดุที่เปลี่ยนไป

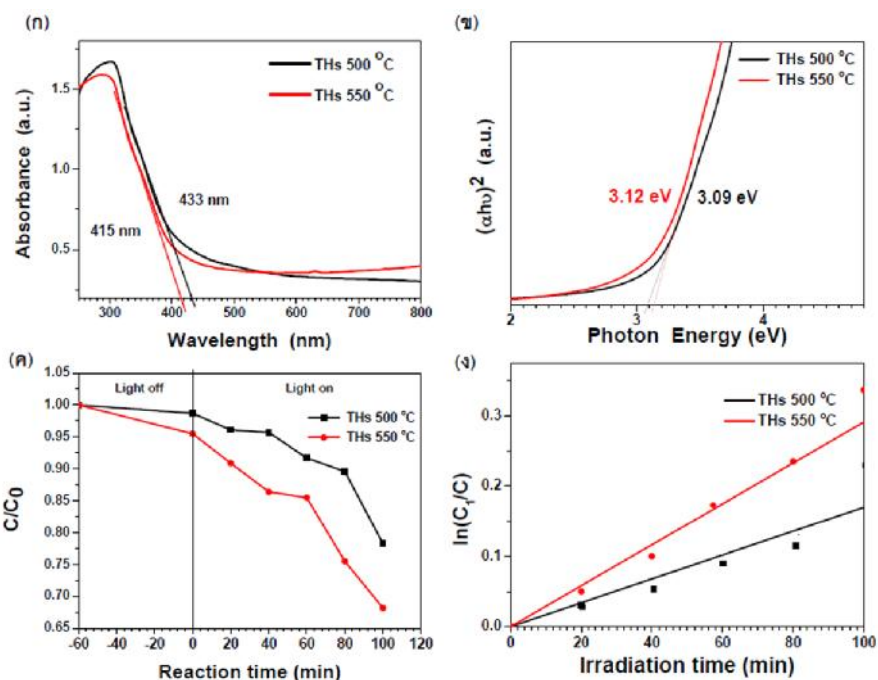


(Ye et al., 2010) สำหรับการหาค่าช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap) ของอนุภาค TiO<sub>2</sub> ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่ผ่านการแคลไซน์ 500 และ 550 °C สามารถหาได้จากการหาจุดตัดแกนของกราฟ

แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(h\nu)^2$  กับ พลังงานโฟตอน ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างทั้งสองที่หาได้โดยเทคนิคดังกล่าวถูกรูปและแสดงไว้ในตารางที่ 1



รูปที่ 4 แผนภาพแสดงกลไกการสร้างรูปแบบทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนมีลักษณะพรุนของ TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 5 (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตถึงย่านที่ตามองเห็น (ข) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(h\nu)^2$  กับ พลังงานโฟตอน (ค) อัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ และ (ง) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_1/C)$  กับ เวลา  $t$  จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของอนุภาคทรงกลมกลวง TiO<sub>2</sub> ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 500 และ 550 °C

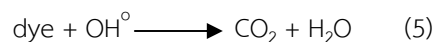
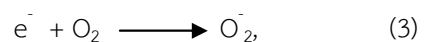
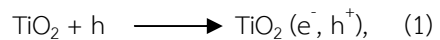
จากตารางที่ 1 จะสังเกตเห็นได้ว่า ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างนั้นที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แคลไซน์ สำหรับการเปลี่ยนแปลงค่า  $E_g$  ของอนุภาค ทรงกลมกลวง  $TiO_2$  ที่ถูกแคลไซน์ที่ 500 และ 550 °C นั้น สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป ผลของค่าคงที่แลตทิซที่มีต่อช่องว่างพลังงานของอนุภาค  $TiO_2$  สามารถอธิบายได้โดยอาศัยผลงานวิจัยของ (Dalven et al., 1973) ซึ่งได้เสนอความสัมพันธ์เชิงเอมไพริคัลระหว่างค่าช่องว่างพลังงานกับค่าคงที่แลตทิซในสารกึ่งตัวนำไว้ว่าค่าช่องว่างพลังงานมีความสัมพันธ์แบบผกผันกับค่าคงที่แลตทิซยกกำลังสอง ผลจากงานวิจัยดังกล่าวจึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้สารตัวอย่าง  $TiO_2$  ที่ถูกแคลไซน์ที่ 550 °C ซึ่งมีขนาดของ  $a$  และ  $c$  น้อยกว่า มีค่า  $E_g$  มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่แคลไซน์ 500 °C

### 5. การทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายโมเลกุลสีย้อมจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

ผลการทดสอบอัตราการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้กระตุ้นด้วยแสงยูวี โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาตั้งแต่ 0 ถึง 100 นาที (Wang et al., 2010) แสดงดังรูปที่ 5 (ค) จากกราฟแสดงให้เห็นว่าอนุภาค  $TiO_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน ที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 550 °C มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร่งทางแสงที่สูงกว่าอนุภาค  $TiO_2$  ทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิ 500 °C โดยจะสังเกตได้จากค่าความเข้มข้นของสารละลาย MO ที่ลดลงในอัตราที่สูงกว่าทั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในที่มืดและปฏิกิริยาภายใต้การฉายด้วยแสงยูวีเอ เมื่อนำค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงตามเวลามาคำค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา โดยการหาค่าความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(C_1/C)$  เมื่อ  $C_1$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

เมทิลออเรนจ์ภายหลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาในที่มืด และ  $C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลออเรนจ์ที่เปลี่ยนแปลงภายหลังจากการฉายแสงยูวีเอ ที่เวลา  $t$  ใดๆ ผลการวิเคราะห์ข้อมูลสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5 (ง) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างทั้งสองชนิดสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1

สำหรับกลไกการกำจัดสีย้อมที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาค  $TiO_2$  ทรงกลมกลวง ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส สามารถอธิบายได้โดยอาศัยสมการดังต่อไปนี้ (Su et al., 2013)



เมื่อพิจารณาผลจากการทดสอบสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ ข้างต้น สามารถอธิบายได้ว่า สาเหตุที่ทำให้อนุภาค  $TiO_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่ถูกแคลไซน์อุณหภูมิ 550 °C มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่านั้นมาจากเหตุผลหลายประการ ได้แก่ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนี้มีความสมบูรณ์และมีความบริสุทธิ์มากกว่า ดังจะเห็นได้จากผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่บ่งชี้ระบบผลึกเป็นแบบอะนาเทสได้เพียงเฟสเดียว นอกเหนือจากนี้ขนาดผลึกของสารตัวอย่างยังมีขนาดที่เล็กในระดับนาโนเมตรซึ่งเป็นระดับที่เล็กพอที่จะทำให้วัสดุสามารถแสดงคุณสมบัติทางแสงและสมบัติทางเคมีที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค  $TiO_2$  ที่มีขนาดใหญ่กว่าได้ เมื่อพิจารณาในแง่ของลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคจะพบว่า การก่อเกิดอนุภาคเดี่ยวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวง ประกอบกับโพรงขนาดใหญ่และรูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวนั้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส

ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการดูดซับโมเลกุลของสีย้อมและอัตราการแลกเปลี่ยนประจุบริเวณพื้นผิวของอนุภาคมีค่าสูงขึ้น เหตุผลสำคัญอีกประการหนึ่งที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลาย MO ของ  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงคือ ขนาดของช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.12 eV ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวอย่างที่เคลือบที่  $500^\circ\text{C}$  จึงทำให้อัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลเกิดขึ้นได้น้อยลง ผลการทดสอบที่ได้ในงานวิจัยนี้ มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานวิจัยของ (Ye et al., 2010) ซึ่งได้ทำการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน โดยเคลือบที่อุณหภูมิต่างกันในช่วง  $400-800^\circ\text{C}$  เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิสเปรียบเทียบกับอนุภาค  $\text{TiO}_2$  (P25) ซึ่งเป็นตัวคะตะลิสที่มีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า อนุภาคที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสแบบบริสุทธิ์จะมีประสิทธิภาพในกระบวนการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ดีกว่า P25

### สรุปผลการวิจัย

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แบบทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนและมีขนาดผลึกในระดับนาโนเมตรถูกเตรียมโดยใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นแม่แบบ จากการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกพบว่า อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่ผ่านการเคลือบที่  $500^\circ\text{C}$  ก่อเกิดโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ ในขณะที่อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านเคลือบที่  $550^\circ\text{C}$  มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสโดยไม่มีเฟสแปลกปลอม จากเทคนิค SEM และ TEM แสดงให้เห็นลักษณะของอนุภาคเดี่ยวแบบทรงกลมกลวง พื้นผิวมีความพรุนและมีโพรงขนาดใหญ่บนอนุภาค จากการศึกษาสมบัติทางแสงของสารตัวอย่างพบว่า ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างที่เตรียมได้มี

ความสัมพันธ์กับขนาดของผลึก และความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง โดยขนาดของช่องว่างพลังงานจะมีค่ากว้างขึ้น เมื่อผลึกมีความสมบูรณ์สมบูรณ์ขึ้นและมีค่าคงที่แลตทิซมีค่าลดลง จากผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจากการย่อยสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสงยูวีเอของอนุภาคทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน  $\text{TiO}_2$  ที่เคลือบที่  $500$  และ  $550^\circ\text{C}$  พบว่า มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ  $1.68 \times 10^{-3}$  และ  $2.91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งตีความได้ว่า อนุภาคทรงกลมกลวงที่ถูกเคลือบที่อุณหภูมิ  $550^\circ\text{C}$  มีประสิทธิภาพในการกำจัดโมเลกุลสีย้อมที่ดีกว่าเนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าว มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสบริสุทธิ์ มีค่าช่องว่างพลังงานที่กว้างจึงทำให้อัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลเกิดขึ้นน้อยกว่า

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร.สันติ แม้นศิริ ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการเตรียมอนุภาคทรงกลมแม่แบบ ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม และศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และมหาวิทยาลัยมหาสารคามประจำปีงบประมาณ 2559

### เอกสารอ้างอิง

ชลดา ธีรการณวงศ์. (2555). วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ การสังเคราะห์ โครงสร้างและการประยุกต์ใช้. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี 14(1): 44-51.

- นัสดา เวชชากุล. (2555). การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. *Technology Promotion* 38(221): 53-55.
- พรทิพย์ ศิริยา. (2558). การเตรียมและความไวในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของอนุภาคนาโนคอมโพสิต  $\text{TiO}_2/\text{ZnTiO}_3$ . *ปริญญาานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต, มหาวิทยาลัยมหาสารคาม*. มหาสารคาม: 78 หน้า.
- สายไหม ศรีประไหม. (2555). การศึกษสมบัติการยึดเกาะของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) อนุภาคนาโนบนผิวโพลียูรีเทนโดยวิธีการฉีดพ่น. *ปริญญาานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, มหาวิทยาลัยขอนแก่น*. ขอนแก่น: 43 หน้า.
- Dalven, R. (1973). Empirical relation between energy gap and lattice constant in cubic semiconductors. *Physical Review B* 12(8): 6033-6034.
- Kang, S., Yin, D., Li, X., Li, L. and Mu, J. (2012). One-pot template-free preparation of mesoporous  $\text{TiO}_2$  hollow spheres and their photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* 47(1): 3065-3069.
- Masuda, Y. and Kato, K. (2009). Synthesis and phase transformation of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals in aqueous solutions. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117(3): 373-376.
- Ngaw, C.K., Xu, Q., Tan, T.T.Y., Hu, P., Cao, S. and Loo, J.S.C. (2014). A strategy for in-situ synthesis of well-defined core-shell  $\text{Au@TiO}_2$  hollow spheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal* 257: 112-121.
- Su, Y., Yang, Y., Zhang, H., Xie, Y., Wu, Z., Jiang, Y., Fukata, N., Bando, Y., Wang, Z. (2013). Enhanced photodegradation of methyl orange with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles using a triboelectric nanogenerator. *Nanotechnology* 24: 1-6.
- Wang, C., Ao, Y., Wang, P., Hou, J. and Qian, J. (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of the neodymiumdoped  $\text{TiO}_2$  hollow spheres. *Applied Surface Science* 57: 227-231.
- Yang, G., Hu, P., Cao, Y., Yuan, F. and Xu, R. (2010). Fabrication of porous  $\text{TiO}_2$  hollow spheres and their application in gas sensing. *Nanoscale Research Letters* 5(1): 37-1441.
- Ye, M., Chen, Z., Wang, W. and Ma, J. (2010). Hydrothermal synthesis of  $\text{TiO}_2$  hollow microspheres for the photocatalytic degradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials* 184: 612-619.

