



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

คุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา
และไททาเนียมแบบมีรูพรุนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอย่างง่าย

Characteristics of composite membranes incorporated with the
porous silica and titanium nanoparticles synthesized by a facile
methods

ฉลาด ยืนยาว และคณะ

สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้
ประเภททุน โครงการวิจัยสนับสนุนการขอผลงานวิชาการ
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2562

คำนำ

งานวิจัยเรื่อง “คุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอย่างง่าย” เป็นโครงการซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน และเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนโดยใช้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ รวมทั้งเพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาทั้งของอนุภาคนาโนและเมมเบรนคอมโพสิต โดยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ ประเภททุน โครงการวิจัยสนับสนุนการขอผลงานวิชาการ ประจำปีงบประมาณ 2562

ในการวิจัยนี้ผู้วิจัยและคณะได้ทุ่มเทเวลา กำลังกายกำลังสติปัญญาเพื่อให้ผลการวิจัยสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ โดยทีมวิจัยของข้าพเจ้าเป็นนักศึกษาชั้นปีที่ 4 ของสาขาวิชาฟิสิกส์ จำนวน 5 คน ประกอบด้วย นายสรวิชัย อาษาภา นายวีระชัย มีสุข นายธนพงศ์ น้อยปัญญา นางสาวนิศารัตน์ งามนิมิตร และ นางสาวภาพิณี เทียนนาวา ซึ่งในปัจจุบันได้จบการศึกษาไปแล้ว

ในการวิจัยนี้ผู้วิจัยได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและอนุภาคนาโนไททาเนียม ได้ปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโน และได้เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนด้วยการเติมแต่งพอลิซิลโพนด้วยอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ ตัวอย่างอนุภาคและเมมเบรนที่สังเคราะห์ได้ ถูกนำไปทดสอบสมบัติด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น เทคนิค SEM, TEM, DMTA, FTIR, การศึกษาความพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนที่ภาวะสมดุล ประกอบกับการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET และการวัดมุมสัมผัสของน้ำ แม้การศึกษาวิจัยเกือบทั้งหมดสำเร็จลุล่วงตามกรอบของวัตถุประสงค์ที่ได้กำหนดไว้ก่อนเริ่มโครงการ แม้จะมีอุปสรรคอยู่บ้างแต่ก็สามารถแก้ไขให้ลุล่วงไปได้ อย่างไรก็ตามผู้วิจัยยังต้องศึกษาวิจัยอย่างต่อเนื่องในเรื่องดังกล่าวนี้เพื่อให้ได้ผลการวิจัยที่ดียิ่ง ๆ ขึ้นไป รวมทั้งหน่วยงานจำเป็นต้องมีการพัฒนาเครื่องมือวิจัยให้มีความพร้อมเพื่อให้การวิจัยสามารถดำเนินการได้อย่างรวดเร็ว คล่องตัวและมีประสิทธิภาพสูงสุด

ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า ผลงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์กับนักวิทยาศาสตร์หรือผู้สนใจในสาขานี้ และถ้าหากมีประเด็นใดที่คาดเคลื่อนผู้วิจัยยินดีและน้อมรับไว้เพื่อนำไปสู่การแก้ไขให้ผลงานวิจัยในอนาคตมีความแม่นยำ ถูกต้องและมีคุณภาพยิ่งขึ้น

ฉลาด ยืนยาว และคณะ

กันยายน 2562

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ ที่พิจารณาให้งานวิจัยเรื่องนี้ได้รับเงินอุดหนุนการทำวิจัย ประเภทประเภทโครงการวิจัยสนับสนุนการขอผลงานทางวิชาการ ประจำปีงบประมาณ 2562

ขอขอบคุณสาขาวิชาฟิสิกส์ ที่ได้อนุเคราะห์ให้ห้องปฏิบัติการสำหรับการทดลองและการสังเคราะห์สาร

ขอขอบคุณ นางสาวนิศารัตน์ งามนิมิต นายวีระชัย มีสุข นายสรวิศ อาษาภา นายธนพงศ์ น้อยปัญญา และนางสาวภาวิณี เทียนนาวา นักศึกษาหลักสูตรสาขาวิชาฟิสิกส์ ชั้นปีที่ 4 คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ ในฐานะผู้ร่วมวิจัยและผู้ช่วยดำเนินการทดลองทั้งในห้องปฏิบัติการจนสำเร็จ ลุล่วงเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ ศูนย์วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ให้การสนับสนุนวัสดุและอุปกรณ์วิจัย รวมทั้งเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติของวัสดุในการวิจัย

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ที่ได้กรุณาให้ความเอื้อเฟื้อในการ ดำเนินการวิจัย ด้วยความเข้าใจโดยตลอด

ขอขอบคุณ คุณสุภาพร ยืนยาว ที่ได้ช่วยดูแลครอบครัวเล็ก ๆ ที่น่ารัก ทำให้สามารถทำงานวิจัยได้อย่าง เต็มที่ จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ดร.ฉลาด ยืนยาว

หัวหน้าโครงการวิจัยฯ

ชื่องานวิจัย	คุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียม
ชื่อผู้วิจัย	ฉลาด ยืนยาว และคณะ
มหาวิทยาลัย	ราชภัฏเพชรบูรณ์
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ เพื่อศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุนาโนซิลิกาและไททาเนียม รวมทั้งวัสดุอื่น ๆ ศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติของวัสดุนาโนเพื่อให้เข้ากันได้กับเมตริกซ์ของวัสดุเมมเบรน และเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน ในการวิจัยนี้ อนุภาคนาโนได้ถูกสังเคราะห์โดยใช้แม่แบบ (Template) ด้วยเทคนิคการไฮโดรไลซิสสารตั้งต้นร่วมกับการควบแน่นร่วม ผนังเมมเบรนคอมโพสิตได้ถูกเตรียมด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion method) อนุภาคนาโนและเมมเบรนคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ได้ถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ เช่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิควิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ด้วยการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุ เทคนิควิเคราะห์สเปกตรัมรังสีอินฟราเรดด้วยการแปลงฟูเรียร์ (FTIR) เครื่องวิเคราะห์พลวัตของสมบัติเชิงกลความร้อน (DMTA) และเทคนิควิเคราะห์มุมสัมผัสของน้ำ (WCA) ผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุนได้ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน อนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area, SSA) ของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ S770 เป็นแม่แบบในสถานะสองเฟส เท่ากับ 159.88 และ 171.43 m²/g ตามลำดับ ขณะที่ SSA ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเดียวกันโดยใช้ MTAB และ CTAB เท่ากับ 40.90 และ 50.00 m²/g ตามลำดับ ผลการสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตพบว่า โครงสร้างรูพรุนของเมมเบรนเปลี่ยนจากแบบฟองน้ำที่มีช่องว่างขนาดใหญ่แทรกอยู่ไปเป็นโครงสร้างแบบหยดน้ำและนิ้วมือโดยมีโครงสร้างแบบฟองน้ำแทรกอยู่นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมด้วย PEG, PVP, SiO₂-NH₂, SiO₂-NH₂+PEG และ SiO₂-NH₂+PVP ทำให้ได้เมมเบรนคอมโพสิตที่มีรูพรุนระดับนาโนที่ผิวบน (Top surface) และการเติม PVP ร่วมกับ SiO₂-NH₂ ทำให้ความต้านทานอุณหภูมิจากเมมเบรนดีขึ้น โดยไม่สูญเสียคุณสมบัติที่ดีของเมมเบรนพอลิซัลโฟน

คำสำคัญ : คุณลักษณะ อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุน ซิลิกา ไททาเนียม เมมเบรนคอมโพสิต

RESEARCH TITLE: Characteristics of composite membranes incorporated with the porous silica and titanium nanoparticles synthesized by a facile method.

RESEARCHERS: Chalad Yuenyao et al

UNIVERSITY: Phetchabun Rajabhat University

ACARDAMIC YEAR: 2019

ABSTRACT

This research aims to study the facile method for synthesis of porous silica and titanium nanoparticles, to investigate the functionalization process to increase the compatibility between nanoparticles and matrix of membrane polymer and prepare and analyze the characteristics of composite membrane incorporated with porous silica and titanium nanoparticles. In the research, porous nanoparticles were synthesized by combined hydrolysis and co-condensation methods using surfactants as structure-directing agent or template. While composite membranes were prepared by phase inversion method under normal room temperature and pressure. Synthesized samples of particles and nanocomposite membranes were subjected to analyzed by various analytical techniques such as Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption isotherms in 77 K combined with the Brunauer Emmett Teller (BET) method, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Dynamic mechanical thermal analysis and measurement of water contact angle (WCA). Research results showed that porous silica and titanium nanoparticles were completely synthesized using a facile methods. The particle size distribution quite uniform. Specific surface area (SSA) of synthesized silica nanoparticles using CTAB and S770 as templates under biphasic condition was about 159.88 and 170.43 m^2/g , respectively. While SSA of porous titanium dioxide nanoparticles which is synthesized with the same process by using MTAB and CTAB as templates was about 40.90 and 50.00 m^2/g , respectively. Prepared composite membranes showed the change of morphological porous structure from sponge-like structure with macrovoid to water drop- and finger-like structures. Additionally, we also found that addition with PEG, PVP, SiO_2-NH_2 , SiO_2-NH_2+PEG and SiO_2-NH_2+PVP into the matrix of PSF lead to the appearance of nanoporous on the top surface of composite

membranes. Furthermore, incorporation of PVP and $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ in the matrix of PSF can enhance the thermal resistance of composite membranes by no lost of the good properties of PSF.

Key Words: Characteristics, porous nanoparticles, silica, titanium, composite membrane.

สารบัญ

	หน้า
คำนำ	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	vi
สารบัญตาราง	
สารบัญภาพ	
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 คำสำคัญ	2
บทที่ 2 การศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 อนุภาคนาโนไททาเนียม	9
2.2 อนุภาคนาโนซิลิกา	12
2.3 พอลิซิลโฟน	13
2.4 เมมเบรนคอมโพสิตนาโน	14
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	22
3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุน	22
3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมแบบมีรูพรุน	26
3.3 การเตรียมเมมเบรนพอลิซิลโฟน	27
3.4 การเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน	29
3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคนาโน	30
3.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน	31
บทที่ 4 ผลการทดลอง	33
4.1 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา	33

4.2 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียม	39
4.3 ผลการเตรียมเมมเบรนที่เติมและไม่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน	43
4.3.1 ผลการทดสอบคุณลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิค SEM	43
4.3.2 ผลการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิค DMTA	49
4.3.3 ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำด้วยการวัดมุมสัมผัสของน้ำ	55
4.3.4 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR	56
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง วิจัยและข้อเสนอแนะ	59
5.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน	59
5.2 การศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนแบบมีรูพรุน	60
5.3 ข้อเสนอแนะ	61
บรรณานุกรม	62
ภาคผนวก	67
ภาคผนวก ก	68
ภาคผนวก ข	70
ประวัติผู้วิจัย	73

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางกายภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ (Ola and Maroto-Valer, 2015)	10
3.1	ส่วนประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา	23
4.1	ค่าคุณสมบัติของน้ำที่ผิวบนของเมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมด้วยสูตรต่าง ๆ	55

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพพลังงานอิสระของการเกิดนิวเคลียสแกนกลาง (Thanh et. al., 2014)	6
2.2 แผนภาพแสดงโครงสร้างของชั้นการแพร่บริเวณใกล้ๆ ผิวของผลึกนาโน (ซ้าย) และกราฟแสดงความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในสารละลาย โดยความเข้มข้นจะเป็นฟังก์ชันของระยะทาง (X) (ขวา) บริเวณที่แรงแบ่งชี้ให้เห็นชั้นการแพร่ (Thanh et. al., 2014)	8
2.3 โครงสร้างผลึกของ TiO_2 : (a) เฟสรูไทล์; (b) เฟสอะนาเทส; (c) เฟสบรูไคท์; และเฟส $\text{TiO}_2(\text{B})$; ทรงกลมสีแดงแทนอะตอมของ Ti และทรงกลมสีเทาแทนอะตอมของ O (Wang et. al., 2017)	11
2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิซิลโฟน (Ganj et. al., 2019)	14
2.5 ตัวอย่างกระบวนการเกิดอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นแม่แบบ (Nandiyanto et. al., 2009)	16
2.6 การสังเคราะห์ทรงกลมนาโนคาร์บอนที่มีรูกลวงรอบด้าน (ก) ภาพถ่าย SEM และ TEM และการกระจายขนาดอนุภาค และ (ข) เปรียบเทียบขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมนาโนคาร์บอน (Xu et. al., 2015)	19
3.1 โครงสร้างโมเลกุลของเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS)	22
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้ TTIP เป็นสารตั้งต้นและใช้แม่แบบ	23
3.3 ฟางข้าวสำหรับเตรียมสารตั้งต้นของซิลิกา	24
3.4 ขั้นตอนและวิธีการสังเคราะห์นาโนซิลิกาจากฟางข้าว	25
3.5 โครงสร้างทางเคมีของไททานเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium (IV) isopropoxide, TTIP)	26
3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 และปริมาณส่วนประกอบที่ใช้	27
3.7 เม็ดพอลิซิลโฟน (Pellet of PSF)	28
3.8 ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนพอลิซิลโฟนบริสุทธิ์ (Pure polysulfone membrane)	29
3.9 ขั้นตอนและวิธีการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีการเติมอนุภาคนาโน	30
3.10 การเตรียมตัวอย่างสำหรับส่งทดสอบสัณฐานวิทยาเบื้องต้นด้วยเครื่อง Mini-SEM	31
4.1 อนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น	33
4.2 ซี้เล้าฟางข้าว (ซ้าย) ไม่ล้าง และ (ขวา) ล้างด้วยสารละลาย 0.1 M HCl	34
4.3 นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากซี้เล้าฟางข้าวที่ล้างด้วย 0.1 M HCl (ก) pH 7, (ข) pH 8 และ (ค) pH 9	34

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 ภาพถ่าย SEM นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากฟางข้าวที่ (ก) pH 7, (ข) pH 8 และ (ค) pH 9	35
4.5 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในระดับนาโนของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB (a), CTAB (b) และ S770 (c) เป็นแม่แบบ	36
4.6 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างรูพรุนบนอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB (a), CTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ	37
4.7 กราฟแสดงปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่ถูกดูดซับและคายซับในแต่ละความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a) และ S770 (b) เป็นแม่แบบ	38
4.8 กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a) และ S770 (b) เป็นแม่แบบ	39
4.9 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาภายนอกของอนุภาคนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a), MTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ	40
4.10 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างรูพรุนบนอนุภาคนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a), MTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ	41
4.11 กราฟแสดงปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่ถูกดูดซับและคายซับในแต่ละความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB ((a),(b)) และ MTAB ((c),(d)) เป็นแม่แบบ	42
4.12 ภาพถ่าย SEM เมมเบรน Pure PSF, Top surface (a) และภาคตัดขวาง (b)	43
4.13 ภาพถ่าย SEM เมมเบรน PSF/PVP (a), (b) และ PSF/PEG (c), (d)	44
4.14 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/ SiO_2	45
4.15 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาที่ผิวบน (a) และภาคตัดขวาง (b) ของเมมเบรน PSF/ SiO_2 - NH_2	46
4.16 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/ TiO_2	47
4.17 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/ SiO_2 - NH_2 /PEG	47
4.18 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่ผิวบน (a) และผิวล่าง (b) ของเมมเบรน PSF/ SiO_2	48
4.19 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่ผิวล่างของเมมเบรนคอมโพสิตนาโน PSF/ TiO_2	48
4.20 ตัวอย่างเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO_2 และ TiO_2 แบบมีรูพรุน	49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสและ T_g ของเมมเบรน Pure PSF (a), ที่เติมแต่งด้วย PEG (b) และ PVP (c)	51
4.22 การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดูลัสและ T_g ของ PSF/SiO ₂ -NH ₂ /PEG เมื่อ PEG เท่ากับ 1.0 (a), 2.5 (b) และ 5.0 wt% (c) ของ PSF	52
4.23 การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดูลัสและ T_g ของ PSF/SiO ₂ -NH ₂ /PVP เมื่อ PVP เท่ากับ 1.0 (a), 2.5 (b) และ 5.0 wt% (c) ของ PSF	53
4.24 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลในเทอมของค่ามอดูลัสและ T_g ของเมมเบรนคอมโพสิตที่เติม SiO ₂ -NH ₂ ในอัตรา 1.0 wt%	54
4.25 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวบนของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิค FTIR	56
4.26 ภาพจาก FTIR ขยายสเกลการส่งผ่านแสงอินฟราเรดเพื่อให้เห็นรายละเอียดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดตั้งแต่ 1600-4000 cm ⁻¹ ของเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย PEG และ SiO ₂ -NH ₂	57
4.27 สเปกตรัมจาก FTIR แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย SiO ₂ -NH ₂ และ PVP	58
4.28 ภาพขยาย FTIR แสดงการฟิสิกการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรน PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย SiO ₂ -NH ₃ และ PVP	58

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหาวิจัย

เทคโนโลยีนาโนและเมมเบรนเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางในการนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านการแพทย์ ยานยนต์ พลังงาน การเกษตร อุตสาหกรรมอาหาร การทหาร การสื่อสาร ด้านสิ่งแวดล้อมและอื่น ๆ เฉพาะในด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงาน เทคโนโลยีนาโนและเมมเบรนได้ถูกศึกษาวิจัย ต่อยอดจนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับใช้งานในชีวิตประจำวันมากมาย ตัวอย่างของการประยุกต์ใช้งานได้แก่ เมมเบรนคอมโพสิตนาโนสำหรับการทำน้ำบริสุทธิ์ สำหรับการบำบัดน้ำเสีย วัสดุนาโนสำหรับการดูดซับสารพิษจำพวกสารระเหยและโลหะหนัก เมมเบรนคอมโพสิตสำหรับการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงชีวภาพ อนุภาคนาโนสำหรับการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง วัสดุนาโนสำหรับการพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานหรือแบตเตอรี่ รวมไปถึงเซลล์เชื้อเพลิงที่กำลังเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์ทั่วทุกมุมโลก ในการพัฒนาเทคโนโลยีเมมเบรนที่มีการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนและการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการศึกษาวิจัยและพัฒนา คุณภาพของอนุภาคนาโนและความเข้ากันได้ระหว่างวัสดุนาโน เช่น ซิลิกา ไททาเนียม คาร์บอน ซิงค์ อนุพันธ์ของซีโอไลต์ในรูปของ MOF (Metal organic framework) และกราฟีน (Graphene) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์กับวัสดุเมมเบรนพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ มีการศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาความเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างวัสดุสองกลุ่มนี้ เพื่อให้สามารถเพิ่มสมรรถนะการแยกของเมมเบรนคอมโพสิต ปกติเมมเบรนพอลิเมอร์จะประสบปัญหาที่สำคัญคือ เมื่อต้องการเพิ่มอัตราการซึมผ่านได้ (Permeability) ด้วยการลดความหนาของเมมเบรนลง จะทำให้สูญเสียความสามารถในการแยก (Selectivity) ในทางตรงข้ามถ้าต้องการเพิ่มสมรรถนะการแยก ซึ่งส่วนมากจะได้จากการเพิ่มความหนาของเมมเบรน จะทำให้ความสามารถในการซึมผ่านได้ลดลง พฤติกรรมหรือความสัมพันธ์ลักษณะนี้ถูกศึกษาและถูกเรียกว่า “Trade-off relationship” การเตรียมเมมเบรนที่บางมาก โอกาสที่จะเกิดตำหนิที่ส่งผลต่อสมรรถนะการแยกก็มากขึ้นด้วย จึงมีความพยายามที่จะเพิ่มทั้งความสามารถในการซึมผ่านและความสามารถในการแยกโดยที่เมมเบรนไม่ต้องบางมาก ๆ โดยการเติมแต่งเมมเบรนด้วยวัสดุนาโนคุณภาพสูงที่เข้ากันได้ดีกับเมตริกซ์ของเมมเบรน เพื่อศึกษาถึงกรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุนาโนและการเตรียมเมมเบรนนาโนคอมโพสิตที่วัสดุนาโนกับเมมเบรนเข้ากันได้ดี ทีมวิจัยจึงได้ริเริ่มโครงการวิจัยนี้ โดยคาดหวังว่าจะทำให้เกิดความเข้าใจในกระบวนการอย่างง่ายสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนและพื้นที่ผิวมาก และเข้าใจถึงกรรมวิธีในการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโนเพื่อให้สามารถเติมแต่งในเมตริกซ์ของเมมเบรนได้อย่างเข้ากันได้ดี รวมทั้งวิธีการในการเตรียมเมมเบรนนาโนคอมโพสิตไปพร้อม ๆ กับการสังเคราะห์อนุภาคนาโน (In situ synthesis)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุนาโนซิลิกาและไททาเนียม รวมทั้งวัสดุนาโนอื่น ๆ
2. เพื่อศึกษากระบวนการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุนาโนให้เข้ากันได้กับเมตริกซ์ของวัสดุเมมเบรน
3. เพื่อศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียม

1.3 ขอบเขตโครงการวิจัย

การวิจัยนี้จะมุ่งที่การศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน และเป็นกรรมวิธีที่ทำให้ได้อนุภาคนาโนที่มีพื้นที่ผิวมากและอนุภาคมีขนาดและการกระจายขนาดอย่างเหมาะสม และมุ่งศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน เพราะฉะนั้น กิจกรรมวิจัยจึงแบ่งเป็น (1) การสังเคราะห์และทดสอบอนุภาคนาโน (2) การปรับปรุงคุณสมบัติผิวของอนุภาคนาโน และ (3) การเตรียมและทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนที่ได้จากกิจกรรมที่ (1) และ (2) การสิ้นสุดของโครงการคือ ได้กรรมวิธีอย่างง่ายในการเตรียมอนุภาคนาโนอย่างน้อย 1 กรรมวิธี ได้กระบวนการในการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโนที่ทำให้อนุภาคนั้นสามารถเข้ากันได้กับเมตริกซ์ของเมมเบรน และได้อนุภาคนาโนที่มีรูพรุน ที่มีพื้นที่ผิวมาก ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างเหมาะสม รวมทั้งการตีพิมพ์ผลการวิจัยในวารสารวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ อย่างน้อย 1 เรื่อง

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ด้านวิชาการ ผลการวิจัยนี้จะช่วยให้เข้าใจถึงกระบวนการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน การปรับปรุงสมบัติผิวของอนุภาคนาโนและการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตโดยที่อนุภาคที่เตรียมสามารถเข้ากันได้กับเมตริกซ์ของวัสดุเมมเบรนพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังคาดหวังว่าจะสามารถตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติได้ สำหรับประโยชน์ทางด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ ถ้าโครงการประสบผลสำเร็จ จะทำให้มีทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจให้กับเศษวัสดุซึ่งมวลรวมทั้งเป็นทางเลือกในการช่วยลดการเผาทิ้งเศษวัสดุได้อีกทางด้วย

หน่วยงานที่สามารถใช้ประโยชน์จากผลการวิจัย นอกจากประโยชน์ในการต่อยอดการวิจัยทางด้านพลังงานทดแทนของคณะจารย์ในสาขาฟิสิกส์แล้ว ผลการวิจัยยังสามารถนำไปใช้ในการเรียนการสอนทั้งระดับมัธยมศึกษาและอุดมศึกษา ในโรงเรียนรัฐและเอกชน และในสถาบันอุดมศึกษาต่าง ๆ ได้

1.5 คำสำคัญ

คุณลักษณะ อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุน ซิลิกา ไททาเนียม เมมเบรนคอมโพสิต

Characteristics, porous nanoparticles, silica, titanium, composite membrane

บทที่ 2

การศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ เพื่อให้การวิจัยตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ทีมวิจัยได้ศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องสำหรับเป็นพื้นฐานและแนวทางในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนและการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนโดยใช้อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้และวัสดุเมมเบรนพอลิเมอร์ ซึ่งในการวิจัยนี้ได้เลือกใช้พอลิซัลฟอน (Polysulfone; PSF) เป็นวัสดุฐานในการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่จะเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน โดยทั่วไปเมมเบรนที่เตรียมจากพอลิเมอร์บริสุทธิ์โดยไม่มีการเติมแต่งด้วยวัสดุอื่น จะมีข้อด้อย โดยเฉพาะข้อด้อยในเรื่องของฟลักซ์ในการซึมผ่านซึ่งมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการประยุกต์ใช้งานเมมเบรนในการแยกสารชนิดต่าง ๆ รวมทั้งยังมีข้อด้อยในเรื่องของความสัมพันธ์แบบตรงข้ามกัน (Anti-trade-off relationship) ระหว่างความสามารถในการซึมผ่านได้ (หรือฟลักซ์การซึมผ่าน) และความสามารถในการเลือกให้ผ่านหรือความสามารถในแยก สำหรับเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่ได้จากการเติมอนุภาคนาโนในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ แม้จะมีข้อดีที่ชัดเจนในเรื่องของการเพิ่มขึ้นของฟลักซ์ในการซึมผ่านได้ แต่เนื่องจากวัสดุพอลิเมอร์กับอนุภาคนาโนเป็นวัสดุต่างพวกกันกล่าวคือ พอลิเมอร์ ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารอินทรีย์ ขณะที่อนุภาคนาโนถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของสารอนินทรีย์ จึงเกิดปัญหาความเข้ากันได้ของสารทั้งสองกลุ่มขึ้น ซึ่งความเข้ากันได้หรือไม่ได้นี้มีส่วนอย่างสำคัญในการกำหนดคุณสมบัติการแยกของเมมเบรนที่เตรียมได้ เพราะฉะนั้น ทีมวิจัยจึงได้พยายามที่จะทำความเข้าใจและนำไปสู่การเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีสมบัติที่ดีทั้งในด้านโครงสร้างและด้านสมบัติการแยกสาร ด้วยการศึกษาจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง อย่างไรก็ตาม ในเบื้องต้นนี้ ทีมวิจัยได้มุ่งศึกษาเฉพาะการเปลี่ยนแปลงของคุณลักษณะของโครงสร้างทางกายภาพของเมมเบรนพอลิเมอร์เมื่อถูกเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน 2 ชนิด คือ อนุภาคนาโนซิลิกา และอนุภาคนาโนไททาเนียม แบบมีรูพรุน โดยมีรายละเอียดผลการศึกษาทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

วัสดุนาโน (Nanomaterials) เป็นวัสดุที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นให้มีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 nm โดยอาศัยการดัดแปลงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลเข้าด้วยกันอย่างเหมาะสม ถูกต้อง แม่นยำ ผลจากการจัดเรียงนี้ทำให้อนุภาคที่ได้มีสมบัติและพฤติกรรมแตกต่างไปจากสมบัติทางเคมีหรือพฤติกรรมของวัสดุก้อนใหญ่ ตัวอย่างของวัสดุนาโนที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกได้แก่ หมดควอนตัม (Quantum dots) อนุภาคนาโน (Nanoparticles) เส้นลวดนาโน (Nano-wires) ฟิล์มบางนาโน (Nano-thin films) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nano-tubes, CNTs) และคอมโพสิตนาโน (Nanocomposites) ปกติจะถือว่า วัสดุนาโนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบมิติต่ำ (Low-dimension) กล่าวคือ ขนาดทางกายภาพ (กว้าง ยาว และสูง) ถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตร ซึ่งส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในวงจำกัดแตกต่างจากวัสดุก้อนใหญ่ โดยทั่วไป โครงสร้างนาโนจะถูกแบ่งออกเป็น 4 ประเภท คือ (1) แบบศูนย์มิติ (Zero-dimension, ZD) หมายถึงวัสดุนาโนที่มีมิติทางกายภาพทั้งสามมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตร เช่น อนุภาคนาโน และหมดควอนตัม (2) แบบหนึ่งมิติ (One-dimension, 1D)

หมายถึงวัสดุนาโนที่มีมิติทางกายภาพสองมิติถูกจำกัดให้อยู่ในช่วงนาโนเมตร ขณะที่มิติที่เหลือไม่ถูกจำกัด เช่น เส้นลวดนาโน และท่อนาโนคาร์บอน (3) วัสดุนาโนแบบสองมิติ (Two-dimension, 2D) คือวัสดุนาโนที่มีหนึ่งมิติถูกจำกัดให้อยู่ในช่วงนาโนเมตร ขณะที่อีกสองมิติไม่ถูกจำกัด เช่น ฟิล์มบางนาโน และ (4) วัสดุนาโนแบบสามมิติ (Three-dimension, 3D) หมายถึงวัสดุนาโนที่ขนาดทั้งสามมิติไม่ถูกจำกัด เช่น ก้อนผลึกที่มีขนาดหลายนาโนเมตร วิธีการที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อการสร้างโครงสร้างนาโน สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ (1) วิธีการผลิตจากใหญ่เป็นเล็ก (Top-down) ได้แก่ วิชาโนลิโธกราฟี (Nano-lithography) และ (2) วิธีการผลิตจากเล็กไปเป็นใหญ่ (Bottom-up) เป็นวิธีการประกอบตัวเอง (Self-assemble) ซึ่งเกิดจากองค์ประกอบย่อย ๆ มารวมกันเข้าอย่างเป็นขั้นเป็นตอน และมีลักษณะเฉพาะจนกลายเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ เช่น การเกิดอนุภาคนาโน ซึ่งเป็นวัสดุนาโนที่มีคุณลักษณะที่สำคัญคือ มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรค่อนข้างสูง และด้วยอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงมากนี้เองที่มีส่วนอย่างสำคัญในการทำให้อนุภาคนาโนมีสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุก้อนใหญ่ ลำดับขั้นในการเกิดอนุภาคนาโนจะเริ่มจากสถานะพลังงานอิสระหรือของเหลวเกิดการก่อตัวใหม่ (Nucleation) ภายใต้สภาวะทางไฟฟ้าเคมีที่เหมาะสม จากนั้นจึงเป็นการเกาะกลุ่ม (Coalescence) และการเติบโต (Growth) การก่อตัวใหม่ของอนุภาคจะเริ่มก่อตัวจากแกนกลางแล้วจึงค่อย ๆ เกาะกลุ่มรวมกันเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่ขึ้น เพราะฉะนั้น อนุภาคนาโนหลายชนิดจะถูกสร้างขึ้นอย่างสม่ำเสมอจากกลุ่มของอะตอม ที่มีการเรียงตัวกันแบบกล่องลูกบาศก์ หรือรูปหกเหลี่ยมปิดแบบต่าง ๆ การก่อตัวกันรอบ ๆ อะตอมแกนกลางนี้ แต่ละขั้นของการก่อตัวจะมีจำนวนอะตอมแตกต่างกัน จากน้อยไปมาก เช่น ขั้นแรกมี 12 อะตอม ขณะที่ขั้นที่ 2 และ 3 มีทั้งสิ้น 42 และ 92 อะตอม ตามลำดับ โดยสรุป จำนวนอะตอมในแต่ละขั้นจะมีความสัมพันธ์เป็น $10n^2+2$

การสังเคราะห์วัสดุนาโน (Synthetic nanomaterials) จากวิธีเล็กเป็นใหญ่ อาจแบ่งย่อยได้เป็น 4 ประเภท ตามเงื่อนไขและลักษณะของวิธีการสังเคราะห์ คือ

- 1) กระบวนการไอระเหย (Vapor process) ได้แก่ วิธีการตกตะกอนไอระเหยทางฟิสิกส์และเคมี และวิธีการฉีดพ่นละอองสาร (Spraying)
- 2) กระบวนการของเหลว (Liquid process) ได้แก่ วิธีโซล-เจล (Sol-gel) และวิธีการทางเคมี
- 3) กระบวนการของแข็ง (Solid process) ได้แก่ วิธีการบดหรือการผสมเชิงกล และวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีกล (Mechanochemical method)
- 4) กระบวนการผสมผสาน (Combined process) เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ผสมผสานหลายวิธีที่กล่าวข้างต้นเข้าด้วยกันตามเงื่อนไขและความต้องการหรือวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์

ในกรณีของอนุภาคนาโน (Nanoparticles) ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการของเหลว กลไกการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโนจะเริ่มจากการเกิดนิวเคลียสแกนผลึก (Nucleation) ซึ่งเป็นส่วนที่เล็กที่สุดและเป็นจุดศูนย์กลางของผลึก ถือเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการตกผลึก (Crystallization) หลังจากนั้นนิวเคลียสใหม่เหล่านี้จะเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่ม (Coalescence) และเกิดการเจริญเติบโต (Growth) เป็นผลึกของอนุภาค กระบวนการเกิดนิวเคลียสของผลึกจะถูกแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเนื้อเดียว (Homogeneous nucleation)

และการเกิดนิวเคลียสผลึกเนื้อผสม (Heterogeneous nucleation) ทั้งสองกระบวนการมีความแตกต่างกัน กระบวนการเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเนื้อเดียวจะพิจารณาในเชิงอุณหพลศาสตร์ โดยมุ่งพิจารณาที่พลังงานอิสระรวม (Total free energy, ΔG) ของอนุภาคนาโน (สมการ 2.1) ซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy, γ) และพลังงานอิสระของเนื้อผลึก (Bulk crystal free energy, ΔG_v) ขณะเดียวกัน พลังงานอิสระของเนื้อผลึกแปรผันตามอุณหภูมิ (Temperature, T) ค่าคงที่ของโบลซ์มานน์ (k_B) ค่าอิมิตวียังยวดของสารละลาย (Supersaturation of solution, S) และปริมาตร (Molar volume, v) ดังสมการที่ 2.2 (Thanh et. al., 2014)

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad (2.2)$$

เนื่องจากพลังงานอิสระของพื้นผิวมีค่าเป็นบวกเสมอ ขณะที่พลังงานอิสระของผลึกเป็นลบเสมอ เพราะฉะนั้น จึงเป็นไปได้ที่จะหาพลังงานอิสระสูงสุดซึ่งนิวเคลียสต้องใช้ในการเปลี่ยนไปสู่สถานะที่มีความเสถียรด้วยการหาอนุพันธ์ของสมการที่ 2.1 เทียบกับ r และกำหนดให้อนุพันธ์นั้นเท่ากับศูนย์ กล่าวคือ

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

ซึ่งจะทำให้เราได้สมการของพลังงานอิสระวิกฤต (Critical free energy) ดังสมการที่ 2.3

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi \gamma r_{crit}^2 = \Delta G_{crit}^{homo} \quad (2.3)$$

ขณะที่รัศมีวิกฤต (critical radius, r_{crit}) มีนิยามดังสมการที่ 2.4

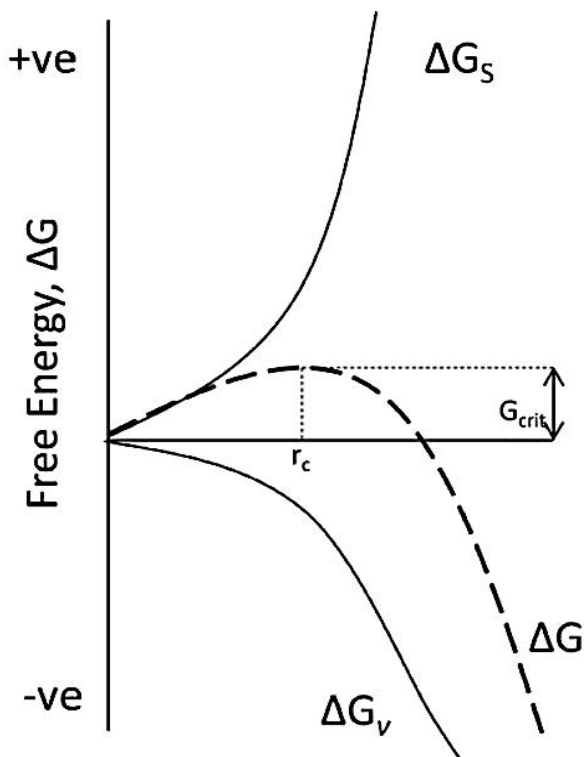
$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln(s)} \quad (2.4)$$

ซึ่งค่ารัศมีวิกฤตนี้สอดคล้องกับขนาดน้อยสุดที่อนุภาคจะสามารถคงเป็นอนุภาคอยู่ในสารละลายโดยไม่เกิดการละลายกลับเป็นสารละลาย ปรากฏการณ์เช่นเดียวกันนี้เป็นจริงสำหรับพลังงานอิสระของอนุภาคที่ซึ่งต้องใช้พลังงานอิสระวิกฤตเพื่อให้ได้มาซึ่งอนุภาคที่มีความเสถียรภายในสารละลาย ดังรูปที่ 2.1

สำหรับอัตราการเกิดนิวเคลียสแกนกลางของ N อนุภาค ในเวลา t สามารถอธิบายได้โดยอาศัยสมการที่มีรูปแบบเดียวกับสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius' equation) ดังสมการที่ 2.6 เมื่อ A คือ ค่าปัจจัยการแปรผันของฟังก์เอกซ์โพเนนเชียล (Pre-exponential factor)

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.6)$$



รูปที่ 2.1 แผนภาพพลังงานอิสระของการเกิดนิวเคลียสแกนกลาง (Thanh et. al., 2014)

จากสมการที่ 2.6 เราสามารถปรับค่าพารามิเตอร์ในการทดลองได้ 3 พารามิเตอร์ ได้แก่ ค่าความอึดตัวยิ่งยวด อุณหภูมิ และพลังงานอิสระพื้นผิว แต่จากการศึกษาของ Kwon และ Hyeon พบว่า ปัจจัยที่มีอิทธิพลหรือส่งผลมาก ต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสแกนกลางคือ ค่าความอึดตัวยิ่งยวด (S) กล่าวคือ เมื่อเปลี่ยนจาก $S = 2$ เป็น $S = 4$ จะทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสแกนกลางเพิ่มสูงขึ้นเป็นประมาณ 10^{70} และสามารถปรับเปลี่ยนพลังงานอิสระที่ผิวของอนุภาคได้จากการเปลี่ยนชนิดของสารลดแรงตึงผิว (Surfactants) หรือแม่แบบ (Structure directing agent or template) สำหรับในทางอุตสาหกรรม สารละลายสามารถใช้ในการทำให้เกิดนิวเคลียสแกนกลางของอนุภาคนาโน สามารถเป็นสารละลายที่มีการปนเปื้อนด้วยสารอื่นหรือเฟสอื่น ในกรณีที่น่าปรากฏ Active center หรือสารมีความไม่บริสุทธิ์ทั้งในรูปแบบผง พอง หยดหรืออื่น ๆ ความยากในการเกิดหรือการก่อตัวของนิวเคลียสแกนกลางจะลดลง ซึ่งจะแตกต่างจากกรณีของการก่อนิวเคลียสแกนกลางของสารเนื้อเดียว (Homogeneous nucleation) กล่าวคือ ในกรณีของการก่อนิวเคลียสในสารที่ไม่บริสุทธิ์ นิวเคลียสจะก่อตัวบนผิวของวัสดุอื่นที่เติมเข้ามาในระบบ และนิวเคลียสตัวอ่อน (Germs) ที่เจริญบนผิวของสารอื่นนั้นจะไม่มีรูปทรงแบบทรงกลม (สมมติฐานของ

ทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสใหม่แบบดั้งเดิม (Classical nucleation theory) แต่จะก่อตัวบนสารที่เป็นแม่แบบในลักษณะทำมุมสัมผัสดังรูปที่ 2.2 และจากรูปที่ 2.2 ถ้า $\theta \leq \pi$ นิวคลีโอและแกนกลางของมันก็ยังคงอยู่ในสภาวะเร่ง (Active centers) จะมีความดึงดูด (Affinity) ให้สารที่อยู่รอบ ๆ ได้สูง นั่นคือ พลังงานอิสระที่ผิวจะลดลงอย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 2.1 ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ ทำให้พลังงานอิสระที่ต้องใช้สำหรับการก่อนิวเคลียสแกนในแบบ Heterogeneous มีค่าเท่ากับผลคูณของพลังงานอิสระของการก่อนิวเคลียสแบบ Homogeneous และฟังก์ชันของมุมสัมผัส ดังสมการที่ 2.7

$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \phi \Delta G_{crit}^{homo} \quad (2.7)$$

เมื่อ ϕ คือ ค่าปัจจัยที่มีค่าขึ้นกับมุมสัมผัส (θ) กล่าวคือ

$$\phi = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.8)$$

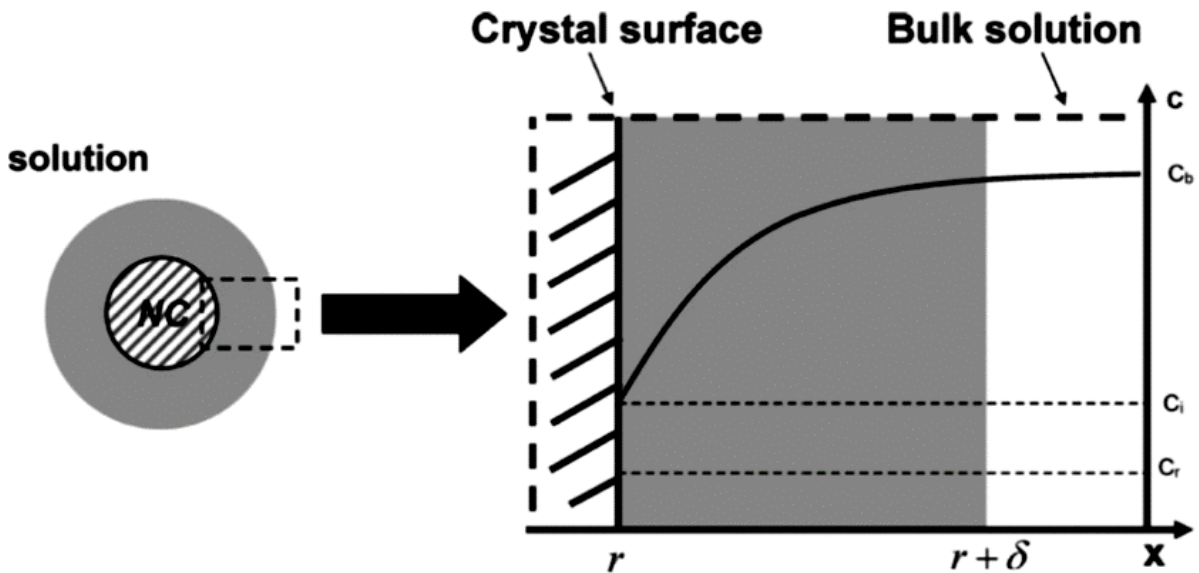
นอกจากทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสแกนกลางแล้ว ยังมีทฤษฎีเกี่ยวกับการเจริญเติบโตของผลึกหรืออนุภาคซึ่งเกิดต่อเนื่องจากการก่อตัวของนิวเคลียสแกนกลาง โดยทั่วไปการเจริญเติบโตของอนุภาคนาโนจะขึ้นกับสองกลไกที่สำคัญ กลไกของปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction) และกลไกการแพร่ของมอนอเมอร์ (Monomer's diffusion) ไปยังผิวของอนุภาค เพื่อจำลองให้เห็นถึงการเจริญเติบโตของอนุภาคตามกฎข้อที่ 1 ของ Fick (Fick's first law) สมการที่ 2.9 สามารถประยุกต์ใช้ได้ โดยที่ r, J, D และ C คือ รัศมีของอนุภาค, ฟลักซ์รวมของมอนอเมอร์ที่พุ่งทะลุผ่านระนาบของทรงกลมรัศมี x , สัมประสิทธิ์การแพร่ และความเข้มข้นของสารที่ระยะทาง x ตามลำดับ

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (2.9)$$

ในกรณีของอนุภาคนาโนที่เจริญเติบโตในสารละลายเราสามารถเขียนสมการตามกฎของฟิคใหม่ได้ดังสมการที่ 2.10

$$J = \frac{4\pi D r(r+\delta)}{\delta} (C_b - C_i) \quad (2.10)$$

เมื่อ δ คือ ระยะทางจากผิวนอกของอนุภาคไปยังบริเวณของสารละลายที่มีความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงสุด ขณะที่ C_b คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในสารละลาย, C_i คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ตรงบริเวณรอยต่อระหว่างของแข็ง/ของเหลว (ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ผิวของอนุภาค) และ C_r คือ ค่าการละลายในสารละลายของอนุภาค รายละเอียดของพารามิเตอร์ดังกล่าวนี้แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงโครงสร้างของชั้นการแพร่บริเวณใกล้ๆ ผิวของผลึกนาโน (ซ้าย) และกราฟแสดงความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในสารละลาย โดยความเข้มข้นจะเป็นฟังก์ชันของระยะทาง (x) (ขวา) บริเวณที่แรเงาংশชี้ให้เห็นชั้นการแพร่ (Thanh et. al., 2014)

ขณะที่ J คือ ค่าคงที่ที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่ง x ซึ่งเป็นสภาวะคงตัวของการแพร่ของตัวถูกละลาย ผลจากการอินทิเกรต $C(x)$ จาก $(r + \delta)$ ไปถึง r จะทำให้ได้สมการที่ 2.11 คือ

$$J = 4\pi Dr(C_b - C_i) \quad (2.11)$$

ในกรณีของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว “ k ” จะเขียนได้ดังสมการที่ 2.12 ซึ่งจะเห็นว่ามีคล้ายคลึงกับสมการที่ 2.11 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวจะไม่ขึ้นกับขนาดของอนุภาค

$$J = 4\pi r^2 k(C_i - C_r) \quad (2.12)$$

จากสมการที่ 2.11 และ 2.12 จะมีปัจจัยจำกัดการเกิดและการเจริญของอนุภาคอยู่สองปัจจัย คือ การแพร่ของมอนอเมอร์ไปยังพื้นผิวอนุภาค หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์บนผิวของอนุภาค ถ้าการแพร่ของมอนอเมอร์เป็นปัจจัยหลักที่ควบคุมการเกิดของอนุภาค เราจะพบว่า การเปลี่ยนแปลงของขนาดของอนุภาค (Particle size) ที่เวลาต่าง ๆ จะเป็นไปตามสมการ 2.13 คือ

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r}(C_b - C_r) \quad (2.13)$$

ทำนองเดียวกัน ถ้าปฏิกิริยาที่ผิวอนุภาคเป็นปัจจัยที่จำกัดการเจริญเติบโต จะสามารถประมาณค่าจากสมการที่ 2.11 และ 2.12 ได้เป็นสมการที่ 2.14 คือ

$$\frac{dr}{dt} = kv(C_b - C_r) \quad (2.14)$$

เมื่อการเจริญเติบโตของอนุภาคนาโนไม่ขึ้นกับปัจจัยทั้งสองข้างต้น การเพิ่มของรัศมีอนุภาคที่เวลาต่าง ๆ จะเป็นไปตามสมการที่ 2.15 คือ

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C_b - C_r)}{r + \left(\frac{D}{k}\right)} \quad (2.15)$$

จะเห็นว่า สภาพการละลายของอนุภาคนาโนไม่เป็นอิสระจากขนาดอนุภาค และยังมีความสอดคล้องกับความสัมพันธ์ของ Thomson ดังสมการที่ 2.16 นั่นคือ

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad (2.16)$$

อนุภาคแบบทรงกลมจะมี Chemical potential $(\Delta\mu = \frac{2\gamma v}{r})$ ซึ่งจะทำให้เขียน C_r ในรูปฟังก์ชันของ r เมื่อ v คือ Molar volume ของผลึกทั้งก้อน และ C_b คือความเข้มข้นของสารละลาย (Bulk solution) สมการทั่วไปของการเจริญเติบโตของอนุภาคนาโนดังสมการที่ 13 นั้นสามารถหาได้ด้วยการรวบรวมสมการที่ 17 และ 15 นั่นคือ

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp\left(\frac{1}{r_{cap}}\right)}{r_{cap} + K} \quad (2.17)$$

เมื่อ

$$r_{cap} = \frac{RT}{2\gamma r} r \quad (2.18)$$

$$\tau = \frac{k_B^2 T^2 D C_b}{4\gamma^2 v} t \quad (2.19)$$

$$K = \frac{k_B T}{2\gamma v} \left(\frac{D}{k}\right) \quad (2.20)$$

เทอม $2\gamma v/k_B T$ ในสมการที่ 19 และ 20 คือ Capillary length และ K คือ Damköhler number ซึ่งเป็นจำนวนที่บ่งชี้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบที่ขึ้นกับอัตราการแพร่ที่ผิวอนุภาคหรือแบบที่ขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว นอกจากนี้ถ้า $D \ll 1$ จะพบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาที่อัตราการแพร่ที่ผิวอนุภาคมีอิทธิพลเหนืออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว (Thanh et. al., 2014) ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับแนวคิดทางคณิตศาสตร์ของทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเจริญเติบโตของผลึกนาโนในสารละลายสามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากเอกสารอ้างอิง (Rao et. al., 2007)

2.1 อนุภาคนาโนไททาเนียม

เนื่องจากวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุที่ราคาไม่สูง ไม่เป็นพิษ มีความเข้ากันได้ทางชีววิทยาดี ด้านทานต่อสารเคมีได้ดี และมีความสามารถด้านการกักความร้อนได้ดี (TiO_2 จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้ในการเร่งเชิง (Photocatalysis) ใช้ในการแยกสาร (Separations) ในอุปกรณ์เซนเซอร์แสง (Sensor devices) และใช้ในโซลาร์เซลล์ (Reyes-Coronado et. al., 2008) ใช้เป็นส่วนผสมของสี แผ่นกรองแสง เครื่องสำอาง ยาสีฟัน ใช้ในการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่ลิเทียม วัสดุดูดซับคลื่นไมโครเวฟ รวมทั้งการ

ประยุกต์ใช้ในการแพทย์ (Yan และ Chen, 2015) ด้วยข้อจำกัดบางอย่าง เช่น ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (Hafsa Siddiqui, 2019) และขนาดอนุภาค ที่ไปจำกัดประสิทธิภาพการประยุกต์ใช้งาน จึงทำให้มีการวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ TiO_2 โดยคาดหวังว่าจะสามารถแก้ไขข้อด้อยเหล่านี้ได้ สมบัติหรือพฤติกรรมของอนุภาคนาโน TiO_2 มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค และสัณฐานวิทยา ขณะที่คุณลักษณะเหล่านี้ขึ้นกับวิธีการและเงื่อนไขในการสังเคราะห์

อนุภาคนาโนไททาเนียมหรือไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นกลุ่มอนุภาคที่อยู่ในรูปเฟสของผลึกที่สำคัญ 3 เฟส คือ บรูไคท์ (Brookite) รูไทล์ (Rutile) และอะนาเทส (Anatase) ปกติ ไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติแต่จะอยู่ในรูปของสินแร่ิลเมไนท์ (Ilmenite) ซึ่งมีสีดำ อยู่ในกลุ่มแร่ไอรอนไททาเนต (FeTiO_3) หรือสินแร่ลูโซซิน (Leucoxene ores) สารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์ถูกจัดเป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน โดยทั่วไปเฉพาะไททาเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งที่ไม่สมบูรณ์ เว้นแต่จะประกอบอยู่กับออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์อื่น เช่น โซเดียม โพแทสเซียม ซึ่งการปรากฏของออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์นี้จะทำให้เกิดตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ช่วยส่งเสริมหรือเพิ่มพูนสมบัติการเป็นตัวเร่งให้กับ TiO_2 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของ TiO_2 มีดังนี้

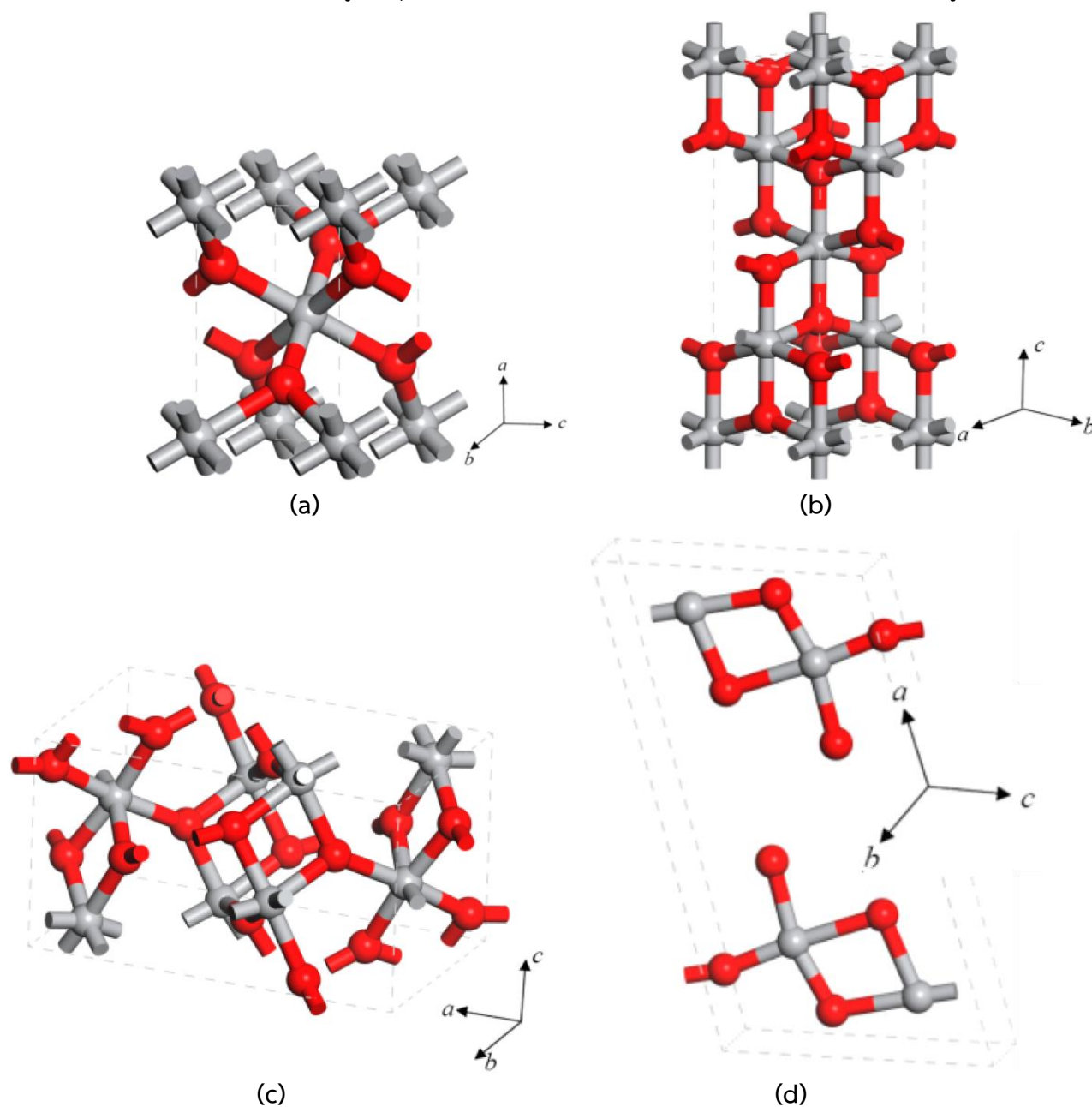
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ (Ola and Maroto-Valer, 2015)

Properties	Crystalline forms		
	Anatase	Rutile	Brookite
Crystalline structure	Tetragonal	Tetragonal	Rhombohedral
Lattice constants (nm)	a = b = 0.3733 c = 0.9370	a = b = 0.4584 c = 0.2953	a = 0.5436 b = 0.9166 c = 0.5135
Bravais lattice	Simple, body centered	Simple, body centered	Simple
Density (g/cm^3)	3.83	4.24	4.17
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	Turning into rutile	1870	Turning into rutile
Boiling point ($^{\circ}\text{C}$)	2927*	-	-
Band gap (eV)	3.2	3.0	-
Refractive index (n_g)	2.5688	2.9467	2.8090
Standard heat capacity,	55.52	55.60	-
Dielectric constant	55	110-117	78

* Pressure at pO_2 is 101.325 kPa

TiO_2 ในแต่ละเฟสมีสมบัติทางกายภาพแตกต่างกัน เฟสรูไทล์และอะนาเทสจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งประกอบด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดรอล (TiO_6^{2-}) มาเชื่อมต่อกันและแต่ละออกตะฮีดรอลจะประกอบด้วย Ti^{4+} อยู่ตรงกลางและถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรอลในเฟส

รูไทล์และอะนาเทสจะแตกต่างกัน ในกรณีของเฟสรูไทล์จะใช้ขอบและมุมของออกตะฮีดรอลในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดรอลจะถูกเชื่อมต่อกันเกิดเป็นสายโซ่ตรง (Linear chain) และแต่ละสายจะถูกเชื่อมต่อกันด้วยการใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน ขณะที่เฟสอะนาเทสจะใช้ขอบร่วมกันเท่านั้น ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของ TiO_2 : (a) เฟสรูไทล์; (b) เฟสอะนาเทส; (c) เฟสบรูไคท์; และ (d) เฟส $\text{TiO}_2(\text{B})$; ทรงกลมสีแดงแทนอะตอมของ Ti และทรงกลมสีเทาแทนอะตอมของ O (Wang et. al., 2017)

มีรายงานว่า อนุภาคนาโน TiO_2 ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาคุณสมบัติหรือเพิ่มสมรรถนะการแยกและสัญญาณวิทยาของเมมเบรนพอลิเมอร์หลายชนิด เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol,

PVA) พอลิซัลโฟน (Polysulfone, PSF), พอลิเอเทอร์ซัลโฟน (Polyethersulfone, PES) และพอลิไวนิลลิดีน ฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVDF) ในกรณีของ PVA นั้น ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับผลของ TiO_2 ที่มีต่อ คุณสมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล และการแยกก๊าซของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนของ PVA ซึ่งผู้วิจัยรายงานว่า การเติม TiO_2 ลงในเมตริกซ์ของ PVA ทำให้สมบัติเชิงกลของ PVA ดีขึ้น และที่ความเข้มข้นไม่เกิน 20 wt% พบว่า ค่าซึมผ่าน ได้ (Permeability) ของก๊าซ (N_2 , O_2 , H_2 และ CO_2) ผ่านเมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมได้มีค่าลดลง ขณะที่ค่าเลือก ผ่านได้ของคู่ก๊าซ (O_2/N_2 , CO_2/H_2 , H_2/N_2 and CO_2/N_2) เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้น (หรือ Loading) ของ TiO_2 P25 อยู่ในช่วง 20-30 wt% (ช่วงปานกลาง) ค่าซึมผ่านได้ค่อนข้างคงที่ขณะที่ค่าเลือกผ่านลดลง และที่ ความเข้มข้นสูงในช่วง 30-40 wt% พบว่า ค่าซึมผ่านก๊าซทุกชนิดดังกล่าวข้างต้นนี้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นขณะที่ค่าเลือก ผ่านลดลง (Ahmad et. al., 2013) นอกจากผลของการเติมแต่ง TiO_2 ที่มีต่อค่าการซึมผ่านและเลือกผ่านได้ ยังมี การศึกษาผลของ TiO_2 ที่มีต่อสัณฐานวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เตรียมโดยการเติม TiO_2 ในเมตริกซ์ของ PES (PES เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มเดียวกันกับ PSF และเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างคล้ายกับ PSF มาก) ซึ่งผลการเติม แต่งด้วย TiO_2 ในเมตริกซ์ของ PES พบว่า สัณฐานวิทยาของเมมเบรนที่บริเวณใต้ชั้นเลือกผ่านเปลี่ยนไป ปริมาตรรู พูนเพิ่มขึ้น เกิดโครงสร้างรูพรุนแบบคล้ายนิ้วมือ (Finger-like structure) ขึ้นมาทดแทนโครงสร้างรูพรุนแบบเดิมใน กรณีไม่เติมแต่งด้วย TiO_2 และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ TiO_2 ในเมตริกซ์ของ PES จนถึง 10 wt% พบว่าโครงสร้างรู พูนแบบคล้ายนิ้วมือมีความชัดเจนยิ่งขึ้น ขณะที่รูพรุนตรงผนังของโครงสร้างคล้ายนิ้วมือก็เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการ เปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน (Madaeni et.al., 2012)

2.2 อนุภาคนาโนซิลิกา

อนุภาคนาโนซิลิกาหรือซิลิคอนไดออกไซด์เป็นสารประกอบเคมีอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยซิลิคอนและ ออกซิเจน มีสูตรเคมีเป็น SiO_2 ซิลิกาเป็นแร่ที่ปรากฏในธรรมชาติในชั้นเปลือกโลก และปรากฏในธรรมชาติเป็น ส่วนประกอบของทรายหรือควอตซ์ รวมทั้งปรากฏตามผนังเซลล์ของพืชเซลล์เดียว ซิลิกาถูกแบ่งออกเป็นหลายชนิด ตามคุณสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี เช่น ความเป็นผลึก การมีหรือไม่มีรูพรุนบนอนุภาค ขนาดของรูพรุนบนอนุภาค คุณสมบัติความชอบน้ำ รูปร่างอนุภาค และขนาดพื้นที่ผิวของอนุภาค รวมทั้งประเภทการประยุกต์ใช้ การแบ่งอนุภาค นาโนซิลิกาตามโครงสร้างผลึกและความเป็นผลึกจะแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม คือ แบบผลึก (Crystalline silica) และแบบ อะมอร์ฟัส (Amorphous silica) หรือแบบที่มีทั้งที่เป็นและไม่เป็นผลึกอยู่ร่วมกัน (Chen Qian, 2018)

ในกรณีของอนุภาคนาโนซิลิกาที่จัดแบ่งประเภทตามขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC จะถูกแบ่ง ออกเป็น 3 กลุ่ม คือ อนุภาคที่มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร จะถูกเรียกว่า “อนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนระดับไมโคร” (Microporous silica) อนุภาคที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร จะถูกเรียกว่า “อนุภาคนาโนซิลิกาที่มี รูพรุนระดับมีโซ” (Mesoporous silica) และที่มีขนาดรูพรุนมากกว่า 50 นาโนเมตร จะถูกเรียกว่า “อนุภาคนาโนซิลิ การระดับแมคโคร” (Macroporous silica) สำหรับอนุภาคนาโนซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซ (Mesoporous silica

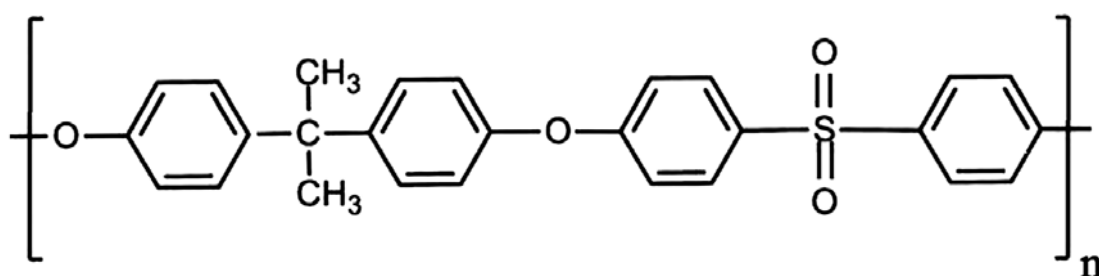
nanoparticles, MSNs) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วงสิบปีที่ผ่านมาเนื่องจากเป็นอนุภาคที่มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์เหมาะสมที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น มีโครงสร้างแบบแข็งแกร่ง มีความเสถียรต่อความร้อน สารเคมีและเชิงกลที่ดี รวมทั้งยังสามารถปรับปรุงสมบัติเพิ่มเติมได้ไม่ยาก MSNs ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี 1992 โดยนักวิจัยของบริษัทโมบิล และถูกเรียกว่า “วัสดุผลึกของโมบิล” (Mobil crystalline materials, MCM) การสังเคราะห์ MSNs สามารถทำได้หลายวิธีทั้งแบบที่ใช้และไม่ใช้แม่แบบ (Template) MSNs เป็นวัสดุแข็งที่ประกอบด้วยช่องว่างที่มีขนาดในระดับนาโนประกอบกันเป็นผลึกหรือโครงสร้างที่มีรูปร่างต่าง ๆ กัน เช่น รูปทรงกลม (Rouet et. al., 2018) รูปทรงคล้ายรังผึ้ง (Vivero-Escoto et. al., 2010) รูปทรงคล้ายดอกไม้ (Das et. al., 2019) รูปทรงดาวกระจายหรือเดนไดรเมอร์ (Liu et. al., 2019) และรูปทรงคล้ายไวรัส (Wang et. al., 2017) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาสามารถทำได้ทั้งแบบที่ใช้และไม่ใช้แม่พิมพ์ (Template) ในกรณีของการใช้แม่แบบในการสังเคราะห์จะมีข้อดีที่สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้าง ขนาดรูพรุน ขนาดอนุภาค และการกระจายขนาดอนุภาคได้ แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้สารเคมีเพิ่มขึ้นและรูปทรงของอนุภาคถูกจำกัดด้วยแม่แบบ ในกรณีของการสังเคราะห์โดยใช้แม่แบบสามารถใช้แม่แบบเพียงหนึ่งชนิดหรือมากกว่าได้ การควบคุมขนาดของอนุภาค สามารถควบคุมได้จากอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อแม่แบบ หรืออัตราส่วนของตัวทำละลาย สารเร่งปฏิกิริยาและสารยับยั้งปฏิกิริยา รวมทั้งเงื่อนไขอื่น ๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ และความเร็วในการกวนผสมขณะทำการสังเคราะห์ รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับการวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนชนิดต่าง ๆ ได้รวบรวมไว้ในหัวข้อ 2.5 (งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง)

2.3 พอลิซิลโฟน

พอลิซิลโฟน เป็นหนึ่งในวัสดุพอลิเมอร์ที่สำคัญที่ถูกใช้ในการเตรียมเมมเบรนสำหรับการแยกก๊าซ (Yuenyao et. al., 2015) และการแยกสารชนิดอื่น ๆ อีกหลายชนิด รวมทั้งการแยกเชื้อเพลิงชีวภาพ การแยกตัวทำละลายและการบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้พอลิซิลโฟนในการผลิตผลิตภัณฑ์อื่น ๆ นอกเหนือจากเมมเบรนด้วย เช่น ใช้เป็นองค์ประกอบในการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และอุปกรณ์การแพทย์ ทั้งนี้เพราะวัสดุพอลิซิลโฟนเป็นวัสดุที่มีสมบัติโดดเด่นหลายด้าน เช่น มีสมบัติต้านทานเชิงกล ความสามารถต้านทานต่อสารเคมีและความร้อนได้ดี สามารถเตรียมเมมเบรนได้ง่าย ความสามารถในการแยกสารและสมบัติต้านการแปรสภาพอยู่ในระดับที่ยอมรับได้

วัสดุพอลิซิลโฟน เป็นวัสดุที่มีความเหนียว แข็ง และเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูงเหมาะที่จะใช้งานในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงถึง 149 °C เป็นเวลานาน ๆ ได้เป็นอย่างดี มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชันและการถูกไฮโดรไลต์ด้วยน้ำ ต้านทานต่อการกัดกร่อน กรดอัลคาไลน์ สารละลายเกลือ สารซักล้าง และน้ำมันไฮโดรคาร์บอน อย่างไรก็ตาม พอลิซิลโฟนจะเกิดการแปรสภาพหรือการละลายเมื่อสัมผัสกับตัวทำละลายแบบมีขั้ว เช่น ตัวทำละลายจำพวกคีโตน คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน นอกจากคุณสมบัติความต้านทานดังกล่าว พอลิซิลโฟนยังมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพจากออกซิเจนมาหรือล้าอิเล็กตรอนพลังงานสูง แต่จะเสื่อมสภาพได้เมื่อถูกออกด้วยรังสียูวีเป็นเวลานาน ๆ เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เสถียรมากแม้จะอยู่ในบริเวณ

ที่มีอุณหภูมิและความชื้นสูง พอลิซัลโฟนที่นิยมนำมาใช้ในการเตรียมเมมเบรนสำหรับการแยกสาร คือ พอลิซัลโฟนที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูง เช่น Udel P-3500 LCD, Udel P-1700 NAT, Ultrason S-6010 และ Ultrason S-3010 ในกรณีของ Udel P-3500 LCD เป็นพอลิซัลโฟนที่มีความเหนียวและความต้านทานต่อสารเคมีสูง นอกจากนี้ยังมีระดับของ Cyclic dimer ต่ำกว่าในรุ่นอื่น สมบัติเชิงฟิสิกส์ เชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ ความหนาแน่น (1.24 g/cm^3), การดูดซับน้ำในช่วงระยะเวลา 24 h (0.3 wt%), Tensile modulus (2,480 MPa), Tensile strength (at break, 70.3 MPa), สภาพต้านทานทางไฟฟ้า ($3.0 \times 10^6 \text{ ohms-cm}$) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (60 Hz : 3.03, 1 kHz : 1.0×10^{-3} , 1 MHz : 6.0×10^{-3}) สำหรับ P-3500 LCD สามารถอบแห้งได้ที่อุณหภูมิ 135-163 °C โดยใช้เวลาในการอบแห้งประมาณ 3.5 h. โครงสร้างทางเคมีของพอลิซัลโฟนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิซัลโฟน (Ganj et. al., 2019)

2.4 เมมเบรนคอมโพสิตนาโน

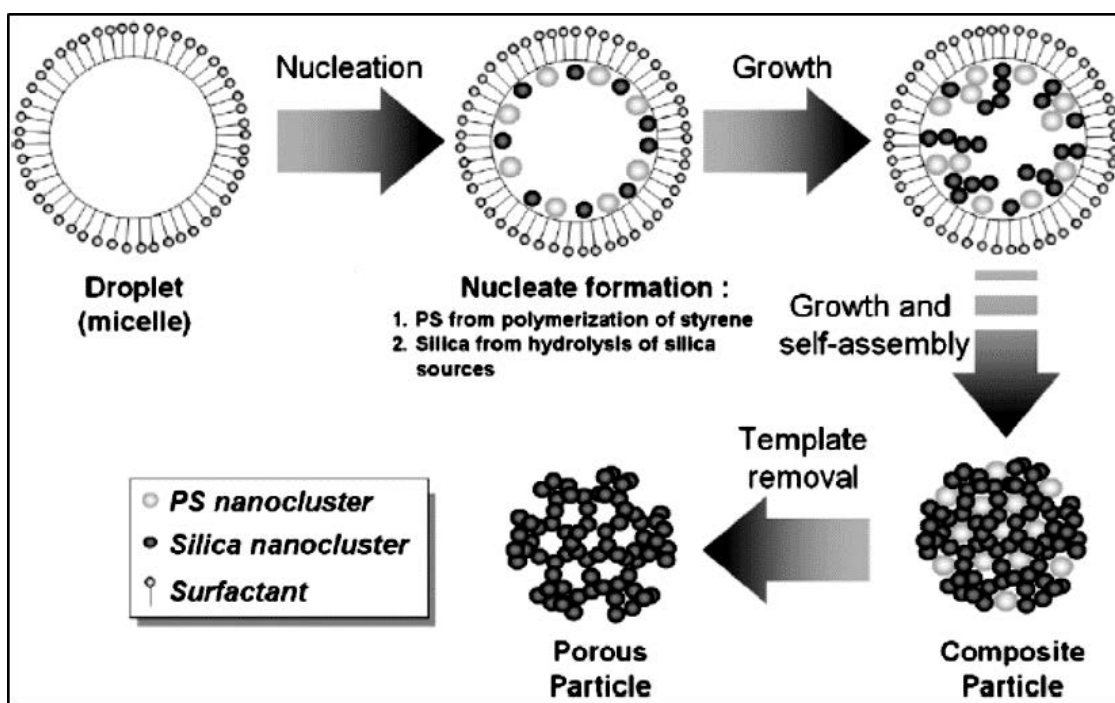
เมมเบรนคอมโพสิตนาโน (Nanocomposite membranes) หมายถึง เมมเบรนที่เตรียมด้วยเทคนิคและวิธีต่าง ๆ รวมทั้งวิธีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion method) และการก่อพอลิเมอร์ที่ผิวรอยต่อ (Interfacial polymerization) ที่มีการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนหรือวัสดุอื่นทั้งที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ทำให้ได้เมมเบรนที่มีองค์ประกอบหลายชนิด ตัวอย่างของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนได้แก่ เมมเบรนพอลิซัลโฟนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาหรือสารเติมแต่งในกลุ่มของสารพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) วัตถุประสงค์ทั่วไปของการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนชนิดต่าง ๆ คือ เพื่อเพิ่มสมรรถนะในการแยกสาร แก้ไขปัญหาความแข็งแรงเชิงกล ปรับสมบัติทางไฟฟ้าของเมมเบรนและการปรับสมบัติความชอบน้ำให้เมมเบรนพอลิเมอร์มีความชอบหรือไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น (ขึ้นกับชนิดและสมบัติความชอบน้ำของอนุภาคหรือสารที่เติมแต่งลงในเมตริกซ์ของเมมเบรนพอลิเมอร์) สำหรับการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนที่ถูกจัดเป็นสารอินทรีย์ โดยทั่วไปจะประสบปัญหาความเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างเมตริกซ์ของพอลิเมอร์กับผิวของอนุภาคนาโน จึงมีความจำเป็นต้องปรับปรุงสมบัติผิวของอนุภาคนาโนก่อนการเติมลงในเมตริกซ์ของพอลิเมอร์ซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มสารอินทรีย์ สำหรับการวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มพูนสมรรถนะให้กับเมมเบรน นักวิจัยจากทั่วทุกมุมโลกกำลังมุ่งพัฒนาสมรรถนะของเมมเบรน

เพื่อประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ รวมทั้งการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับผลของสารเติมแต่ง (Additives) ที่มีต่อสัณฐานวิทยา ความแข็งแรงเชิงกล และสมบัติอื่น ๆ ของเมมเบรน

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีหลายวิธีการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ในกรณีของอนุภาคนาโนซิลิกา Adam และคณะ (2011) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาโดยแกลบ (Rice husk) ซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลจากการเกษตร ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิห้อง ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างง่ายและประหยัดพลังงานเนื่องจากไม่จำเป็นต้องสกัดแม่พิมพ์ด้วยการเผาที่อุณหภูมิสูง เขาและทีมพบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวประมาณ $245\text{ m}^2/\text{g}$ และมีปริมาตรรูพรุนประมาณ $0.78\text{ cm}^3/\text{g}$ สำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาจากซีเถ้าแกลบนี้ ยังมีทีมวิจัยอีกหลายกลุ่มได้สังเคราะห์ขึ้น และเรียกซิลิกาที่สังเคราะห์จากชีวมวลว่า “ซิลิกาชีวภาพ” (Biosilica) (Lee et. al., 2017; Fu et. al., 2016; Le et. al., 2013) ในปี 2013 Zhang และคณะได้ตีพิมพ์ผลการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบทรงกลมที่มีรูพรุนสม่ำเสมอในระดับมีโซด้วยวิธีอย่างง่าย โดยเป็นการสังเคราะห์ในระดับใหญ่ (Large scale) กล่าวคือ เป็นการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซล-เจล ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ TEOS (Tetraethylorthosilicate) เป็นสารตั้งต้น และใช้แม่พิมพ์หลายชนิด เช่น CTATos (Cetyltrimethylammonium tosylate) และ CTABr (Cetyltrimethylammonium bromide) ในการวิจัยนี้ Zhang และคณะได้เติม TEA (Triethanolamine) ลงในระบบด้วย ผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนรูปทรงต่าง ๆ ได้ และเป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาจำนวนค่อนข้างมากในครั้งเดียว ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคที่ได้ถูกกำหนดด้วยแม่พิมพ์ และยังพบอีกว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคที่มีพื้นที่ผิวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ $1,154\text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรรูพรุนประมาณ $1.58\text{ cm}^3/\text{g}$ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่าง TEAH/TEOS มีค่าสูง เทคนิคการสังเคราะห์ด้วยแม่พิมพ์อ่อน (Soft template) เป็นเทคนิควิธีที่ง่ายที่สุดสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุนระดับมีโซ (Mesoporous) นอกจากนี้ Chen และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซรูปทรงต่าง ๆ Chen และคณะพบว่า ชั้นผิวนอกของซิลิกาสามารถควบคุมได้โดยง่ายด้วยการปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไซเลนและสารตั้งต้น (Precursor) ซึ่งในการวิจัยนี้ Chen และคณะได้ปรับอัตราส่วนโดยโมลของ VTES (Triethoxyvinylsilane) ต่อ TEOS อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงสุด $468.6\text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุน $1.29\text{ cm}^3/\text{g}$ และขนาดรูพรุน 18.3 nm ปี 2015 Egger และคณะ ได้ตีพิมพ์ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซด้วยวิธีการใช้แม่พิมพ์ เทคนิคที่ใช้คือการทำให้แม่พิมพ์บวมน้ำ (Swelling) ร่วมกับการกระตุ้นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Sonochemical synthesis) และการควบแน่นร่วม (Co-condensation) ในการวิจัยนี้ Egger และคณะใช้ CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) เป็นแม่พิมพ์และ DMHA (Dimethylhexadecylamine) เป็นแม่พิมพ์ร่วม โดยใช้ Decane เป็นตัวควบคุมอัตราการตกตะกอนของสารตั้งต้น (TEOS) ผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซ มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงสุดถึง $1,235\text{ m}^2/\text{g}$ และ $4.5\text{ cm}^3/\text{g}$ (Egger et. al., 2015) ในการสังเคราะห์หรือเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกาจำเป็นต้องให้ได้ซิลิกาที่บริสุทธิ์ วิธีการคือ การล้างแกลบด้วยน้ำบริสุทธิ์ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ

600-800 °C หลังจากได้ซี้เถ้าแล้วจึงนำมาล้างด้วยกรดเพื่อล้างสารอนินทรีย์ที่เจือปนอยู่ออกไป การล้างด้วยกรดทำให้สามารถเพิ่มความบริสุทธิ์ของซิลิกาได้ถึง 98.22 % (Daniel Fernando et. al., 2018) นอกจากนี้ที่มวิจัยของ Zhu ได้เตรียมซิลิกาที่มีรูพรุนระดับมีโซแบบเร็ว (Rapidly synthesis) พบว่าคลื่นไมโครเวฟ ช่วยลดระยะเวลาในการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา MCM-41 ลงได้มาก กล่าวคือ ใช้เวลาเพียง 40 นาที เท่านั้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของกรดที่มีต่อโครงสร้างของ MCM-41 ซึ่งพบว่า กรดซิดริก ทำให้โครงสร้างระดับมีโซของอนุภาคที่ได้มีความเป็นระเบียบแบบเฮกซะโกนอล (More order hexagonal) และยังทำให้ปริมาตรรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเพิ่มขึ้นอีกด้วย MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ยังแสดงสมบัติในการเป็นตัวดูดซับโลหะหนักได้ดี (Zhu et. al., 2017) รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างกระบวนการและหลักการก่อตัวของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้แม่แบบ ซึ่ง Nandiyanto และคณะได้ทำการสังเคราะห์ในปี 2009



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างกระบวนการเกิดอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นแม่แบบ (Nandiyanto et. al., 2009)

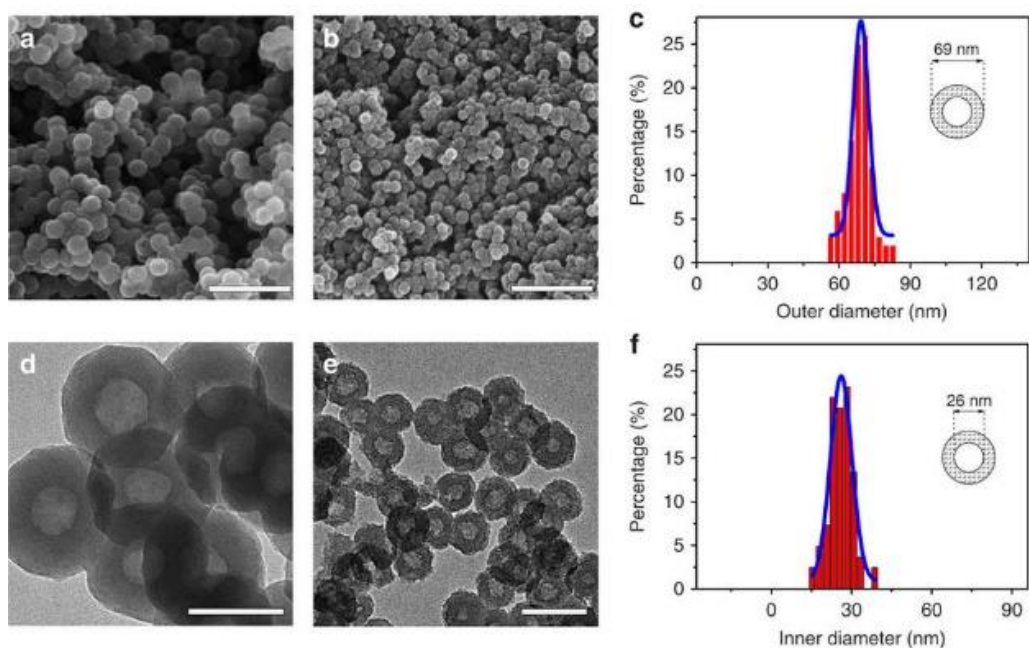
สำหรับอนุภาคนาโนไททาเนียม สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เมื่อเร็ว ๆ นี้ Yuan และคณะได้สังเคราะห์แท่งนาโนไททาเนียมที่มีรูพรุน ผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์แท่งนาโนไททาเนียมที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง 109.81 m²/g ความยาวและความกว้างของแท่งนาโนไททาเนียมประมาณ 1 μm และ <10 nm ขนาดพื้นที่ผิวของแท่งนาโนสามารถปรับเปลี่ยนได้ด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราการหมุนวน (Stirring rate) ระหว่างที่เกิดกระบวนการ

ไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูง Konishi และคณะเตรียมโมโนลิทของ TiO_2 ที่อุณหภูมิห้องที่สามารถควบคุมความพรุนหรือขนาดรูพรุนได้ด้วยเทคนิคโซล-เจล และการแยกเฟสภายใต้สภาวะที่ไม่มีแม่พิมพ์ ผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์นาโนไททาเนียมโมโนลิทที่มีรูพรุนระดับแมโครและมีโซได้ ด้วยการควบคุม pH ของระบบระหว่างที่สารตั้งต้นกำลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นร่วม พื้นที่ผิวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้สูงถึงประมาณ $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ข้อดีของอนุภาคที่มีรูพรุนในระดับแมโครและมีโซคือ รูพรุนระดับแมโครจะช่วยให้การไหลของของไหลสูงขึ้น ขณะที่รูพรุนระดับมีโซจะสนับสนุนให้เกิดการแยกของโมเลกุล เพราะฉะนั้นวัสดุโมโนลิทที่มีโครงสร้างรูพรุนหลายขนาดจึงสามารถประยุกต์ใช้เป็นตัวกลางที่ทำให้เกิดการแยก เช่น ใช้ HPLC (High performance liquid chromatography) (Konishi et. al., 2006) ในปี 2016 Zhu และคณะ ได้สังเคราะห์อนุภาค TiO_2 ที่มีรูพรุนระดับมีโซและมีการกระจายขนาดอนุภาคสม่ำเสมอด้วยวิธีการใช้แม่พิมพ์คู่ ร่วมกับการอบที่ 160°C (Solvothetmal) เพื่อใช้ในการเพิ่มสมรรถนะของอุปกรณ์กักเก็บประจุไฟฟ้าแบบลิเทียม แม่พิมพ์ที่ใช้คือ เอ็น-โดเดซิลเอมีน (DDA) และพลูโรนิคเอฟหนึ่งสองเจ็ด (Pluronic F127) เทคนิคในการสังเคราะห์คือ การควบแน่นร่วม ภายในสภาวะที่มีน้ำและแอลกอฮอล์ โดยใช้เตตระบิวทิลไททาเนตเป็นสารตั้งต้น ผลการสังเคราะห์พบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 รูปทรงกลมที่มีขนาดระดับนาโน (nanosphere) สามารถปรับขนาดอนุภาค ระหว่าง $50\text{-}250 \text{ nm}$ ได้ด้วยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของ H_2O และแม่พิมพ์ที่ใช้ ในการวิจัยนี้ Zhu และคณะสามารถสังเคราะห์ TiO_2 ที่มีพื้นที่ผิวสูงถึง $160 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดรูพรุนในช่วง $4\text{-}30 \text{ nm}$ เมื่อเติมแต่งในระบบแบตเตอรี่แบบลิเทียมไอออนพบว่า สามารถเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่ได้เป็นอย่างดี ทั้งสมรรถนะในการกักเก็บและความทนทาน (Zhu et. al., 2016) นอกจากนี้ไททาเนียมโมโนลิทไฮบริดที่มีรูพรุนแบบเป็นลำดับขั้นและเป็นไททาเนียมที่ถูกปรับแต่ง (Functionalized) ด้วยฟอสเฟตไปพร้อม ๆ กับการสังเคราะห์ ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการอย่างง่าย อนุภาคที่ได้มีรูพรุนทั้งระดับแมโครและมีโซ ในการสังเคราะห์ดังกล่าวนี้จะใช้โพลีคาโพรแลคโตน (Polycaprolactone; PCL) เป็นสารตัวเติมในปฏิกิริยา โดยให้สารตั้งต้น (Vinylsilsesquioxanes, VinylPOSS และ Vinylphosphonic acid, VPA) เกิดปฏิกิริยาก่อนพอลิเมอร์รวม ผลจากการเสื่อมสลายไปของ PCL ที่เติมลงไปทำให้พื้นที่ผิวของโมโนลิท ไฮบริดมีค่าสูงสุดถึง $502 \text{ m}^2/\text{g}$ แสดงว่าขนาดรูพรุนระดับแมโครสามารถควบคุมได้จากปริมาณ PCL ที่เติมลงไป (Zhang et. al., 2017) ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นออกไซด์ของโลหะชนิดหนึ่งที่มีความสนใจศึกษาค้นคว้าในช่วง 10-30 ปีที่ผ่านมา ตั้งแต่มีการรายงานถึงคุณสมบัติการตอบสนองต่อแสงที่ดี เป็นออกไซด์ของโลหะที่ถูกพัฒนาและนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น วัสดุกักเก็บพลังงาน เป็นส่วนประกอบสำคัญในอุปกรณ์ผลิตพลังงานทดแทน (เซลล์แสงอาทิตย์, พิวเซลล์, เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน) การทำบริสุทธิ์อากาศ การแก้ไขปัญหาน้ำเสีย เป็นเซนเซอร์ ตัวเร่ง และการประยุกต์ทางด้านการแพทย์ ทั้งนี้เนื่องจากไททาเนียมมีปรากฏความเป็นพิษ ไม่ละลายน้ำ ชอบน้ำ ราคาไม่แพง และมีความเสถียรต่อสภาพแวดล้อม อุณหภูมิ และสารเคมีค่อนข้างสูง ไททาเนียมที่ตกแต่งด้วยโลหะอื่น ๆ เช่น Au, Ag, Cu, Pt, Pd ฯลฯ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงให้กับไททาเนียมในรูปของการแยกประจุโดยการขนส่งอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น โดยเฉพาะการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (Ag NPs) ซึ่งได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวน

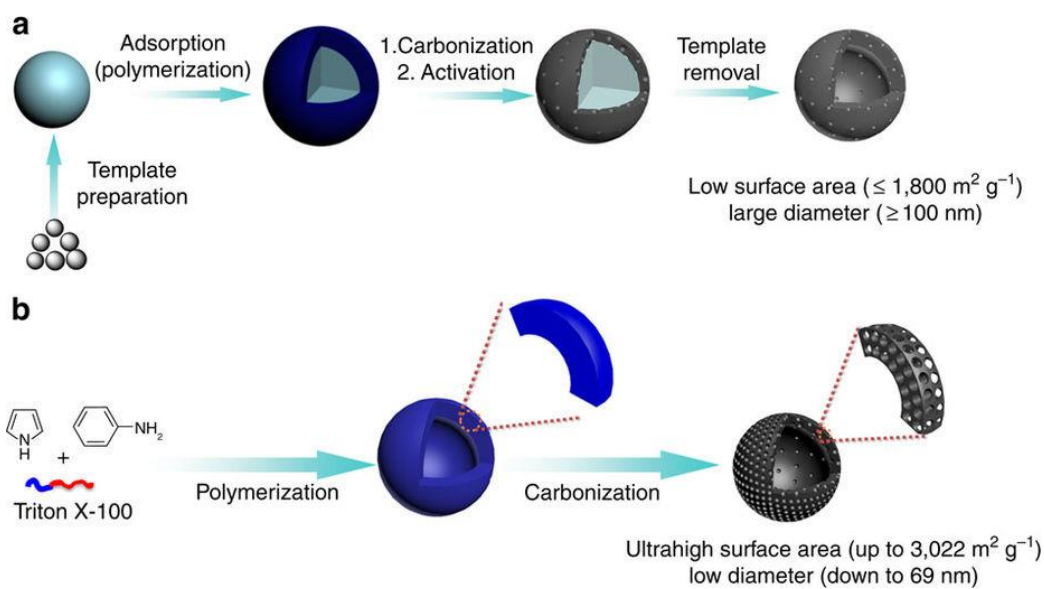
มากเพราะราคาค่อนข้างถูก มีความเสถียรค่อนข้างดี ต่อต้านแบคทีเรียได้ดีมาก จึงมีการประยุกต์ในการทำ ความสะอาดอากาศและน้ำเสีย (Chen et. al., 2016)

ในส่วนของอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบมีรูพรุนเป็นลำดับขั้น ปี 2016 โมโนลิทคอมโพสิต (Composite monoliths) ของคาร์บอน/ซิลิกา ที่มีรูพรุนเป็นลำดับขั้น (Hierarchically pore) และเป็นรูพรุนที่เชื่อมต่อกันสามารถ ไหลลอดผ่านไปได้ตลอดได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel method) ในขั้นตอนเดียว โดยพบว่า พื้นที่ผิวซึ่งถูกคำนวณด้วยวิธี BET มีค่าสูงมาก และโครงสร้างความพรุนของมันสามารถปรับเปลี่ยนระหว่างรูพรุนระดับไมโคร มีโซ และแมโคร (micro/meso/macro) ได้ การสังเคราะห์ดังกล่าวนี้อาศัยการทำงานร่วมกันของสารตั้งต้น (Precursors) สองประเภทคือ สารตั้งต้นจำพวกสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ไม่มีการกระตุ้นด้วยสารกระตุ้น คอมโพสิตที่ได้มาจะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการ pyrolysis และการกำจัดซิลิกาออกเพื่อให้ได้โมโนลิท ของคาร์บอนแบบที่มีรูพรุนเป็นลำดับขั้นและปราศจากการรอยแตกใดๆ (crack-free) ค่าพื้นที่ผิวของโมโนลิท ของคาร์บอนที่ได้ สูงสุดประมาณ 2,600 m²/g ในทางตรงข้ามถ้ากำจัดส่วนที่เป็นคาร์บอนออกจะได้อนุภาคซิลิกาที่มีรูพรุนระดับไมโคร และมีพื้นที่ผิวสูงสุดประมาณ 600 m²/g ผลการทดลองใช้งานโมโนลิทของคาร์บอน พบว่าค่าความสามารถในการซึมผ่านได้ของน้ำค่อนข้างสูงและความแข็งแรงเชิงกลในเทอมของมอดูลัสของยังอยู่ที่ประมาณ 0.42 MPa (Katiyar et. al., 2016) ในปีเดียวกันนี้ Ren และคณะ ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นลำดับขั้นโดยใช้ Soybean (ถั่วเหลือง) เป็นวัตถุดิบ และพบว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้สูงถึง 1,500 m²/g อนุภาคที่มีพื้นที่ผิวมากมี ศักยภาพในการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ รวมทั้งการดูดซับ/แยกก๊าซด้วย (Ren et. al., 2016) สำหรับอนุภาคนาโนคาร์บอนแบบทรงกลมกลวงที่มีรูพรุนรอบทิศทาง (Hollow carbon nanosphere) มีนักวิจัยหลายกลุ่มทำการสังเคราะห์ขึ้น โดยมุ่งเพิ่มพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและควบคุมความหนาของผนังอนุภาค Xu และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์อนุภาคทรงกลมของนาโนคาร์บอนที่มีท่อกลวงและมีพื้นที่ผิวสูงมาก (รูปที่ 2.4) ได้ด้วยวิธีอย่างง่ายและไม่ใช้แม่พิมพ์ (Template) อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดพื้นที่ผิวสูงสุดถึง 3,022 m²/g และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกอนุภาคประมาณ 26 และ 69 nm ตามลำดับ

ในทำนองเดียวกัน Yao และคณะ (2017) ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคาร์บอนชนิดเดียวกันนี้ โดยได้ย้อนรอยการทดลองของ Xu และคณะ แต่ไม่สามารถสังเคราะห์ HCNs ได้ จึงได้วิเคราะห์และพบว่าถ้าต้องการให้ได้ HCNs ที่มีพื้นที่ผิวมากตามที่ Xu และคณะรายงานนั้น การเผาโดยตรงไม่สามารถทำได้ Yao และคณะได้ปรับเงื่อนไขการเผา (Carbonization) ไปเป็นการเผาภายใต้การกระตุ้นด้วยก๊าซ CO₂ ผลคือ สามารถสังเคราะห์ HCNs ที่มีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) สูงถึง 2,949 m²/g และปริมาตรรูพรุนสูงถึง 2.9 cm³/g ขนาดรูและความหนาของผิวสามารถควบคุมได้จากการปรับระยะเวลาในการกระตุ้นด้วย CO₂ (Yao et. al., 2017)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.4 การสังเคราะห์ทรงกลมนาโนคาร์บอนที่มีรูกลวงรอบด้าน (ก) ภาพถ่าย SEM และ TEM และการกระจายขนาดอนุภาค และ (ข) เปรียบเทียบขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมนาโนคาร์บอน (Xu et. al., 2015)

ผลการศึกษาเมื่อเร็ว ๆ นี้ ชี้ว่า การผนวกหรือเติมแต่งอนุภาคนาโนเข้ากับเมมเบรนคอมโพสิตแบบฟิล์มบาง (Thin film composite membranes; TFC) สามารถปรับปรุงสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของเมมเบรน เช่น สมบัติความชอบน้ำ, ความเสถียรเชิงกล และความต้านทานต่ออุณหภูมิหรือความร้อน รวมทั้งสมบัติการเลือกให้ผ่านให้ดีขึ้น

ได้ (Kang and Cao, 2012; Kim et. al., 2013; Zhao et. al., 2014) อนุภาคนาโนที่ถูกใช้เป็นสารเติมแต่ง (nanofillers) ในนาโนคอมโพสิตเมมเบรน (Thin film nanocomposite membranes) ถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ประกอบด้วย ออกไซด์ของโลหะแบบไม่มีขนาดและออกไซด์ของโลหะ (Non-dimensional metal and Metal oxides) ท่อนาโนแบบหนึ่งมิติ (One-dimensional nanotubes) และอนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนสองมิติ (2-D porous NPs)

ในปี 2015 Su และคณะ สามารถเพิ่มสมรรถนะเชิงกลและการแยกให้กับเมมเบรนไฮบริดของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่ผ่านการเชื่อมขวาง ได้ด้วยการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกปรับปรุงสมบัติผิวด้วยอะมิโนโพรพิล “Aminopropyl triethoxysilane; APTES” ทีมวิจัยของ Su พบอีกว่า ทั้ง storage modulus และความเสถียรต่ออุณหภูมิของเมมเบรนไฮบริดที่เตรียมได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโนซิลิกาในเมทริกซ์ของ PEG (Su et. al., 2015)

Gholami และคณะ (2017) ได้ทดลองเตรียม MMMs (Mixed matrix membranes) ที่ใช้โพลียูรีเทน (Polyurethane; PU) เป็นพอลิเมอร์ฐานและเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน ZIF-8 ที่มีรูพรุน โดยที่ PU ทำหน้าที่เป็น continuous phase ขณะที่ ZIF-8 เป็น dispersed phase ปริมาณของ ZIF-8 ถูกเติมในเมทริกซ์ของ PU ตั้งแต่ 0-50 wt% ผลการวิจัยของเขาและทีมชี้ว่า การเติม ZIF-8 สามารถเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและความเสถียรต่ออุณหภูมิให้กับเมมเบรนได้ ที่มากกว่านี้ สมรรถนะการแยกระหว่าง CO_2/CH_4 ของเมมเบรนที่เตรียมได้ก็เพิ่มขึ้นอีกด้วย (Gholami et. al., 2017) นอกจากนี้ Nordin และคณะ (2015) ได้ใช้วิธีอย่างง่ายปรับปรุงเมมเบรน MMMs ที่เติมแต่งด้วย ZIF-8 สำหรับการแยกระหว่าง CO_2/CH_4 โดย Nordin และคณะได้สังเคราะห์อนุภาค ZIF-8 และปรับแต่งด้วยแอมโมเนียที่อุณหภูมิและปริมาณสารละลายแอมโมเนียค่าต่าง ๆ ผลการปรับแต่งทำให้หมู่ N-H ติดบนอนุภาค และทำให้ความเป็นผลึกดีขึ้น พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนก็เพิ่มขึ้นด้วย ในการวิจัยนี้ MMMs ที่ใช้พอลิซัลโฟน (Polysulfone; PSF) เป็นพอลิเมอร์ฐานสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟสแบบแห้ง/เปียก (Dry/wet phase inversion method) ผลการทดสอบการซึมผ่าน CO_2 และ CH_4 พบว่าค่าการซึมผ่านของ CO_2 ลดลง ขณะที่การเลือกให้ผ่านระหว่าง CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้น ผลการปรับแต่งสมบัติของ ZIF-8 ด้วยแอมโมเนียซึ่งทำให้หมู่ N-H ติดอยู่บนอนุภาค หมู่ N-H ดึงดูด CO_2 ทำให้การซึมผ่าน CO_2 ดีขึ้น เช่น เมื่อ ZIF-8 ที่ถูกปรับปรุงใน 25 mL NH_4OH ที่ 60 °C ถูกเติมในเมทริกซ์ของ PSF ทำให้การเลือกผ่าน CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้นถึง 72% และค่าความสามารถในการซึมผ่าน CO_2 เพิ่มขึ้นถึง 43 % เมื่อเทียบกับเมมเบรน PSF ที่ไม่ได้เติม ZIF-8 ในงานของ Nordin และคณะ ZIF-8 ที่ใช้มีขนาดพื้นที่ผิวสูงสุด 1,250.5 m^2/g และปริมาตรรูพรุน 2 ขนาดคือขนาดระดับมีโซ 0.195 cm^3/g และระดับไมโคร 0.385 cm^3/g ทำให้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.580 cm^3/g

งานวิจัยนี้ แบ่งงานวิจัยเป็น 2 ส่วนหลัก ส่วนที่ 1 เป็นการมุ่งศึกษากระบวนการในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ดำเนินการสังเคราะห์และทดสอบคุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของอนุภาคนาโน และส่วนที่ 2 เป็นการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนโดยใช้อนุภาคนาโนที่ได้จากส่วนที่ 1 โดยส่วนที่ 1 มีเป้าหมายคือ ได้อนุภาคนาโนที่มีพื้นที่ผิวมาก ขนาดอนุภาคสม่ำเสมอและเป็นอนุภาคที่มีรูพรุน ขณะที่เป้าหมายในส่วนที่ 2 คือ ได้เมมเบรนที่มี

โครงสร้างคล้ายนิ้วมือตลอดภาคตัดขวาง โดยไม่มีช่องว่างขนาดใหญ่หรือ Macro-void ปรากฏให้เห็น มีรูพรุนระดับนาโนที่ผิวด้านบน (Top surface) ผิวเมมเบรนมีสมบัติความชอบน้ำดีขึ้น ความแข็งแรงเชิงกลในเทอมของมอดูลัสไม่สูญเสียไปจากการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน ในการวิจัยครั้งนี้ เพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดสม่ำเสมอ ได้เลือกใช้วิธีการสังเคราะห์โดยใช้แม่แบบ อย่างไรก็ตาม ยังได้ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิลิกาจากฟางข้าวโดยไม่ใช้แม่แบบ โดยคาดหวังจะช่วยเพิ่มทางเลือกในการใช้ประโยชน์จากเศษฟางข้าวและช่วยเพิ่มมูลค่าให้ฟางข้าวอีกด้วย นอกจากนี้ การศึกษา สังเคราะห์และทดสอบอนุภาคนาโน ทีมยังได้ดำเนินการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโน โดยเลือกใช้วิธีการปรับปรุงคุณสมบัติไปพร้อมกับการสังเคราะห์ กล่าวคือได้เติมสารปรับแต่งคุณสมบัติระหว่างการสังเคราะห์

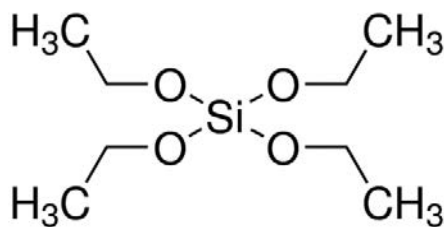
บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

เพื่อให้การดำเนินการวิจัยสอดคล้องตามที่กำหนดในวัตถุประสงค์ของโครงการ กล่าวคือ เพื่อศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุหรืออนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียม รวมทั้งวัสดุนาโนชนิดอื่น ๆ เพื่อศึกษากระบวนการปรับปรุงคุณสมบัติของอนุภาคนาโนให้สามารถเข้ากันได้กับเมทริกซ์ของวัสดุพอลิเมอร์ และเพื่อศึกษาคคุณลักษณะ (Characteristics) ของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียม สำหรับการศึกษาวิจัยตามวัตถุประสงค์ข้อที่ 2 ซึ่งเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของอนุภาคนาโนนั้น ทีมวิจัยได้เลือกใช้วิธีการปรับปรุงสมบัติไปพร้อมกับการสังเคราะห์ ด้วยการเติมสารปรับแต่งคุณสมบัติในระหว่างการสังเคราะห์อนุภาคนาโน โดยได้เลือกปรับปรุงคุณสมบัติของอนุภาคนาโนเฉพาะอนุภาคนาโนซิลิกาเท่านั้น ในการวิจัยนี้ สารที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโนคือ (3-Aminopropyl)triethoxysilane เป็นไซเลนที่เมื่อใช้ในการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคแล้วจะได้อนุภาคนาโนที่ติดหมู่เอมีน ซึ่งในกรณีของอนุภาคนาโนซิลิกาก็จะได้ อนุภาคนาโนซิลิกาที่ติดเอมีน หรือ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ นั่นเอง

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุน

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุนในการวิจัยนี้ ใช้เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ดังรูปที่ 3.1) เป็นสารตั้งต้น (Precursor) ซึ่ง TEOS นี้มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 208.33 g/mol โดยทั่วไป TEOS จะถูกใช้เป็นตัวเชื่อมในโครงสร้างของโพลิเมอร์และเป็นสารตั้งต้นของซิลิกาในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ TEOS ยังถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเสริมในเชื้อเพลิงจรวดเพื่อลดการไหลของความร้อนลงสู่ผนังห้องของเครื่องยนต์ และยังสามารถนำมาผลิตเป็นซิลิกาแอโรเจล (Silica aerogel) ที่ใช้สำหรับดูดความชื้นได้อีกด้วย (Chen et. al., 2017)

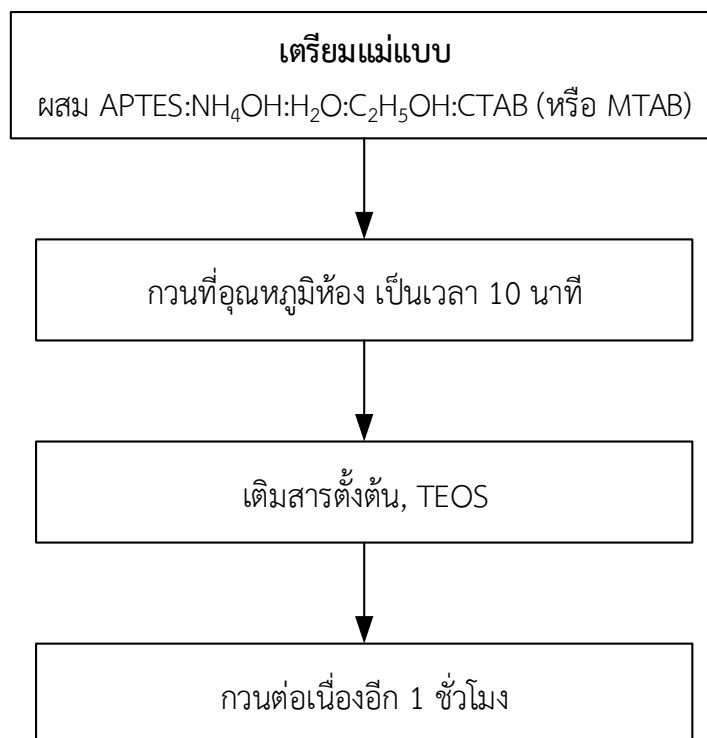


รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; TEOS)
(ที่มา: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/131903?lang=en®ion=TH)

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาในงานวิจัยนี้เราทำการสังเคราะห์โดยใช้ Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, $\geq 98\%$ purity) และ Myristylmethylammonium bromide (MTAB, $\geq 97.5\%$ purity) เป็นแม่แบบ (Template) ในการควบคุมขนาดและการมีรูพรุนของอนุภาคนาโนซิลิกา ร่วมกับการควบคุมอัตราส่วนของสารองค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยเฉพาะอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นและสารแม่แบบ รวมทั้งตัวทำละลายและสารเร่งปฏิกิริยาด้วย ตารางที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบเบื้องต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา

ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา

สาร	อัตราส่วนโดยโมล	มวล (g)
TEOS	0.02	4.16
APTES	0.02	4.42
NH ₄ OH	2.40	40.87
H ₂ O	14.80	266.62
C ₂ H ₅ OH	9.20	405.29
CTAB หรือ MTAB	0.008	2.98 หรือ 2.69



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้ TTIP เป็นสารตั้งต้นและใช้แม่แบบ

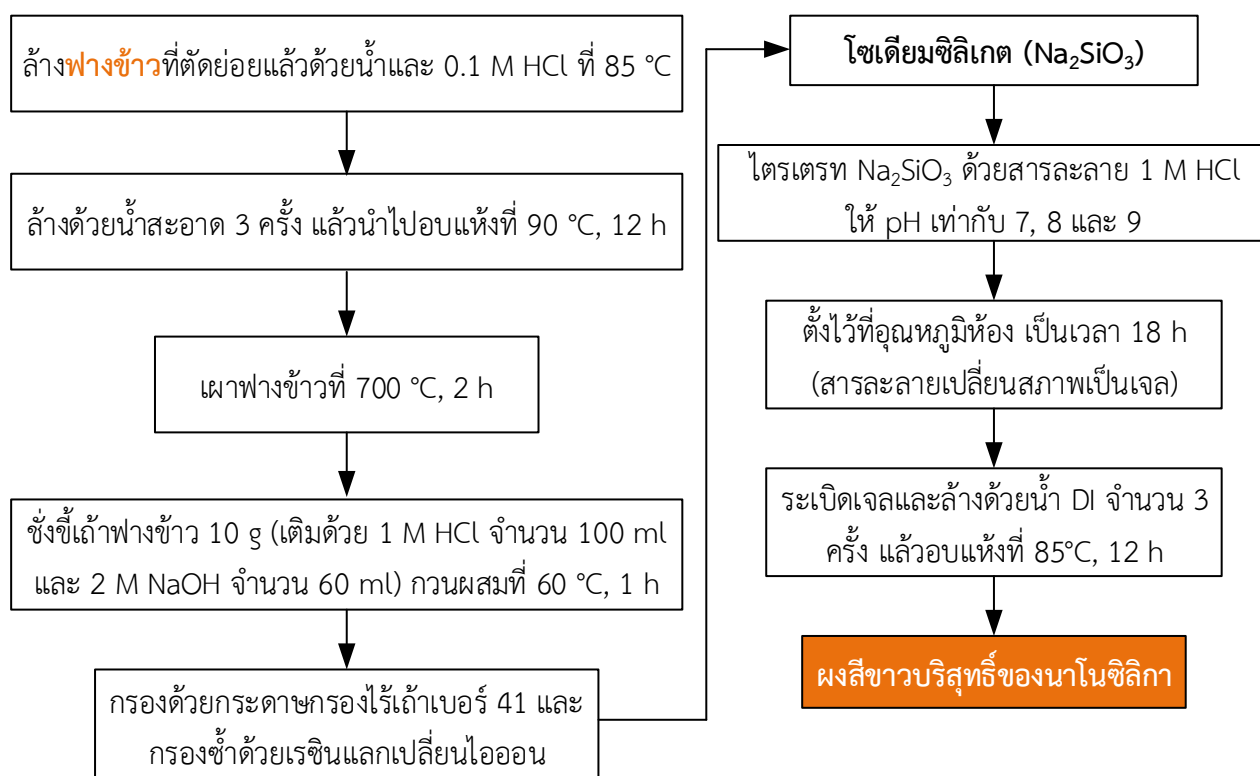
ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้สารตั้งต้นที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ แสดงดังรูปที่ 3.2 สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาในการวิจัยนี้ เราได้ทดลองสังเคราะห์โดยการกระตุ้นแม่แบบด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic) ด้วย ซึ่งการกระตุ้นดังกล่าวนี้ จะดำเนินการกระตุ้นในขั้นตอนการเตรียมแม่แบบดังรูปที่ 3.2 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากเติมสารตั้งต้น และกวน (Stir) ต่อเนื่องต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงนำสารที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 41 สลับกับการล้างด้วยน้ำและเอทานอลจำนวน 3 รอบ ก่อนจะนำไปอบแห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (หรือจนกระทั่งสารที่ได้แห้งสนิท) แล้วจึงนำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดสารแม่แบบ ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง การเผาเพื่อกำจัดสารแม่แบบที่อุณหภูมิสูง แม้จะทำให้ได้ซิลิกานาโนที่บริสุทธิ์ แต่มีข้อเสียคือ จะทำให้สารที่ใช้ในการเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติของอนุภาคนาโนถูกเผาไหม้ไปหมดด้วย การเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไปและการเผาเป็นระยะเวลานานอาจส่งผลต่อคุณลักษณะโครงสร้างรูพรุนของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงได้เลือกเผาซิลิกานาโนที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมาก สำหรับอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุงสมบัติไปพร้อมกับการสังเคราะห์อาจจำเป็นต้องเลือกใช้วิธีการกำจัดแม่แบบด้วยวิธีทางเคมี เช่น การกำจัดด้วยสารละลายกรดเกลือ และสารละลายกรดอัลคาไลน์

นอกจากการสังเคราะห์นาโนซิลิกาด้วยสารตั้งต้นที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ ทีมวิจัยยังได้ทดลองสังเคราะห์นาโนซิลิกาจากฟางข้าวซึ่งเป็นหนึ่งในชีวมวลที่มีเป็นจำนวนมากในจังหวัดเพชรบูรณ์ โดยฟางข้าว (ดังรูปที่ 3.3) จะถูกนำมาล้างให้สะอาดด้วยน้ำและสารละลายกรดเกลือที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (M) ที่อุณหภูมิ 85 °C



รูปที่ 3.3 ฟางข้าวสำหรับเตรียมสารตั้งต้นของซิลิกา

หลังจากล้างด้วยกรดและน้ำ 2-3 รอบ จึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อได้ขี้เถ้าฟางข้าวแล้ว จึงนำมาเติมด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 M และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 2 M และกวนผสมที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดแล้วจึงนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรองแบบไร้เถ้าเบอร์ 41 และกรองต่อเนื่องด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออน สารละลายที่ผ่านการกรองคือ โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) ซึ่งจะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมนาโนซิลิกา เพื่อสังเคราะห์นาโนซิลิกา โซเดียมซิลิเกตจะถูกไตรเตรทด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 M เพื่อปรับ pH ให้อยู่ที่ 7, 8 และ 9 ก่อนจะตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ให้สารละลายทำปฏิกิริยาและเปลี่ยนสภาพกลายเป็นเจล เมื่อถึงเวลาที่กำหนดจึงล้างสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI) จำนวน 3 ครั้ง ก่อนจะอบแห้งด้วยตู้อบไฟฟ้าที่ 85 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ลำดับขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนซิลิกาด้วยวิธีดังกล่าวนี้สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.4

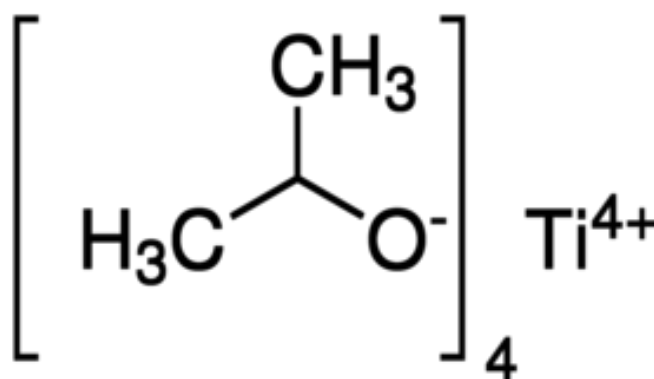


รูปที่ 3.4 ขั้นตอนและวิธีการสังเคราะห์นาโนซิลิกาจากฟางข้าว

3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมแบบมีรูพรุน

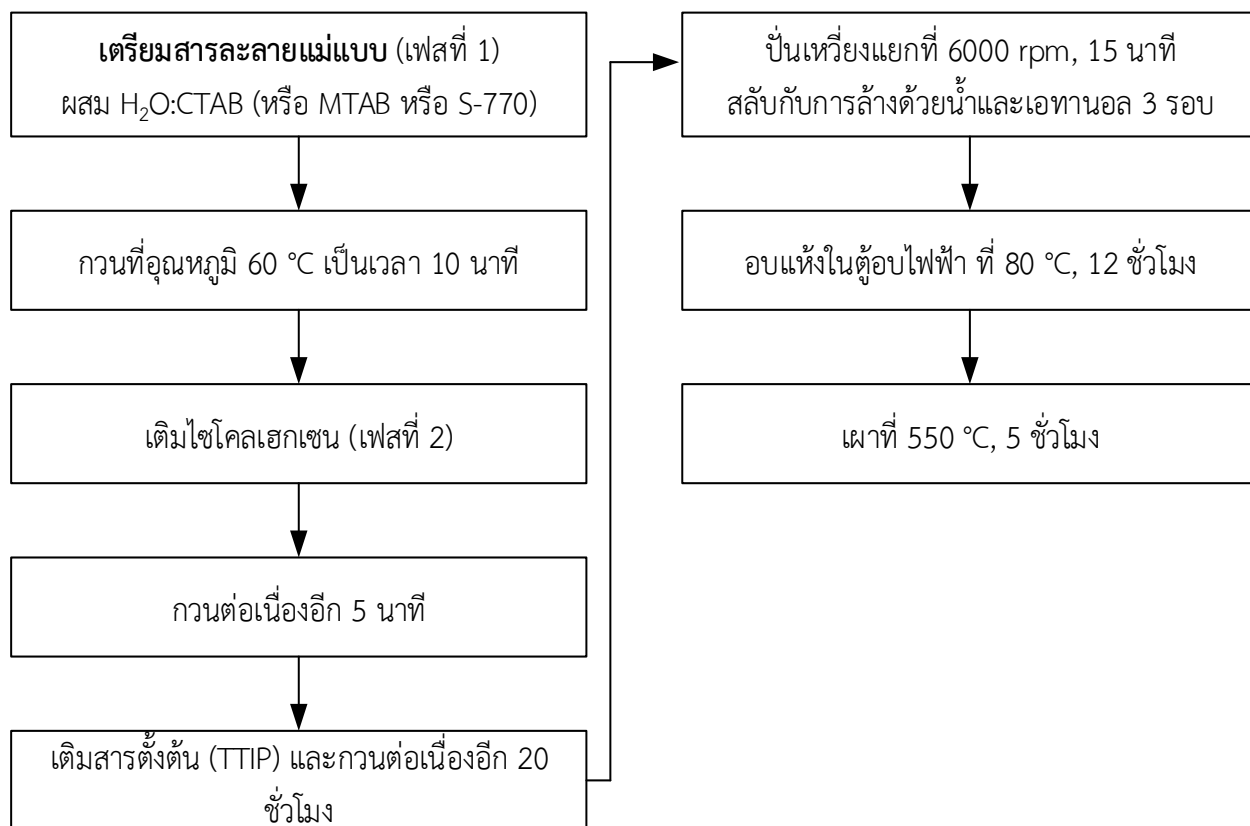
ในการวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการควบแน่นร่วม (Co-condensation) ภายใต้สภาวะสองเฟส (Bi-phasic condition) โดยใช้ไททาเนียมไอโซโพรพ็อกไซด์ (Titanium (IV) isopropoxide, TTIP) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 3.3 เป็นสารตั้งต้น และใช้ไซโคลเฮกเซนเป็นสารเฟสที่ 2 ลอยอยู่เหนือน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสที่ 1

สารแม่แบบที่ใช้จะเป็นสารในกลุ่มสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) หรืออิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ประกอบด้วย (1) Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), (2) Myristyltrimethylammonium bromide (MTAB) และ (3) Ryoto sugar ester S-770 ขณะที่น้ำปราศจากไอออน (DI-water) จะถูกใช้เป็นตัวทำละลายและทำหน้าที่เป็นสารเฟสที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียม เริ่มจากการกวนผสมแม่แบบ (CTAB) กับน้ำ DI ที่อุณหภูมิ 60 °C โดยรอให้แม่แบบละลายในน้ำจนหมด (ประมาณ 10 นาที) แล้วจึงเติมด้วยไซโคลเฮกเซนที่เตรียมไว้ และกวนต่อเนื่องด้วยอัตราเร็วในการหมุน 200 รอบ/นาที (rpm) ต่อไปอีก 5 นาที (สังเกตชั้นฟิล์มบางของไซโคลเฮกเซนที่ลอยอยู่เหนือสารละลายแม่แบบ) ก่อนจะเติมสารตั้งต้น (TTIP) และกวนต่อไปอีก 20 ชั่วโมง หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา จึงนำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงแยกเฟสที่ความเร็ว 6,000 rpm เป็นเวลา 15 นาที สลับกับการล้างด้วยน้ำและเอทานอล จำนวน 3 รอบ หลังจากปั่นเหวี่ยงแยกแล้ว นำสารที่ได้ไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนจะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ไททาเนียมไดออกไซด์ สำหรับส่งทดสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคต่าง ๆ ขั้นตอนการสังเคราะห์ TiO_2 ดังกล่าวนี้นี้สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.4 การเผาไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 550 °C ดำเนินการเพื่อเลือกเฟสของไททาเนียม กล่าวคือ การเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวนี้นี้จะทำให้ได้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสอนาเทสเกือบทั้งหมด นอกจากนี้ยังเป็นการกำจัดสารอื่น โดยเฉพาะสารแม่แบบที่ได้เติมลงในระบบระหว่างการสังเคราะห์ด้วย



รูปที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของไททาเนียมไอโซโพรพ็อกไซด์ (Titanium (IV) isopropoxide, TTIP)

(<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/687502>)



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน TiO_2 และปริมาณส่วนประกอบที่ใช้

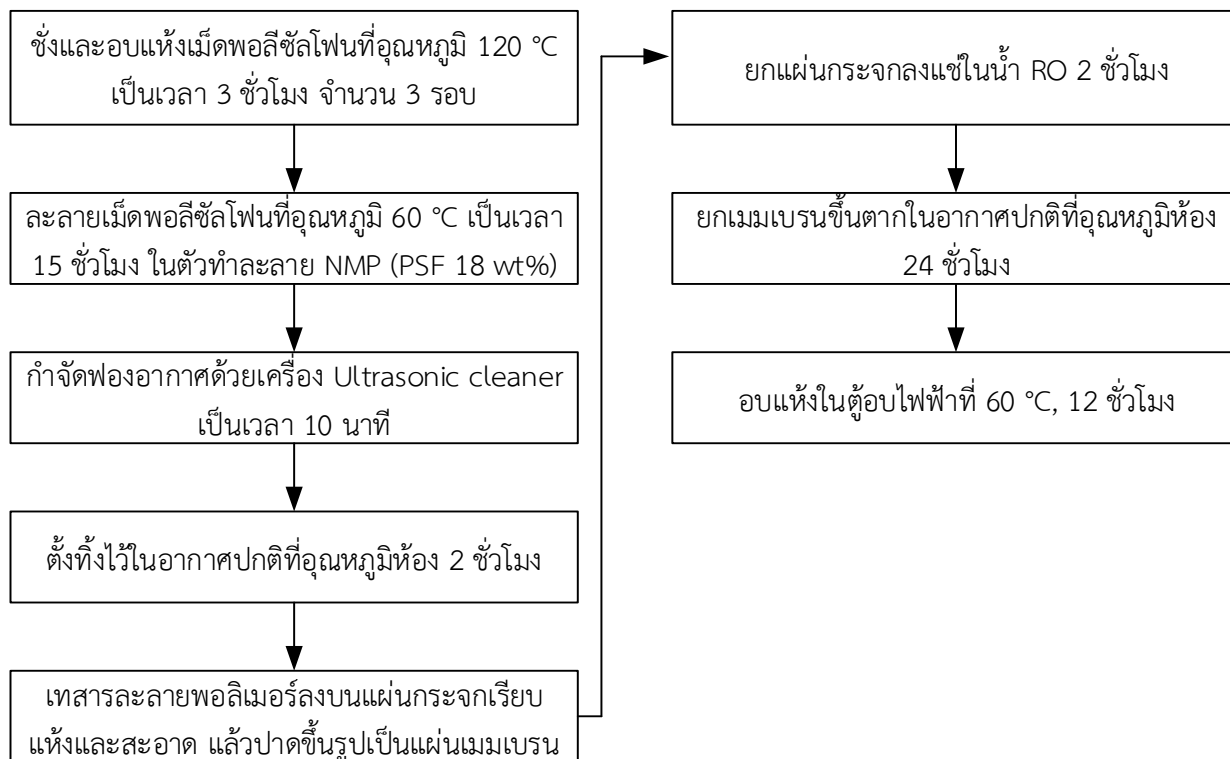
3.3 การเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟน

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนแบบแผ่น (Flat sheet membrane) ของพอลิซัลโฟน (Polysulfone; PSF) ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion technique) ในตัวไม่ทำละลายพอลิเมอร์ เม็ดของวัสดุพอลิซัลโฟน (Pellet of PSF) ดังรูปที่ 3.4 ที่ถูกใช้ในการเตรียมเมมเบรนในครั้งนี้ ได้ซื้อจากบริษัทโซลเวย์ ประเทศจีน (Solvay (China) Co. Ltd.) โดยมีชื่อทางการค้าคือ Udel P-3500 LCD เป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมที่มีความเป็นกรด-ด่าง ได้ดี ทนต่ออุณหภูมิสูงถึงระดับ $180+^{\circ}\text{C}$ ทนต่อสารเคมีและแสงยูวี นอกจากนี้ยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีความต้านทานต่อรังสีพลังงานสูง เช่น รังสีแกมมา และลำอิเล็กตรอนพลังงานสูง ได้ค่อนข้างดี และเป็นวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกค่อนข้างสูง มีความเสถียรทางไฟฟ้า ที่สำคัญคือ ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าสามารถใช้เตรียมเมมเบรนสำหรับการบำบัดน้ำเสียหรือใช้ในอุตสาหกรรมน้ำดื่มได้เป็นอย่างดี โดยมีสมบัติการแยกและการซึมผ่านได้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้



รูปที่ 3.4 เม็ดพอลิซัลโฟน (Pellet of PSF)

แม้ว่าวัสดุพอลิซัลโฟนจะดูดซับความชื้นในอัตราที่ค่อนข้างต่ำ แต่ความชื้นเพียงเล็กน้อยในเม็ดวัสดุพอลิซัลโฟนมีผลทางลบต่อคุณภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้ เพราะฉะนั้น ขั้นตอนแรกของการเตรียมเมมเบรนแบบแผ่นจากวัสดุพอลิซัลโฟนคือ การซังและอบแห้งเม็ดพอลิซัลโฟนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (สามารถอบแห้งที่อุณหภูมิสูงถึง 150 °C ได้ ซึ่งจะทำให้สามารถอบแห้งได้ภายใน 2 ชั่วโมง) แล้วนำมาซังซ้ำอีกเพื่อตรวจสอบการแห้ง โดยให้ทำซ้ำจนกระทั่งมวลของวัสดุไม่เปลี่ยนแปลงแล้วจึงดำเนินการละลายเม็ดพอลิซัลโฟนในตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งในการวิจัยนี้ได้ใช้ N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) เป็นตัวทำละลาย สารละลายพอลิเมอร์ (Dope solution) ที่เตรียมในการวิจัยนี้ประกอบด้วย PSF และ NMP โดยใช้ PSF 18 wt% อุณหภูมิในการละลายคือ 60 °C ระยะเวลาในการละลาย 15 ชั่วโมง (ระยะเวลาในการละลายขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิในการละลาย และอัตราส่วนของวัสดุพอลิเมอร์ที่ใช้) หรือจนกระทั่งเม็ดพอลิซัลโฟนละลายหมด (ได้สารละลายใส/สีทอง ไม่มีตะกอน) เนื่องจากฟองอากาศขนาดเล็กที่เกิดขึ้นระหว่างการละลายวัสดุพอลิเมอร์ ส่งผลทางลบต่อคุณภาพของเมมเบรนที่เตรียมได้ ดังนั้น หลังจากละลายวัสดุพอลิเมอร์แล้ว สารละลายพอลิเมอร์ที่ได้จะถูกนำไปวางในเครื่องล้างด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดฟองอากาศขนาดเล็ก (Micro-bubble) ก่อนจะยกออกมาตั้งไว้ในอากาศปกติอีกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อมั่นใจว่าไม่มีฟองอากาศในเนื้อของสารละลายพอลิเมอร์ (ยกภาชนะที่บรรจุสารละลายพอลิเมอร์มาวางกันระหว่างแหล่งกำเนิดแสงกับตาของผู้สังเกต เพื่อสังเกตฟองอากาศในสารละลายพอลิเมอร์) จึงเริ่มดำเนินการขึ้นรูปเป็นเมมเบรนแบบแผ่น ขั้นตอนการขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนจะเริ่มจากการเตรียมแผ่นกระจกใส เรียบ แห้งและสะอาด โดยทั้งสองข้างของกระจกจะติดด้วยเทปพลาสติกจำนวน 3 ชั้น เพื่อควบคุมความหนาเริ่มต้นของเมมเบรนที่ประมาณ 150 ไมโครเมตร (μm) หลังจากนั้นจึงเทสารละลายพอลิเมอร์ลงบนแผ่นกระจกแล้วปาด (Cast) ขึ้นรูปด้วยแท่งแก้ว และยกแผ่นกระจกนั้นลงแช่ในน้ำออสโมซิสผั่นกลับ (RO-water) ทันทีที่แผ่นกระจกถูกจุ่มลงในน้ำ สารละลายพอลิเมอร์ที่ถูกปาดขึ้นรูปอยู่บนแผ่นกระจกจะเริ่มเปลี่ยนเฟสจากสารละลายเหลวเป็นแผ่นเมมเบรนแข็งสีขาว เพื่อให้สารละลายพอลิเมอร์เปลี่ยนเฟสเป็นของแข็งโดยสมบูรณ์ แผ่นเมมเบรนจะถูกแช่ในน้ำเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะยกขึ้นตากที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปอบแห้งในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง รูปที่ 3.5 แสดงขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนบริสุทธิ์ ดังกล่าวข้างต้น



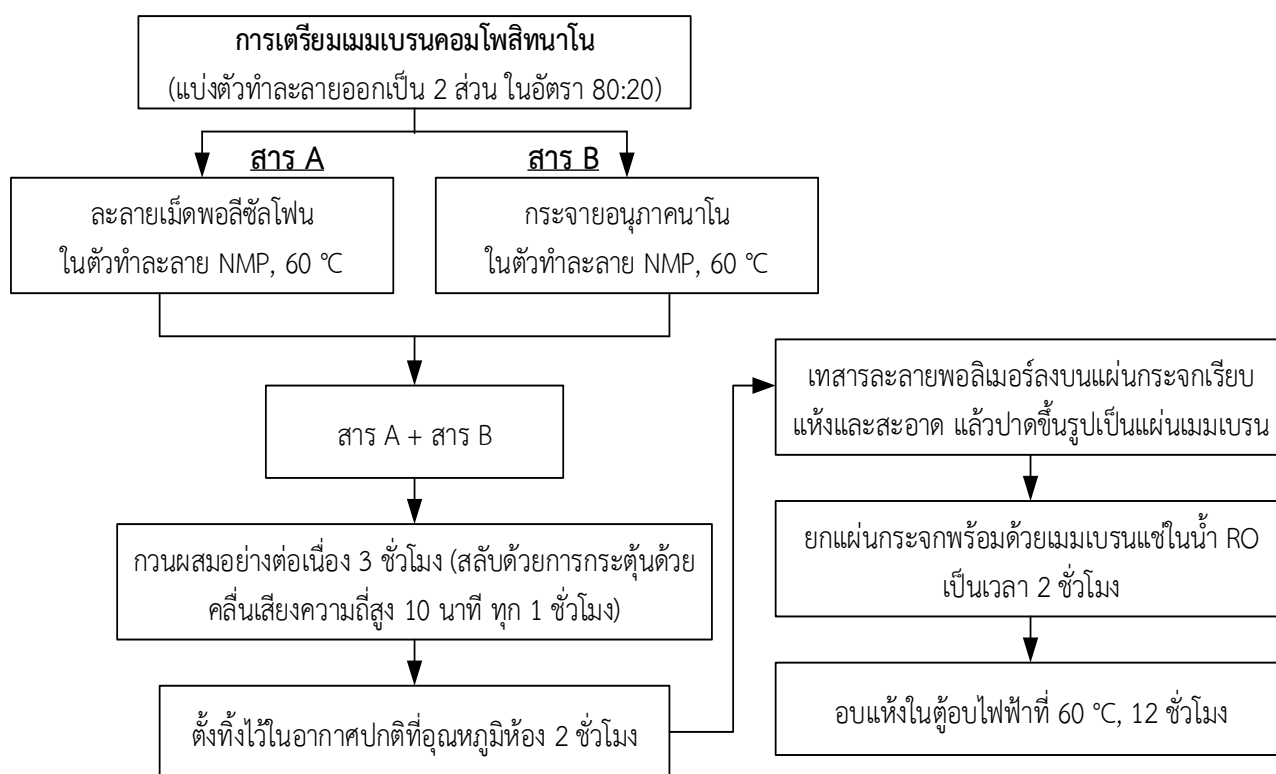
รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนบริสุทธิ์ (Pure polysulfone membrane)

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทดลองเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) เพื่อศึกษาผลของ PEG และ PVP ที่มีต่อโครงสร้างทางกายภาพของเมมเบรนด้วยการเติม PVP และ PEG ลงในสารละลายของ PSF จะเริ่มจากการละลาย PVP หรือ PEG ในตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 60 °C แล้วจึงเติมเม็ดพอลิซัลโฟน และกวนต่อไปจนพอลิซัลโฟนละลายหมด

3.4 การเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน

สำหรับการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนซิลิกาและอนุภาคนาโนไททานเนียม ทีมวิจัยได้ใช้ PSF เป็นพอลิเมอร์ฐาน โดยการแยกเติมอนุภาคนาโนซิลิกาและไททานเนียม ในการวิจัยครั้งนี้ นอกจากจะศึกษาผลของชนิดอนุภาคนาโนที่มีต่อโครงสร้างทางกายภาพหรือสัณฐานวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตแล้ว ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของอนุภาคนาโนที่มีต่อโครงสร้างสัณฐานวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิคในการเตรียมยังใช้เทคนิคการเปลี่ยนเฟสเช่นเดียวกับการเตรียมเมมเบรนพอลิซัลโฟนบริสุทธิ์ในหัวข้อ 3.3 เพราะฉะนั้น ขั้นตอนการเตรียมจึงคล้ายคลึงกัน การเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนจะเติมอนุภาคนาโนในขั้นตอนการละลายเม็ดพอลิซัลโฟน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการเติมสารอื่นที่ไม่ใช่ตัวทำละลายพอลิเมอร์ลงในสารละลายพอลิเมอร์ จะทำให้ความสามารถในการละลายของตัวทำละลายลดลง นอกจากนี้การเติมอนุภาคนาโนโดยตรงในสารละลายพอลิ

เมอร์อาจทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคได้ ทีมวิจัยจึงได้แยกการเตรียมสารละลายพอลิเมอร์เป็น 2 ส่วน โดยการแบ่งตัวทำละลายส่วนหนึ่งมาใช้ในการแขวนลอยอนุภาคนาโน คือ ส่วนที่ 1 (สาร A) เป็นการละลายเม็ดพอลิซิลิโคน ขณะที่ส่วนที่ 2 (สาร B) เป็นการกระจาย (Disperse) อนุภาคนาโนในตัวทำละลายเดียวกันกับที่ใช้ละลายพอลิเมอร์ หลังจากเม็ดพอลิซิลิโคนละลายหมดและอนุภาคนาโนกระจายหรือแขวนลอยในตัวทำละลายดีแล้วจึงผสมสารส่วนที่ 2 ลงในสารส่วนที่ 1 และกวนผสมต่อไปจนได้สารละลายพอลิเมอร์ที่มีความสม่ำเสมอ สำหรับในงานวิจัยนี้ทีมวิจัยได้ใช้เครื่องกำเนิดคลื่นเสียงความถี่สูงช่วยในการทำให้อนุภาคนาโนกระจายตัวในตัวทำละลายด้วย รูปที่ 3.6 แสดงขั้นตอนการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีการเติมด้วยอนุภาคนาโน SiO_2 และอนุภาคนาโน TiO_2



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนและวิธีการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีการเติมอนุภาคนาโน

3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคนาโน

เพื่อศึกษาผลของเงื่อนไขและองค์ประกอบของสารในปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติของอนุภาคนาโน อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ถูกส่งไปทดสอบเพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characteristics) ด้วยเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีฟิสิกส์หลายชนิด เช่น โครงสร้างสัณฐานวิทยา (Morphological structure) และรูปร่าง (Shape) ภายนอกของอนุภาคจะวิเคราะห์จากภาพถ่ายที่ได้จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การปรากฏของรูพรุนและสัณฐานวิทยาภายในอนุภาครวมทั้งขนาดโดยประมาณของอนุภาคและรูพรุนจะถูกวิเคราะห์ผ่านทางภาพถ่ายที่ได้จากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน การกระจาย

ขนาดของอนุภาค จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (N_2 -adsorption isotherm) ร่วมกับการคำนวณด้วยเทคนิค BET และ BJH นอกจากนี้เรายังได้ทดลองวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของตัวอย่างวัสดุนาโนที่ได้ด้วยเทคนิค XRF ในการวิจัยนี้ ทีมวิจัยได้เตรียมตัวอย่างอนุภาคเพื่อส่งวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและรูปร่างด้วย ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อส่งทดสอบสัณฐานวิทยาเบื้องต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดตั้งโต๊ะ (Mini-SEM) มีลำดับขั้นตอนเบื้องต้นดังนี้

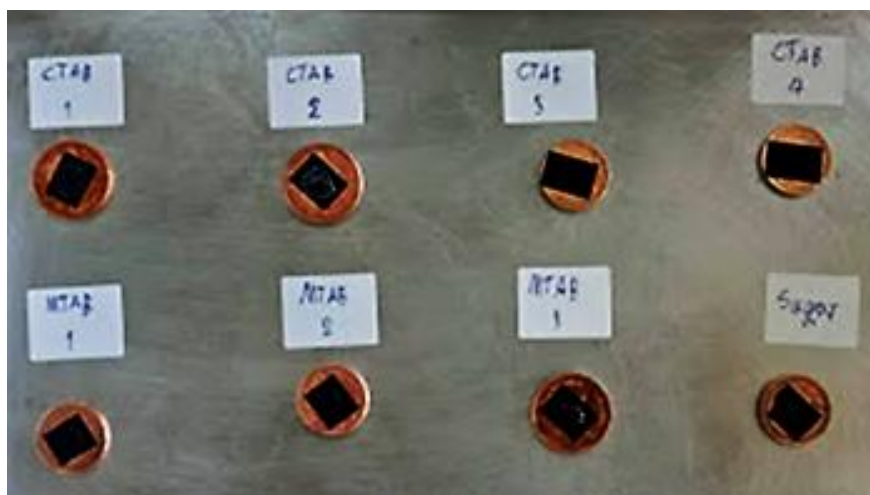
ขั้นตอนที่ 1 ตัดเทปคาร์บอนขนาด $1 \times 1 \text{ cm}^2$

ขั้นตอนที่ 2 ติดเทปคาร์บอนบนเหรียญโลหะ (ทองแดง)

ขั้นตอนที่ 3 แขนวลอยอนุภาคนาโนจำนวน 0.1 g ในเอทานอลปริมาตร 20 mL

ขั้นตอนที่ 4 ใช้หลอดหยดดูดสารแขวนลอยของอนุภาคนาโน แล้วหยดสารแขวนลอยนั้นจำนวน 1 หยด บนเทปคาร์บอนที่ติดอยู่บนเหรียญโลหะ

ขั้นตอนที่ 5 ทิ้งให้แห้งในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ตัวอย่างอนุภาคนาโนดังรูปที่ 3.4 ที่พร้อมสำหรับส่งทดสอบเบื้องต้นด้วยเครื่อง Mini-SEM (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดขนาดเล็กแบบตั้งโต๊ะที่มีกำลังขยายต่ำ)



รูปที่ 3.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับส่งทดสอบสัณฐานวิทยาเบื้องต้นด้วยเครื่อง Mini-SEM

3.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมมเบรน

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการทดสอบและวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characteristics) ของเมมเบรน ทั้งเมมเบรนพอลิซัลโฟนาบิสฟุทรีและเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่มีการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนในเมตริกซ์ของพอลิซัลโฟนา เทคนิควิเคราะห์หลายชนิดได้ถูกประยุกต์ใช้ เทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) ถูกใช้เพื่อ

วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของเมมเบรน ขณะที่ความชอบน้ำของผิวเมมเบรนจะถูกวิเคราะห์ด้วยการวัดมุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle) โครงสร้างสัณฐานวิทยาที่ผิวด้านบน ด้านล่างและภาคตัดขวางของเมมเบรนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM คุณสมบัติความแข็งแรงเชิงกล ความยืดหยุ่น (Elasticity) และความหนืด (Viscosity) ในเทอมของมอดูลัส รวมทั้งอุณหภูมิการกลายเป็นแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของเมมเบรนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

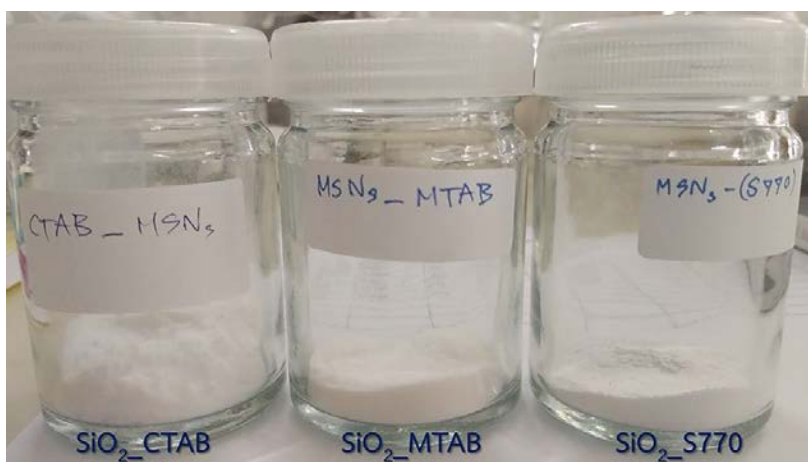
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในการวิจัยนี้ได้ดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและอนุภาคนาโนไททาเนียม โดยใช้แม่แบบชนิดต่าง ๆ อนุภาคนาโนที่ได้ ถูกนำไปใช้เป็นสารเติมแต่งในเมตริกซ์ของเมมเบรนพอลิเอทิลีนในปริมาณต่าง ๆ กัน อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ เมมเบรนพอลิเอทิลีนและเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เตรียมในการวิจัยนี้ รวมทั้งผลการทดสอบคุณลักษณะ มีรายละเอียดดังนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา

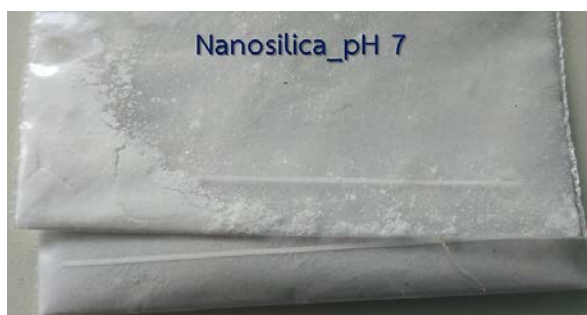
จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาจากสารตั้งต้นที่มีจำหน่ายเชิงพาณิชย์ (TEOS) โดยใช้ CTAB, MTAB และ S770 เป็นสารแม่แบบ และจากสารตั้งต้นที่เตรียมจากฟางข้าว พบว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาได้ ดังรูปที่ 4.1 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวบริสุทธิ์และค่อนข้างเบา ขณะที่นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากซีเถ้าฟางข้าว (รูปที่ 4.2) ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.3 จะมีลักษณะทางกายภาพภายนอกเป็นผงสีขาวคล้ายกับที่สังเคราะห์ด้วย TEOS สำหรับซีเถ้าฟางข้าวดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นว่า ซีเถ้าที่ได้จากฟางข้าวที่ผ่านการล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M จะมีสีขาวบริสุทธิ์กว่าที่ไม่ได้ล้างด้วยสารละลายกรด โดยทั่วไป สีขาวบริสุทธิ์ของซีเถ้าจากแกลบหรือฟางข้าวจะสะท้อนให้เห็นถึงเปอร์เซ็นต์ของซิลิกาที่ผสมอยู่ภายในซีเถ้า กล่าวคือ เปอร์เซ็นต์ของซิลิกาจะมากถ้าซีเถ้าจากแกลบหรือฟางข้าวมีสีขาวบริสุทธิ์มาก (นันทพร คงคะจันทร์ และคณะ, 2556)



รูปที่ 4.1 ผงอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น



รูปที่ 4.2 ชี้เถ้าฟางข้าว (ซ้าย) ไม่ล้าง และ (ขวา) ล้างด้วยสารละลาย 0.1 M HCl



(ก)



(ข)

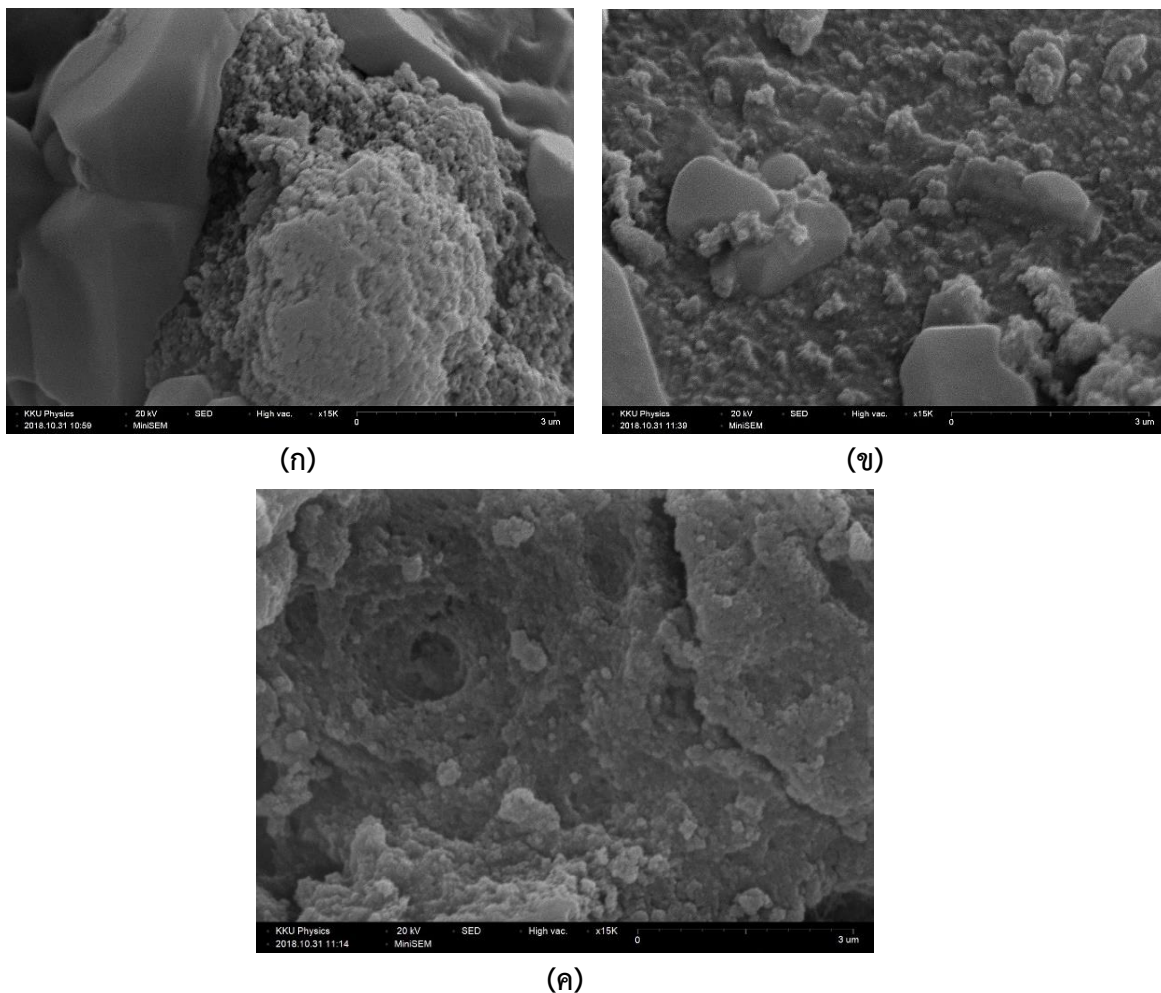


(ค)

รูปที่ 4.3 นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากชี้เถ้าฟางข้าวที่ล้างด้วย 0.1 M HCl (ก) pH 7, (ข) pH 8 และ (ค) pH 9

ผลการทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพหรือสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองประเภทการสังเคราะห์ ประกอบด้วย ผลการทดสอบการถ่ายภาพ SEM และ TEM สำหรับอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์

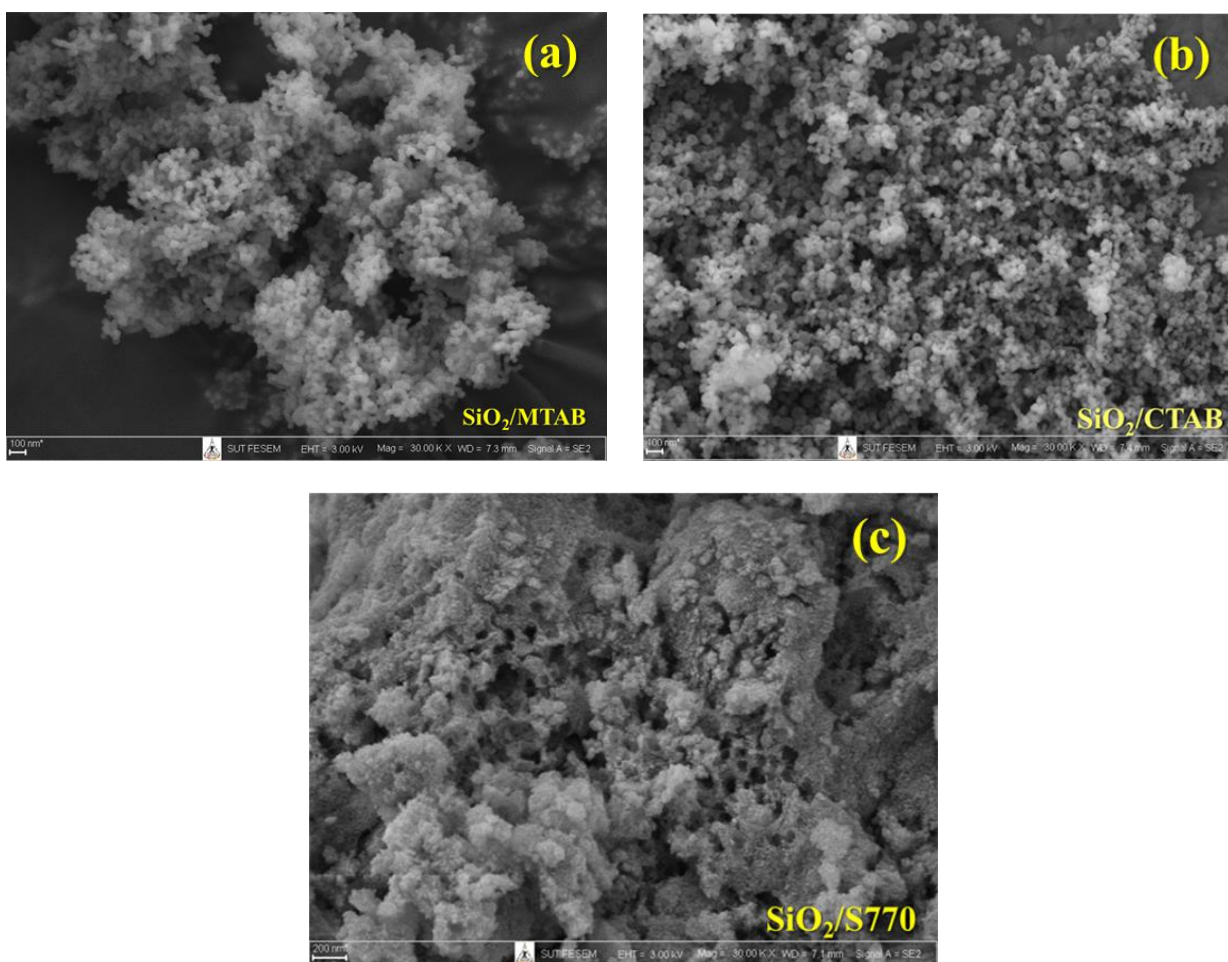
จากฟางข้าวที่มิววิจัยได้สังเคราะห์สัณฐานวิทยาภายนอกปรากฏผลดังรูปที่ 4.4 จะเห็นว่า นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ pH 9 จะมีลักษณะเป็นเฟสเดียวกันมากกว่ากรณีที่สังเคราะห์ที่ pH 7 และ 8 หรืออาจกล่าวได้ว่า นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ที่ pH 7 และ 8 มีความเป็นอะมอร์ฟิสมากกว่า ในขณะที่ขนาดของอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังเห็นว่า นาโนซิลิกาที่ได้เกาะกลุ่มกันและแยกเฟสกันชัดเจน ระหว่างเฟสที่เป็นและไม่เป็นเม็ดอนุภาค เมื่อพิจารณาเฉพาะในส่วนที่เห็นเป็นอนุภาคจะเห็นว่า มีขนาดใกล้เคียงกันหรือมีการกระจายขนาดของอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ โดยเฉพาะในกรณีที่สังเคราะห์ที่ pH 9 ซึ่งจะเห็นชัดว่าความเป็นอะมอร์ฟิสมลดลงเมื่อ pH สูงขึ้นจาก 7-9



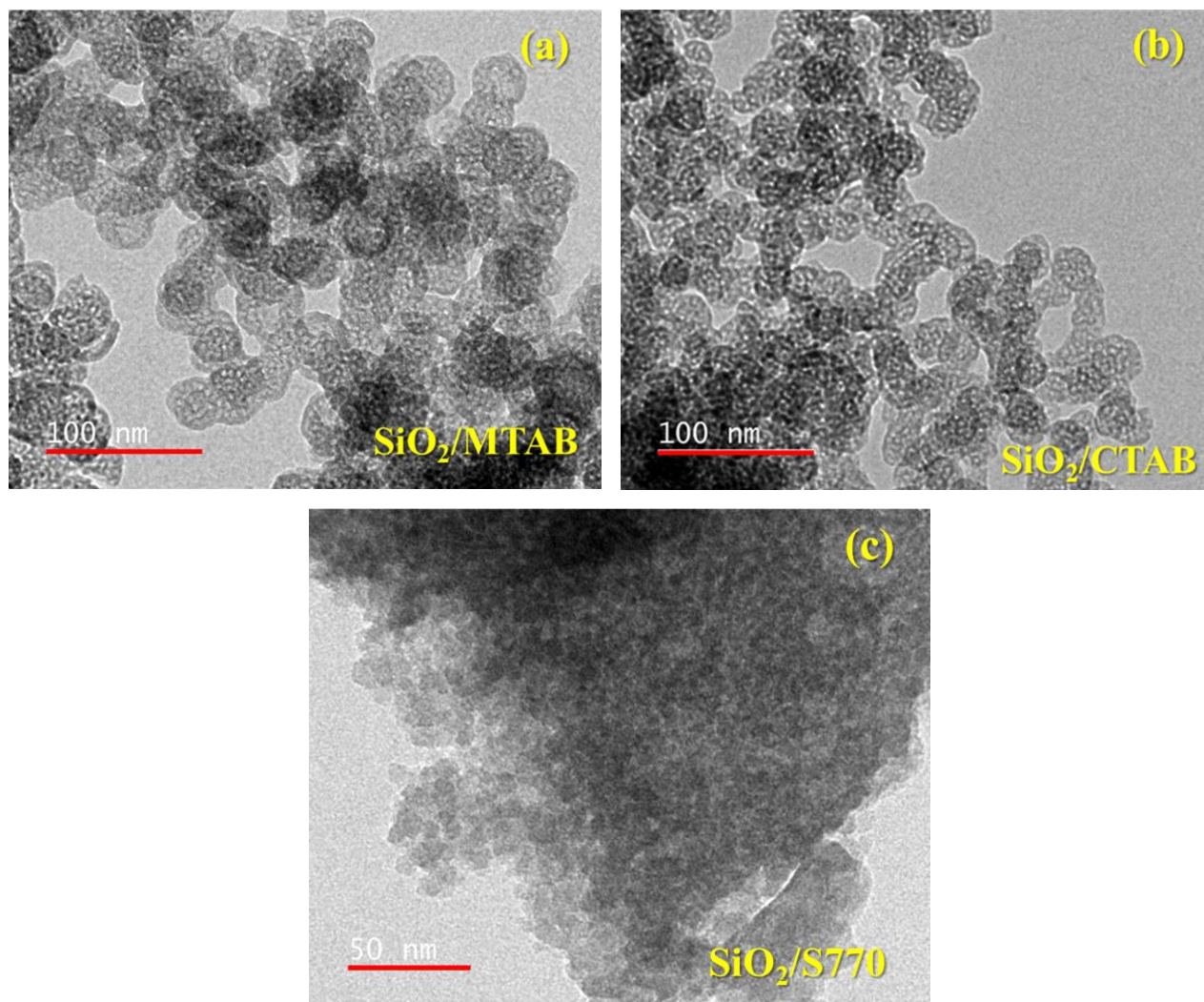
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากฟางข้าวที่ (ก) pH 7, (ข) pH 8 และ (ค) pH 9

สำหรับอนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นและใช้แม่แบบ 3 ชนิด คือ CTAB, MTAB และ S770 ดังรูปที่ 4.1 นั้น ผลการทดสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่าง ๆ ประกอบด้วยการถ่ายภาพ SEM และ TEM รวมทั้งการหาพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคด้วยการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption isotherm) ร่วมกับการคำนวณด้วยเทคนิค BET และ BJH ตามลำดับ ปรากฏผลดังรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.8 สำหรับผลตรวจสอบ

สัณฐานวิทยาและโครงสร้างรูพรุนบนอนุภาค ด้วยเทคนิค SEM และ TEM ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ พบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างแบบทรงกลมกลวง และมีรูพรุนรอบอนุภาค ในกรณีที่ใช้ CTAB, MTAB และ S770 เป็นแม่แบบขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วงประมาณ 30-40, 40-50 และ 10-20 nm ตามลำดับ จะเห็นว่า การใช้ S770 เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กที่สุด อย่างไรก็ตาม ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาโดยใช้ S770 เป็นแม่แบบ อนุภาคที่ได้ค่อนข้างเกาะรวมกันเป็นกลุ่มและมีโครงสร้างรูพรุนไม่ชัดเจนเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้ CTAB และ MTAB เป็นสารแม่แบบ โครงสร้างรูพรุนที่ชัดเจนมีผลโดยตรงต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area; SSA) ของอนุภาค ความสามารถในการปรับแต่ง (Functionalization) สมบัติของอนุภาค และศักยภาพในการประยุกต์ใช้งาน โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับสาร อนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB



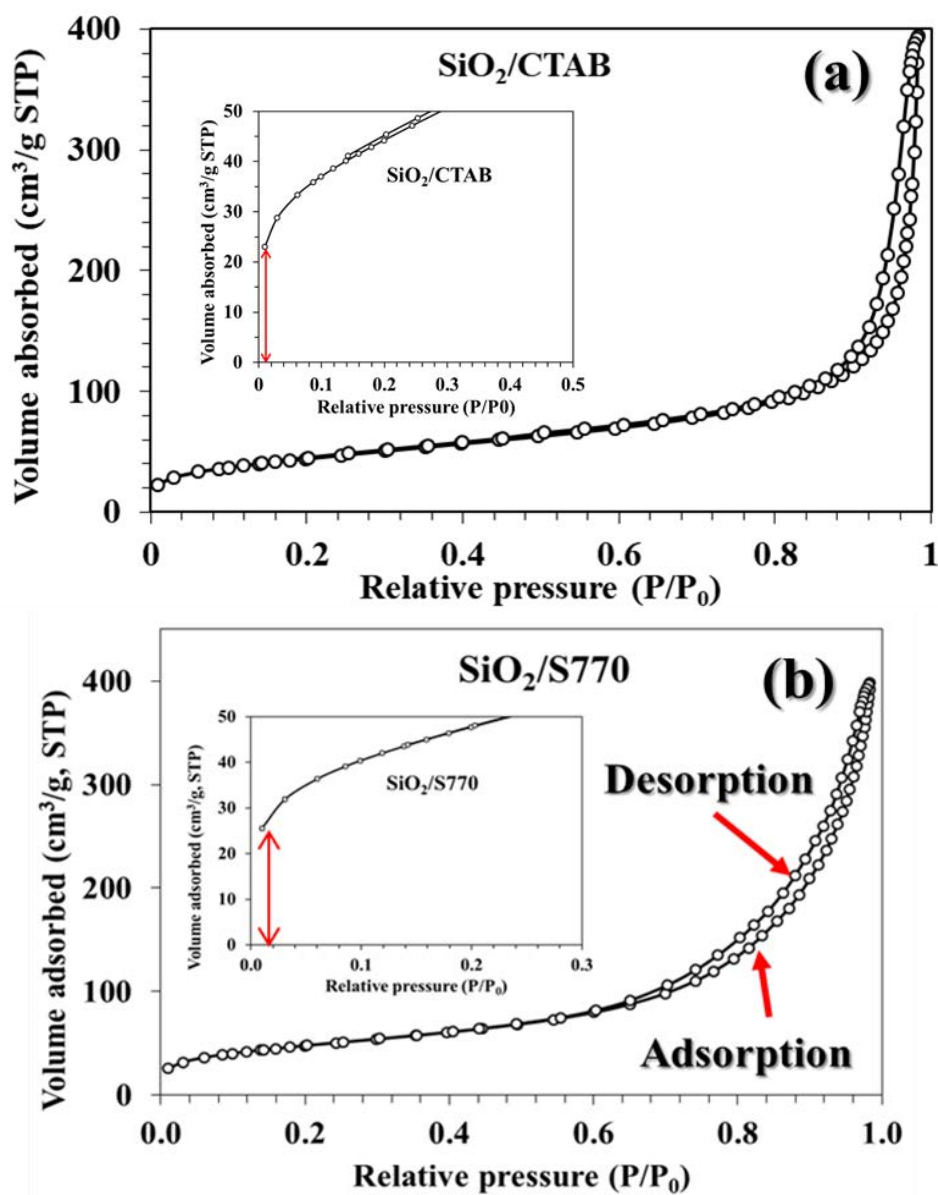
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาระดับนาโนของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB (a), CTAB (b) และ S770 (c) เป็นแม่แบบ



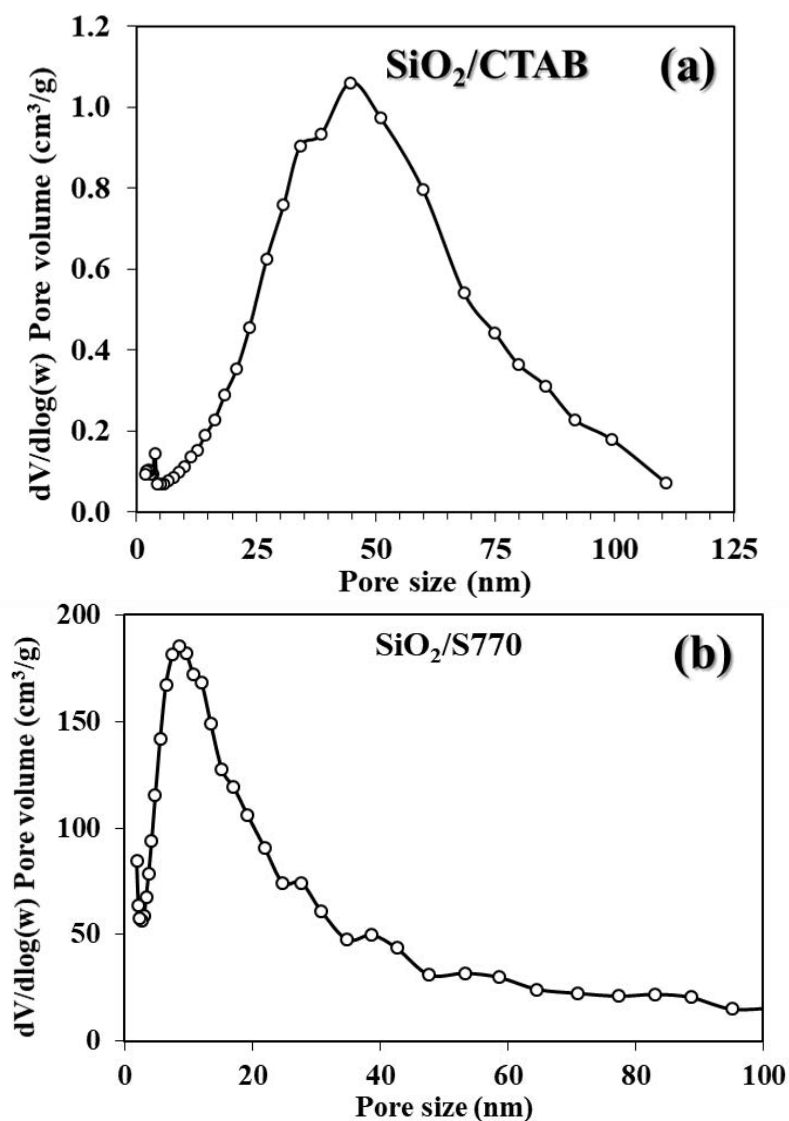
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างรูพรุนบนอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB (a), CTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ

รูปที่ 4.7 (a) แสดงปริมาณของก๊าซไนโตรเจน (N_2 adsorption isotherm) ที่ถูกดูดซับที่แต่ละความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) จะเห็นว่าปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของ micropore ในช่วงแรก (ดูรูปแทรกในรูปที่ 4.7 (a) และ (b)) อย่างไรก็ตาม การวิจัยนี้ไม่ได้สนใจศึกษาการดูดซับของ micropore เพราะฉะนั้นจึงปรากฏจุดที่แสดงการดูดซับก๊าซไนโตรเจนตั้งแต่ค่าความดันสัมพัทธ์มากกว่าศูนย์ และจุดที่แสดงการดูดซับจุดแรกทั้งของ $SiO_2/CTAB$ และ $SiO_2/S770$ จะอยู่ที่ประมาณ $23.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) ซึ่งจากการพิจารณาจะเห็นว่า $SiO_2/CTAB$ มีการดูดซับของ micropore เต็มเร็วกว่า $SiO_2/S770$ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดรูพรุนและขนาดอนุภาكدังแสดงในรูปที่ 4.6 หลังจากการดูดซับของ micropore การดูดซับจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์มีค่าประมาณ 0.7-0.8 การดูดซับจึงจะเริ่มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอีกครั้ง เมื่อความดันสัมพัทธ์เข้าสู่ 1.0 กล่าวคือ ความดันภายในและภายนอกเท่ากันแล้ว การดูดซับจึงสิ้นสุด หลังจากนั้นจึงเริ่มลดความดันภายนอกลง เพื่อให้ก๊าซที่ถูกดูดซับคายออกจากผิวอนุภาค และทำ

ให้ความดันสัมพัทธ์จะเริ่มลดลง อย่างไรก็ตามเส้นกราฟแสดงการลดลงของความดันสัมพัทธ์จะไม่ย้อนกลับเส้นเดียวกับเส้นการดูดซับ แต่จะถูกหน่วงให้ช้ากว่าทำให้เส้นการคายซับอยู่เหนือเส้นดูดซับ และเกิดเป็นลูปฮีสเตอร์เรซิส (Hysteresis loop) โดยทั่วไป เส้นคายซับก๊าซจะต้องอยู่เหนือเส้นดูดซับก๊าซ อย่างไรก็ตามถ้าอุณหภูมิในการทดสอบไม่เหมาะสมและความบริสุทธิ์ของก๊าซไนโตรเจนลดลง อาจทำให้เส้นดูดซับก๊าซอยู่สูงกว่าเส้นคายซับก๊าซได้ ซึ่งเป็นเรื่องที่ไม่ควรจะเกิดขึ้นในการทดสอบการดูดซับก๊าซในสภาวะสมดุล



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (N₂) ที่ถูกดูดซับและคายซับในแต่ละความดันสัมพัทธ์ (P/P₀) ของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a) และ S770 (b) เป็นแม่แบบ

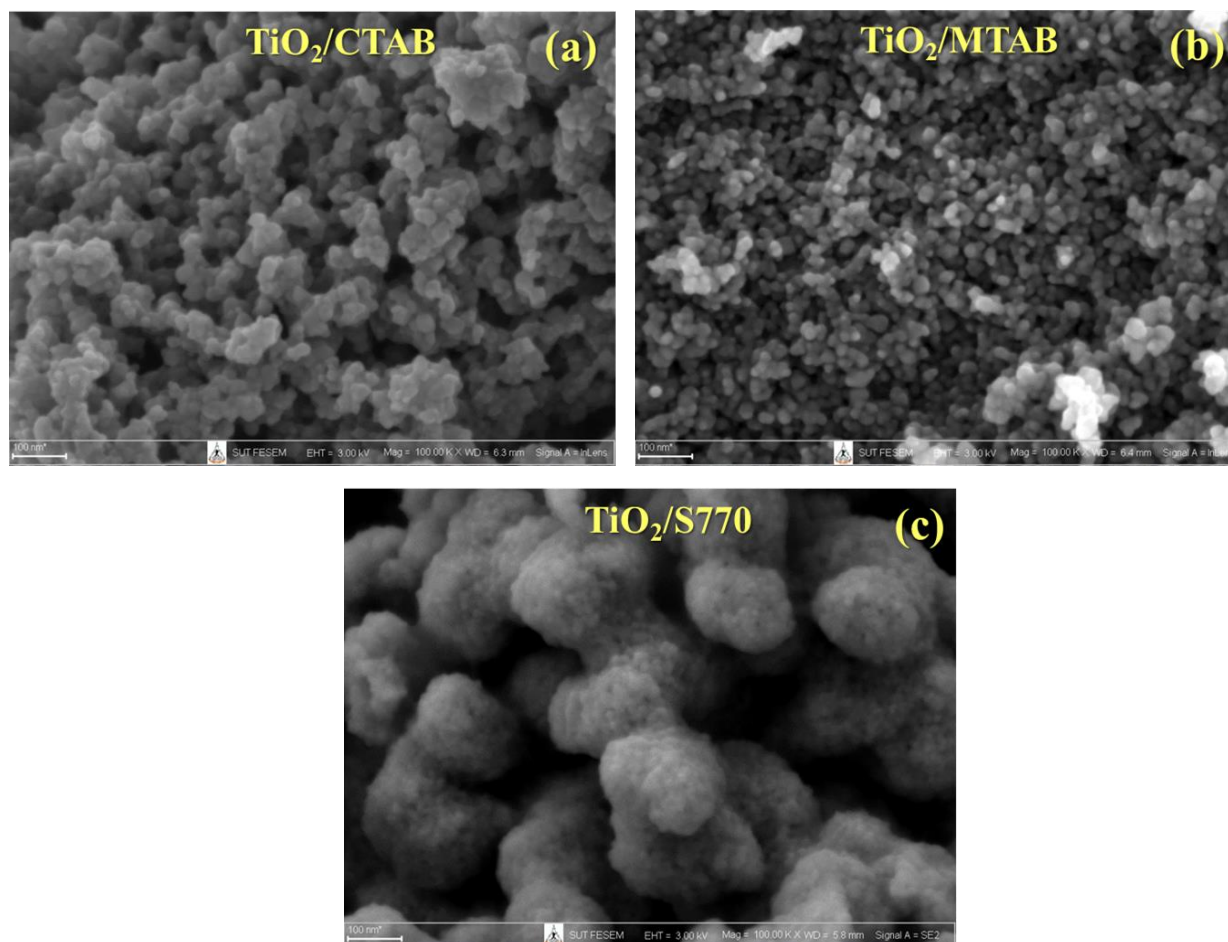


รูปที่ 4.8 กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a) และ S770 (b) เป็นแม่แบบ

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET และ BJH พบว่า พื้นที่ผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ S770 เป็นแม่แบบ มีค่าประมาณ 158.99 และ 171.43 m²/g ขณะที่ขนาดรูพรุน (Pore size) มีขนาดประมาณ 8-10 และ 35-45 nm ตามลำดับ สำหรับขนาดรูพรุนนั้น ผลการสังเกตพบว่ามีรูพรุนหลายขนาด ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุนด้วยแม่แบบ 3 ชนิด พบว่า ชนิดของแม่แบบมีผลต่อขนาดของอนุภาคที่ได้

4.2 ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียม

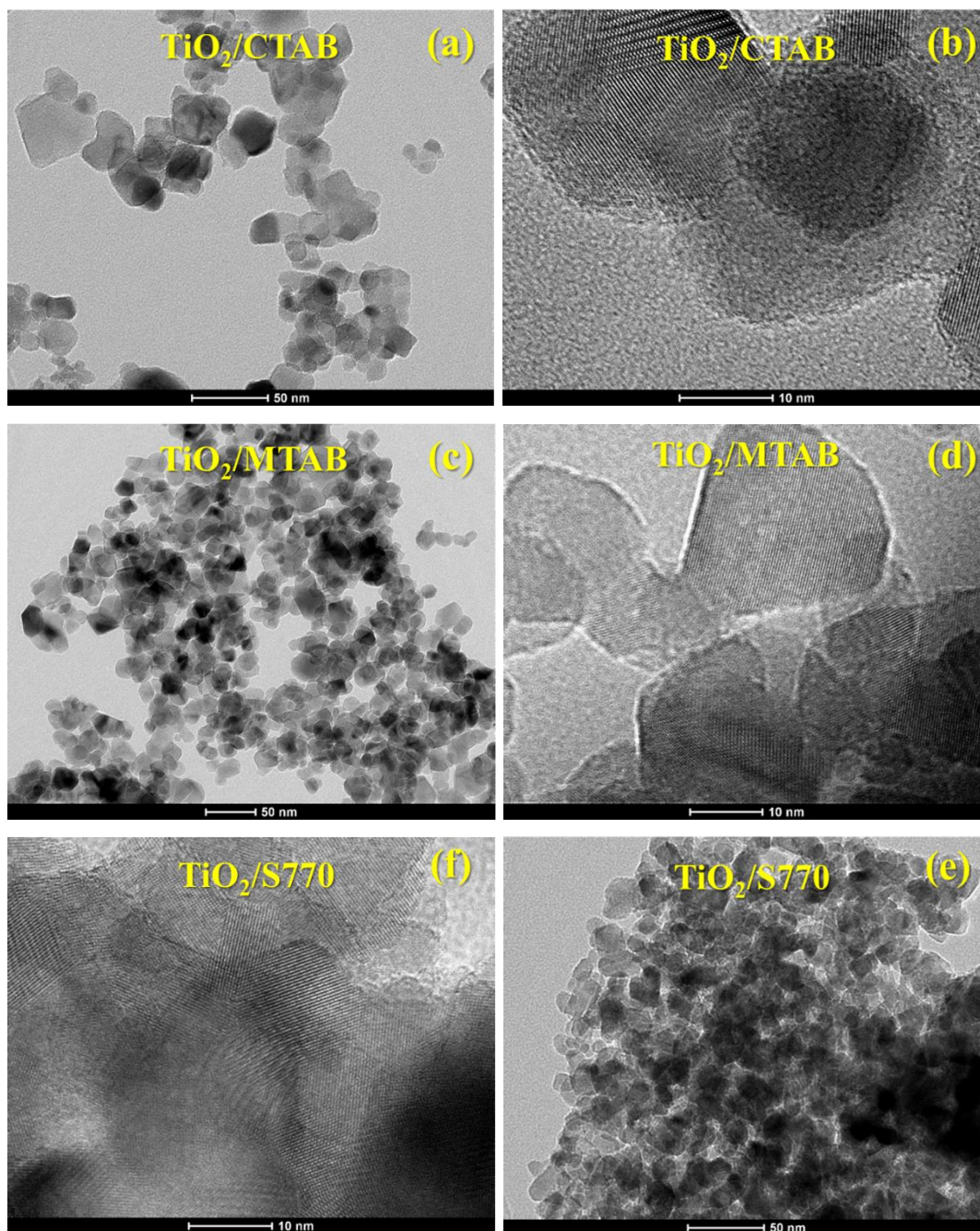
อนุภาคนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์ในการวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้แม่แบบจำนวน 3 ชนิด คือ CTAB MTAB และ S770 อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ได้ถูกตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีฟิสิกส์ และปรากฏผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.7 (ภาพถ่าย SEM) และ 4.8 (ภาพถ่าย TEM)



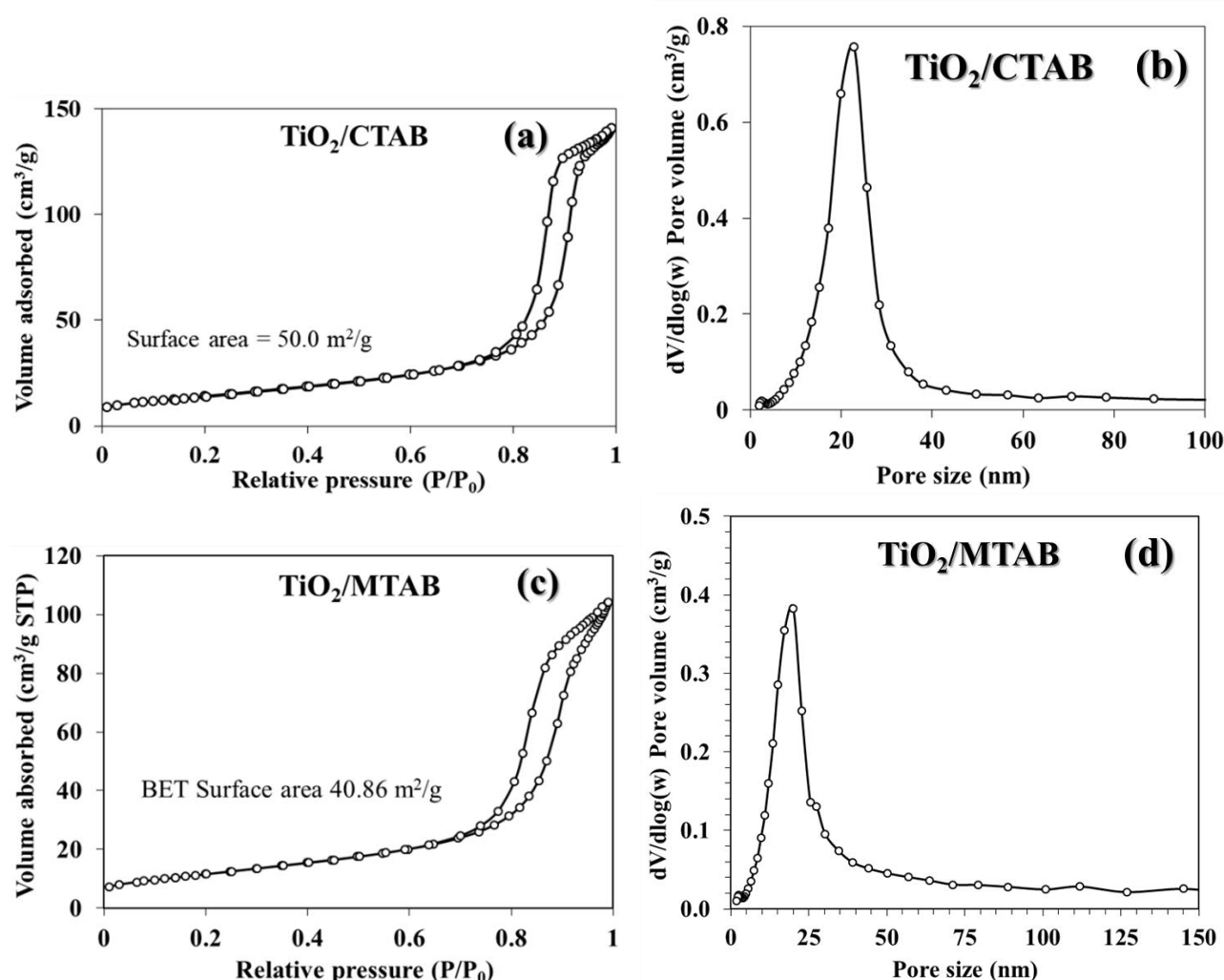
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาภายนอกของอนุภาคนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a), MTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ

จากรูปที่ 4.7 จะพบว่า แม่แบบทั้งสามชนิดคือ CTAB MTAB และ S770 สามารถใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียม (TiO₂) ได้ อนุภาคที่ได้ค่อนข้างจะเกาะกลุ่มกัน จากการสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นว่า อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ S770 เป็นแม่แบบ ขนาดอนุภาคจะค่อนข้างเล็กกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ MTAB และ CTAB เป็นแม่แบบ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม หน้าที่ ขนาดของอนุภาคที่ได้จากแม่แบบทั้ง 3 ชนิด จะน้อยกว่า 100 nm และเนื่องจากอนุภาค TiO₂ ที่สังเคราะห์โดยใช้ S770 เป็นแม่แบบ มีขนาดเล็กกว่า TiO₂ ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ MTAB เป็นแม่แบบ จึงทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกันมากกว่า ดังรูปที่ 4.7 (c) นอกจากนี้ รูปทรงอนุภาคที่ได้จะไม่เป็นทรงกลมเหมือนอนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยแม่แบบทั้ง 3 ชนิดนี้ แต่เป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม ดังรูปที่ 4.8 เป็นที่ทราบดีว่า TiO₂ มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง จากภาพถ่าย TEM ดังรูปที่ 4.8 (b), (d) และ (f) จะเห็นระนาบผลึกของ TiO₂ อย่างชัดเจน นอกจากจะเห็นระนาบผลึกอย่างชัดเจน เรายังสังเกตเห็นว่า อนุภาค TiO₂ ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ เป็นอนุภาค TiO₂ แบบมีรูพรุน และขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้

CTAB, MTAB และ S770 เป็นแม่แบบจะอยู่ในช่วงประมาณ 30-50, 20-40 และ 10-30 nm ซึ่งการวิเคราะห์การกระจายขนาดอนุภาคเบื้องต้นพบว่า การใช้ CTAB, MTAB และ S770 เป็นแม่แบบ การกระจายขนาดอนุภาคจะใกล้เคียงกัน นั่นคือ ขนาดอนุภาคมีความไม่สม่ำเสมอในระดับเดียวกัน



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างรูพรุนบนอนุภาคนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB (a), MTAB (b) และ S770 (c) เป็นสารแม่แบบ



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงปริมาตรก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่ถูกดูดซับและคายซับในแต่ละความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB ((a),(b)) และ MTAB ((c),(d)) เป็นแม่แบบ

นอกจากนี้ ทีมวิจัยยังได้วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area, SSA) และขนาดรูพรุนของอนุภาคโดยการให้อนุภาคดูดซับและคายซับก๊าซ N_2 (N_2 adsorption isotherm) ภายใต้สภาวะสมดุล ร่วมกับการคำนวณด้วยเทคนิค BET (รูปที่ 4.9 (a) และ (c)) และ BJH (รูปที่ 4.9 (b) และ (d)) ซึ่งผลการวิเคราะห์พบว่า SSA ของอนุภาคนาโน TiO_2 ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ MTAB เป็นแม่แบบเท่ากับประมาณ 50.0 และ 40.9 m²/g ตามลำดับ ขณะที่การกระจายขนาดรูพรุนส่วนมากจะอยู่ที่ประมาณ 20 และ 15 nm สำหรับ TiO_2 ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ MTAB เป็นแม่แบบ ตามลำดับ โดยสรุป จะเห็นว่า SSA ของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยแม่แบบต่างกัน จะมีขนาดพื้นที่ผิวต่างกัน แม้จะถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการและเงื่อนไขเดียวกัน เช่นเดียวกัน การกระจายขนาดรูพรุนก็แตกต่างกันด้วย นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอนุภาคนาโน SiO_2 กับ TiO_2 จะเห็นว่า SSA ของ SiO_2 จะมากกว่าของ TiO_2 ซึ่งอาจเป็นผลจากขนาดและรูปร่างของอนุภาค โดยเฉพาะ $\text{SiO}_2/\text{S770}$ ซึ่งอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก

จึงทำให้ SSA สูงกว่า SSA ของ SiO_2/CTAB นอกจาก SSA และการกระจายขนาดรูพรุน ที่วิจัยได้พิจารณาขนาดปริมาตรรูพรุนของแต่ละอนุภาคด้วย ซึ่งพบว่า ปริมาตรรูพรุนรวมสูงสุดของ SiO_2/CTAB และ $\text{SiO}_2/\text{S770}$ อยู่ที่ประมาณ 0.46 และ 0.57 cm^3/g ตามลำดับ ขณะที่ปริมาตรรูพรุนรวมสูงสุดของ TiO_2/CTAB และ TiO_2/MTAB อยู่ที่ประมาณ 0.21 และ 0.16 cm^3/g ตามลำดับ

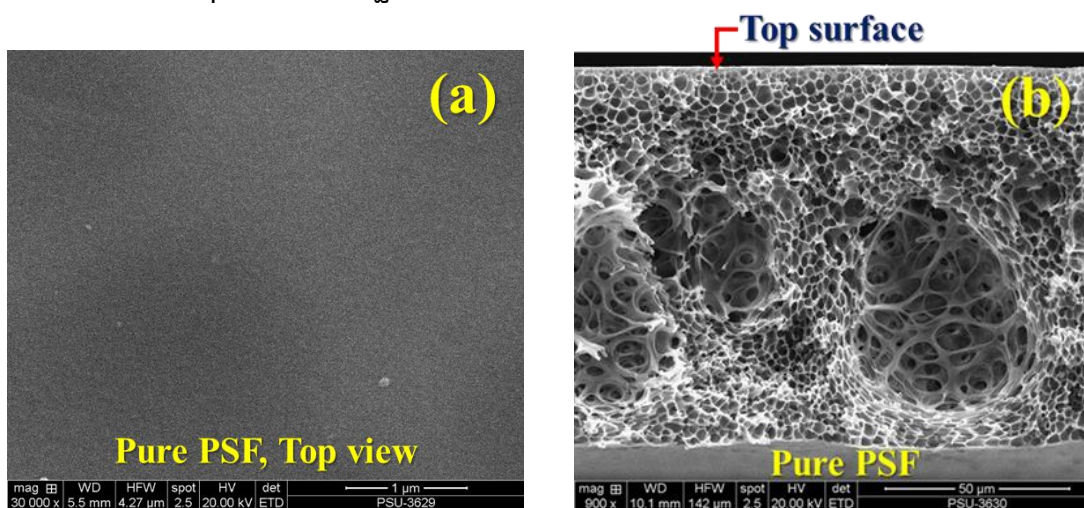
4.3 ผลการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน

ในการวิจัยนี้ เราได้แบ่งเมมเบรนออกเป็น 6 กลุ่ม คือ

- (1) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF บริสุทธิ์ (หรือ Pure PSF) : → Pure PSF
- (2) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF และเติมแต่งด้วยสารเติมแต่งจำพวกพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) : → PSF/PEG และ PSF/PVP
- (3) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF และเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO_2 : → PSF/ SiO_2
- (4) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF และเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (อนุภาคนาโน SiO_2 ที่มีการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการติดหมู่เอมีน; NH_2) : → PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$
- (5) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF และเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน TiO_2 : → PSF/ TiO_2
- (6) เมมเบรนที่เตรียมจาก PSF และเติมแต่งด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ร่วมกับ PEG และ PVP : → PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{/PEG}$ และ PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{/PVP}$

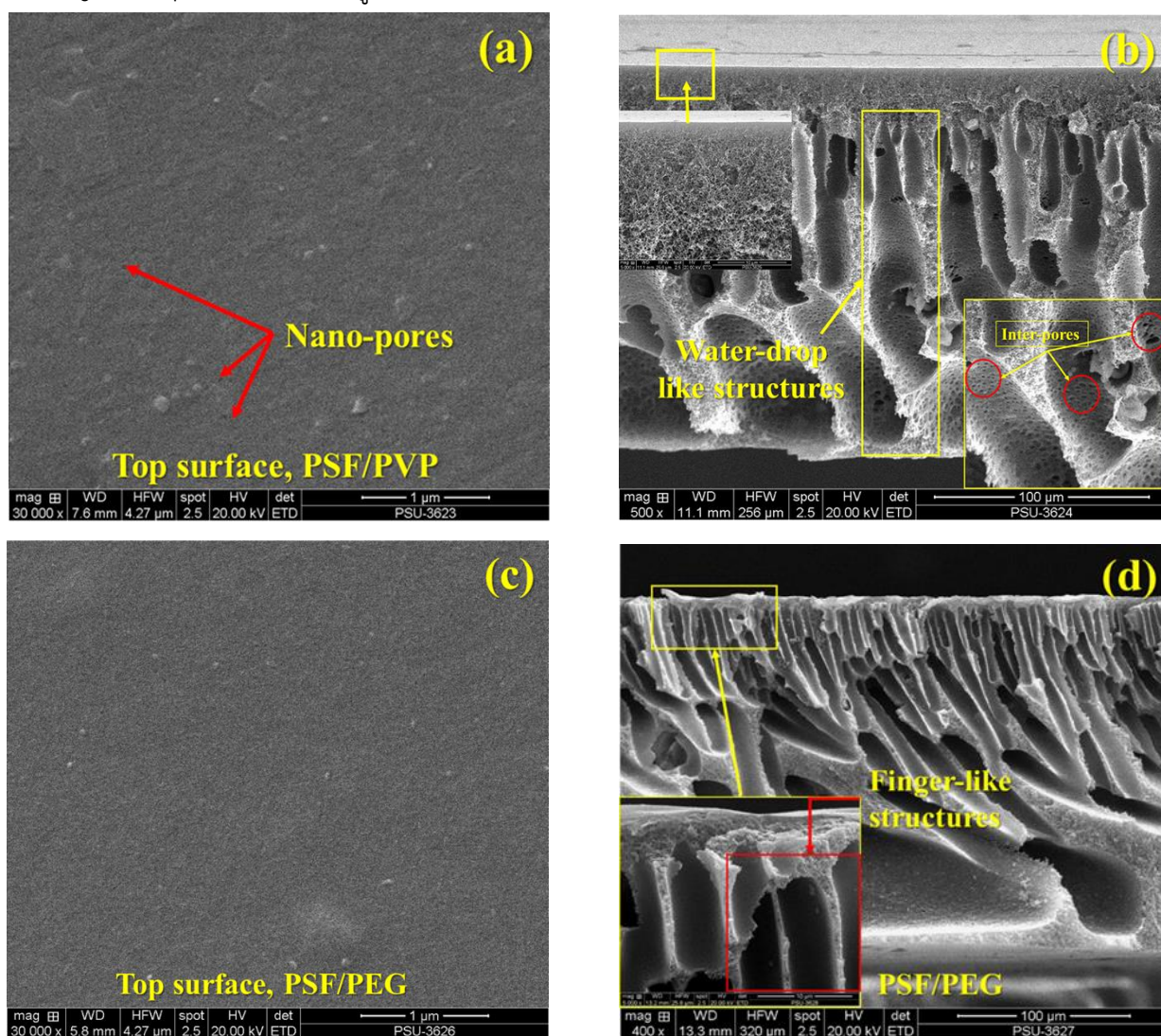
ซึ่งรายละเอียดผลการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน รวมทั้งการเติมแต่งด้วยสารเติมแต่งประเภทพอลิเมอร์ มีดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการทดสอบคุณลักษณะพื้นฐานวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิค SEM

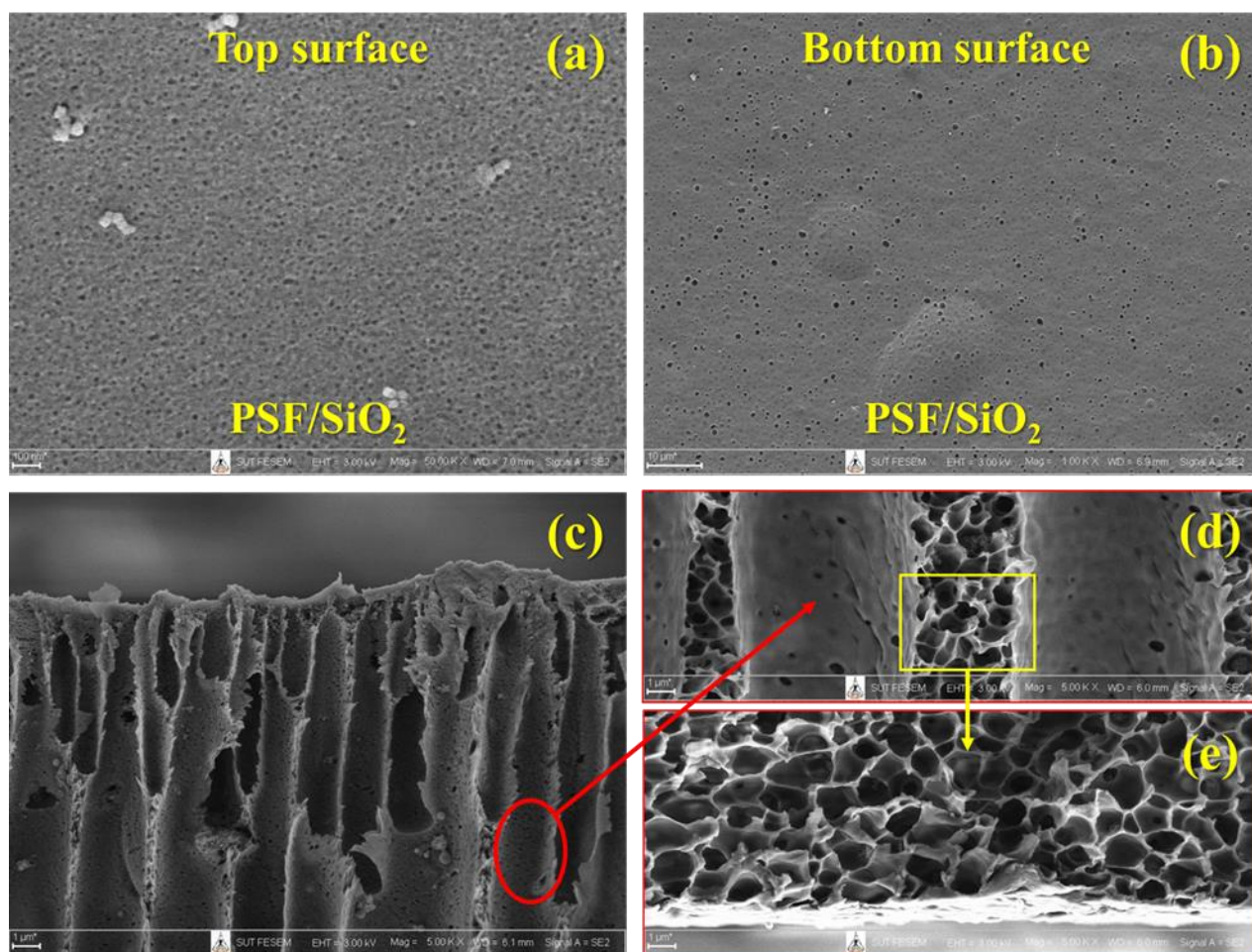


รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM เมมเบรน Pure PSF, Top surface (a) และภาคตัดขวาง (b)

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นว่า ผิวด้านบนของเมมเบรนมีชั้นบาง ๆ ปิดอยู่จึงทำให้ไม่ปรากฏรูพรุนที่ผิวด้านบน (Top surface) และยังพบว่า มีแมคโครรอยด์ (Macrovoid) และโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ (Sponge-like structure) ปรากฏในเมมเบรน ซึ่งโดยทั่วไป ถ้ามีแมคโครรอยด์จำนวนมากจะทำให้ความแข็งแรงของเมมเบรนลดลงและสมบัติในการเลือกผ่านลดลงด้วย อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมสารเติมแต่ง PEG และ PVP ปรากฏว่า โครงสร้างสัณฐานวิทยาแบบฟองน้ำขนาดใหญ่หายไป คงเหลือเพียงโครงสร้างในลักษณะฟองน้ำที่มีช่องว่างรูพรุนขนาดเล็ก ที่สำคัญคือ โครงสร้างแบบแมคโครรอยด์ถูกแทนที่ด้วยโครงสร้างคล้ายหยดน้ำ (Water drop-like structure) และแบบคล้ายนิ้วมือ (Finger-like structure) และปรากฏอนุภาคนาโนแทรกอยู่ในเนื้อเมมเบรน รวมทั้งชั้นบาง ๆ ที่เคยปรากฏใน Pure PSF ก็ยิ่งบางมากขึ้น จนปรากฏเป็นรูพรุนเล็ก ๆ ในระดับนาโนเมตรบนผิวหน้าของเมมเบรน PSF/PEG และ PSF/PVP ดังรูปที่ 4.11 นอกจากจากนั้นยังพบอีกว่า Trans-membrane structure และรูพรุนขนาดเล็กบนผนังที่กั้นระหว่างรูพรุนขนาดใหญ่ (Inter-pore) ดังแสดงในรูปที่ 4.11 (b) เกิดขึ้นอย่างชัดเจน

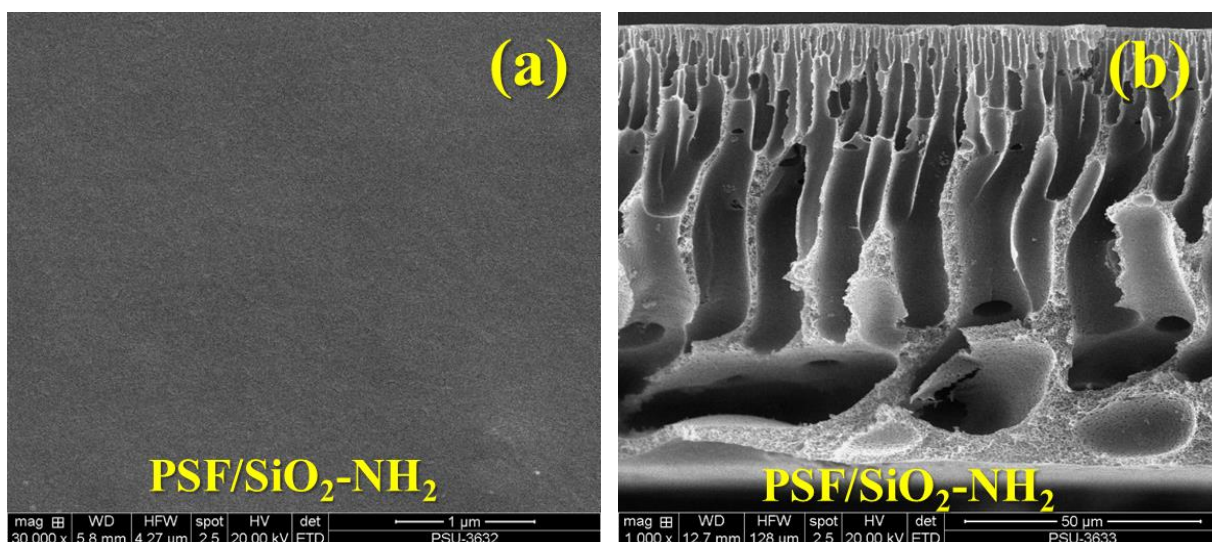


รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM เมมเบรน PSF/PEG (a) และ PSF/PVP (b)



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/SiO₂

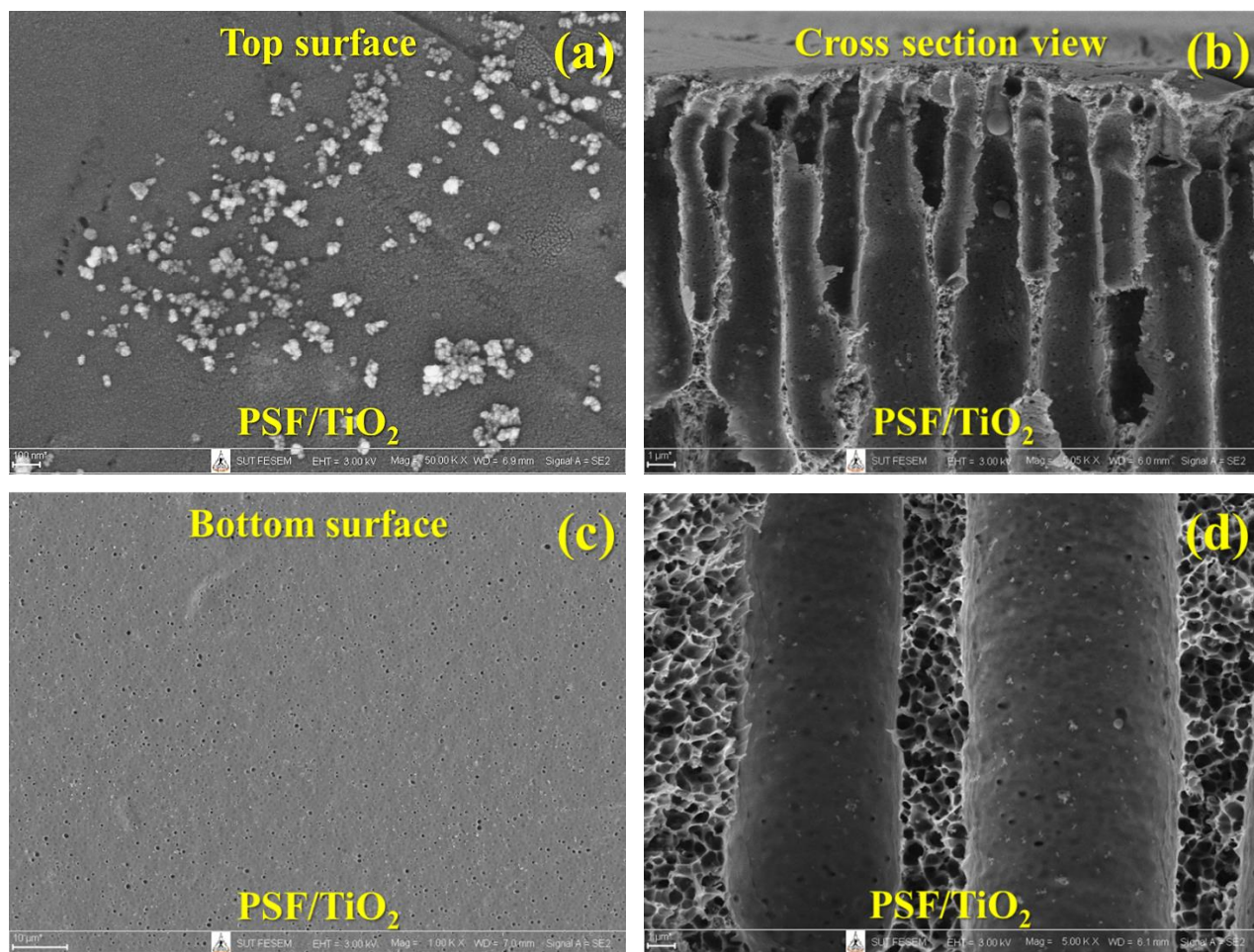
รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างสัณฐานวิทยาที่ผิวบน (Top surface) ผิวล่าง (Bottom surface) และ โครงสร้างรูพรุนในแนวภาคตัดขวางของเมมเบรนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO₂ แบบมีรูพรุน ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ CTAB เป็นแม่แบบ สำหรับเมมเบรนนี้ส่วนที่มีลักษณะเป็น Trans-membrane หรือโครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมโยงระหว่างผิวบนและโครงสร้างแบบหยดน้ำหรือแบบนิ้วมือ รวมทั้งโครงสร้างคล้ายฟองน้ำด้วย จากรูปจะเห็นรูพรุนที่เชื่อมต่อรูพรุนหลักหรือรูพรุนที่อยู่บนผนังรูพรุนอื่นและเชื่อมต่อแต่ละรูพรุนหลักเข้าด้วยกัน เมื่อพิจารณาที่ผิวบนและผิวล่างของเมมเบรนจะปรากฏรูพรุนกระจายทั่วผิวอย่างสม่ำเสมอ (ดังรูปที่ 4.16 (a) และ (b) ตามลำดับ) โดยเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (Average pore diameter) ในแนวแกน x ของรูพรุน ซึ่งตรวจวัดด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ImageJ พบว่า มีค่าประมาณ 49.77 nm และ 0.43 μm ตามลำดับ ผลจากการวิเคราะห์นี้ยืนยันว่า งานวิจัยนี้สามารถเตรียมเมมเบรนที่มีรูพรุนระดับนาโนได้ด้วยการเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนและการควบคุมเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงจากสารละลายพอลิเมอร์เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์ได้



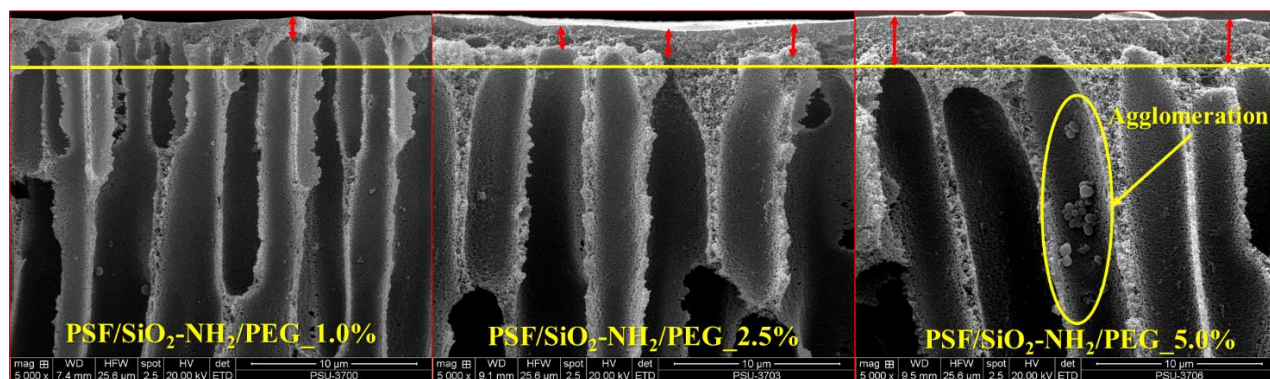
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาที่ผิวบน (a) และภาคตัดขวาง (b) ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂

รูปที่ 4.13 แสดงสัณฐานวิทยาของผิวบนและภาคตัดขวางของเมมเบรนคอมโพสิต PSF/SiO₂-NH₂ เมื่อเปรียบเทียบกับ Pure PSF พบว่า การเติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO₂-NH₂ ทำให้ช่องว่างขนาดใหญ่ (Macrovoid) หายไป และปรากฏโครงสร้างแบบคล้ายนิ้วมือและคล้ายหยดน้ำตรงบริเวณตั้งแต่ผิวบนลงมาถึงผิวล่าง ตามลำดับ ชั้นเลือกผ่านซึ่งอยู่ที่ผิวบนของเมมเบรนบางกว่ากรณีของ Pure PSF จนกระทั่งมีบางตำแหน่งที่ปรากฏรูพรุนระดับนาโน นอกจากนี้ ถ้าเปรียบเทียบกับกรณีที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO₂ หรือเมมเบรน PSF/SiO₂ จะเห็นว่า ชั้นเลือกผ่านจะหนากว่า และรูพรุนที่ผิวบนเล็กกว่าด้วย อย่างไรก็ตาม การติดหมู่เอมีน (NH₂) บนอนุภาค SiO₂ ทำให้การกระจายอนุภาคในเมตริกซ์ของเมมเบรนพอลิซิลโฟเนติกว่าหรืออาจกล่าวได้ว่าอนุภาคนาโน SiO₂-NH₂ สามารถเข้ากันได้ดีกับเมตริกซ์ของพอลิซิลโฟน จึงพบการเกาะกลุ่มของอนุภาคในเมตริกซ์ของพอลิซิลโฟนน้อยกว่า

ในกรณีของเมมเบรนคอมโพสิตนาโน PSF/TiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 (a) – (d) จะเห็นว่า รูพรุนที่ผิวบนมีขนาดเล็กกว่าและไม่กระจายทั่วทั้งแผ่นเมมเบรนเมื่อเทียบกับเมมเบรนคอมโพสิต PSF/SiO₂ นอกจากนี้ยังปรากฏอนุภาคนาโนกระจายบนผิวของเมมเบรนด้วย ที่สำคัญเราพบว่า ผิวบนของเมมเบรน PSF/TiO₂ จะค่อนข้างบาง ซึ่งสังเกตได้จากการตรวจพบรูพรุนเมื่อเมมเบรนถูกตรึงในระหว่างการเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปทดสอบ SEM (ดูรูปที่ 4.14 (a)) ซึ่งสามารถยืนยันเพิ่มเติมได้จากการพิจารณาภาพถ่าย SEM ภาคตัดขวางของเมมเบรน ดังรูปที่ 4.14 (b) โดยสังเกตที่ผิวบนจะเห็นรูพรุนภายในเมมเบรนบางรูทะลุขึ้นไปถึงผิวบน นอกจากจะแสดงให้เห็นความหนาของชั้นเลือกผ่านดังกล่าวข้างต้นแล้ว รูปที่ 4.14 (b) ยังได้แสดงอีกว่า โครงสร้างรูพรุนมีลักษณะคล้ายนิ้วมือ (Finger-like structure) และแต่ละรูพรุนหลักจะมีรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเชื่อมต่อถึงกันผ่านโครงสร้างแบบฟองน้ำ ดังรูปที่ 4.14 (d) รวมทั้งยังแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของอนุภาคนาโน TiO₂ ด้วย โดยตรวจพบการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับสัณฐานวิทยาที่ผิวด้านล่างของเมมเบรนดังแสดงในรูปที่ 4.14 (c) ผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ (รูปที่ 4.17) พบว่า มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 0.65 μm



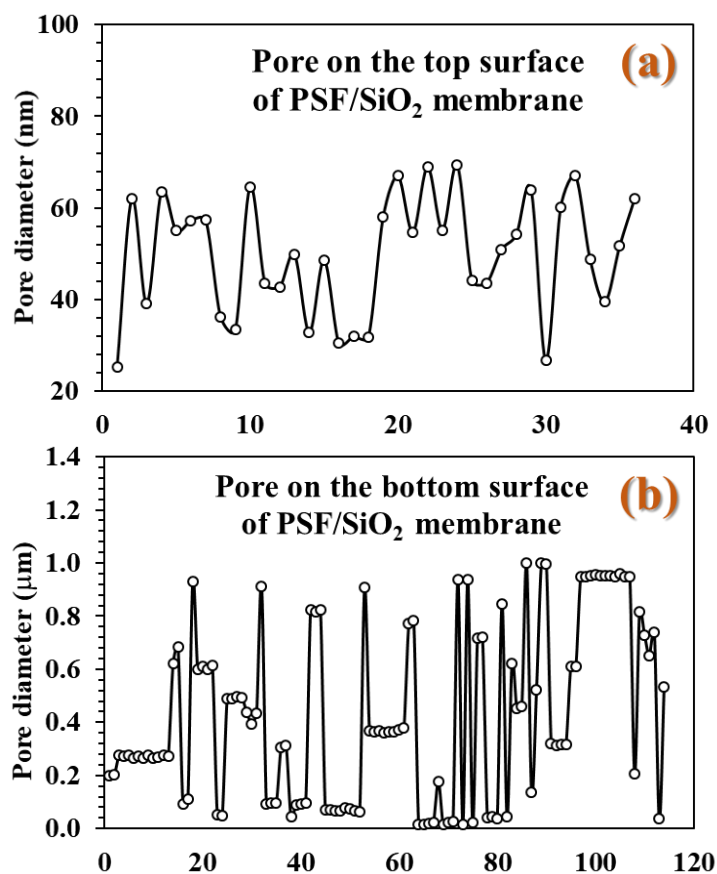
รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/TiO₂



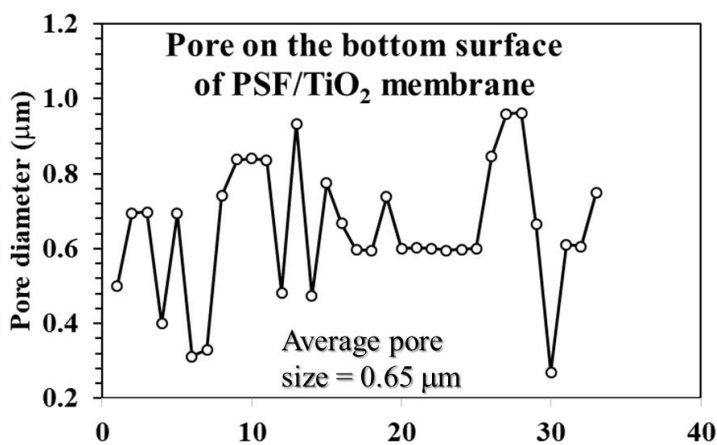
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PEG

สำหรับเมมเบรนคอมโพสิตนาโน PSF/SiO₂-NH₂/PEG ที่มีปริมาณ (Loading) ของ SiO₂-NH₂ 1.0, 2.5 และ 5.0 wt% ของปริมาณพอลิซัลโฟน ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ผลการตรวจสอบโครงสร้างสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางพบว่า เมื่อปริมาณ SiO₂-NH₂ เพิ่มขึ้นจะทำให้พบบอนูภาคนาโน SiO₂-NH₂ การเกาะกันเป็นกลุ่ม (Agglomeration) มากขึ้น

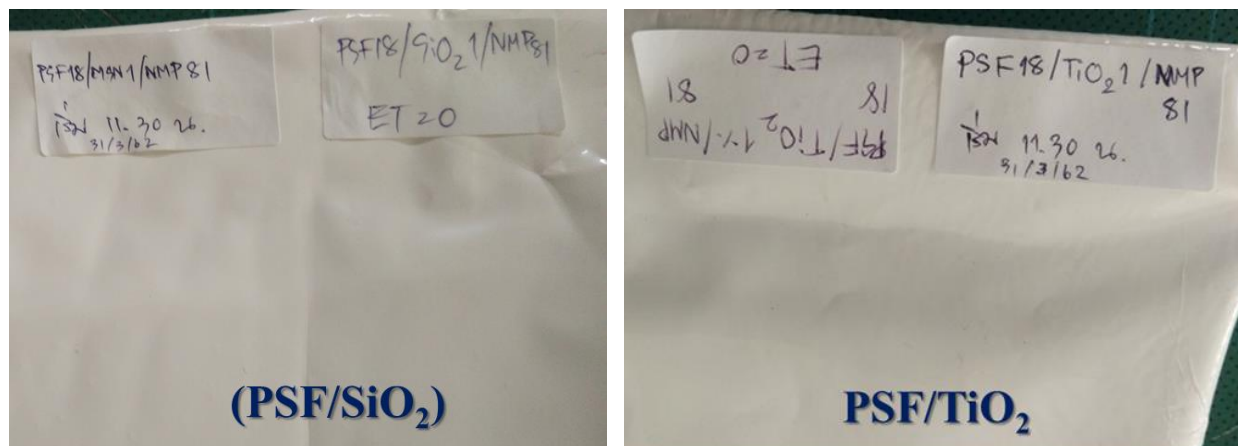
นอกจากนี้ยังพบว่า ความหนาของชั้นเลือกผ่าน (วัดจากผิวบนถึงรูปพรุนแบบคล้ายนิ้วมือ) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ขณะที่โครงสร้างรูปพรุนหลักจะมีลักษณะเป็นแบบคล้ายนิ้วมือ และปรากฏรูปพรุนลักษณะคล้ายรอยแตกกระจายที่ผิวบนของเมมเบรนคอมโพสิตด้วย สำหรับเมมเบรนคอมโพสิต PSF/SiO₂-NH₂/PVP ก็ให้ผลการทดลองที่คล้ายคลึงกันกับเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PEG



รูปที่ 4.16 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูปพรุนที่ผิวบน (a) และผิวล่าง (b) ของเมมเบรน PSF/SiO₂



รูปที่ 4.17 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูปพรุนที่ผิวล่างของเมมเบรนคอมโพสิตนาโน PSF/TiO₂



รูปที่ 4.18 ตัวอย่างเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO_2 และ TiO_2 แบบมีรูพรุน

ในงานวิจัยนี้เมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น ตัวอย่างเมมเบรนทั้งเมมเบรนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโน SiO_2 และ TiO_2 ตามลำดับ ที่เติมอนุภาคนาโน SiO_2 และ TiO_2 อย่างละ 1.0 wt% ของปริมาณพอลิสไตรีน ความเข้มข้นของ PSF เท่ากับ 18 wt% และทันทีหลังจากขึ้นรูปบนแผ่นกระจกใสแล้วจะยกลงแช่ในน้ำก๊อทันทันทีโดยไม่ปล่อยให้ตัวละลายมีเวลาระเหยออกสู่บรรยากาศโดยตรงหรืออาจจะกล่าวได้ว่า เวลาในการระเหย (Evaporation time, ET) เท่ากับศูนย์ นั่นเอง ในการวิจัยนี้ทางผู้วิจัยได้ควบคุมความหนาของเมมเบรนขณะขึ้นรูปไว้ที่ประมาณ 150 μm

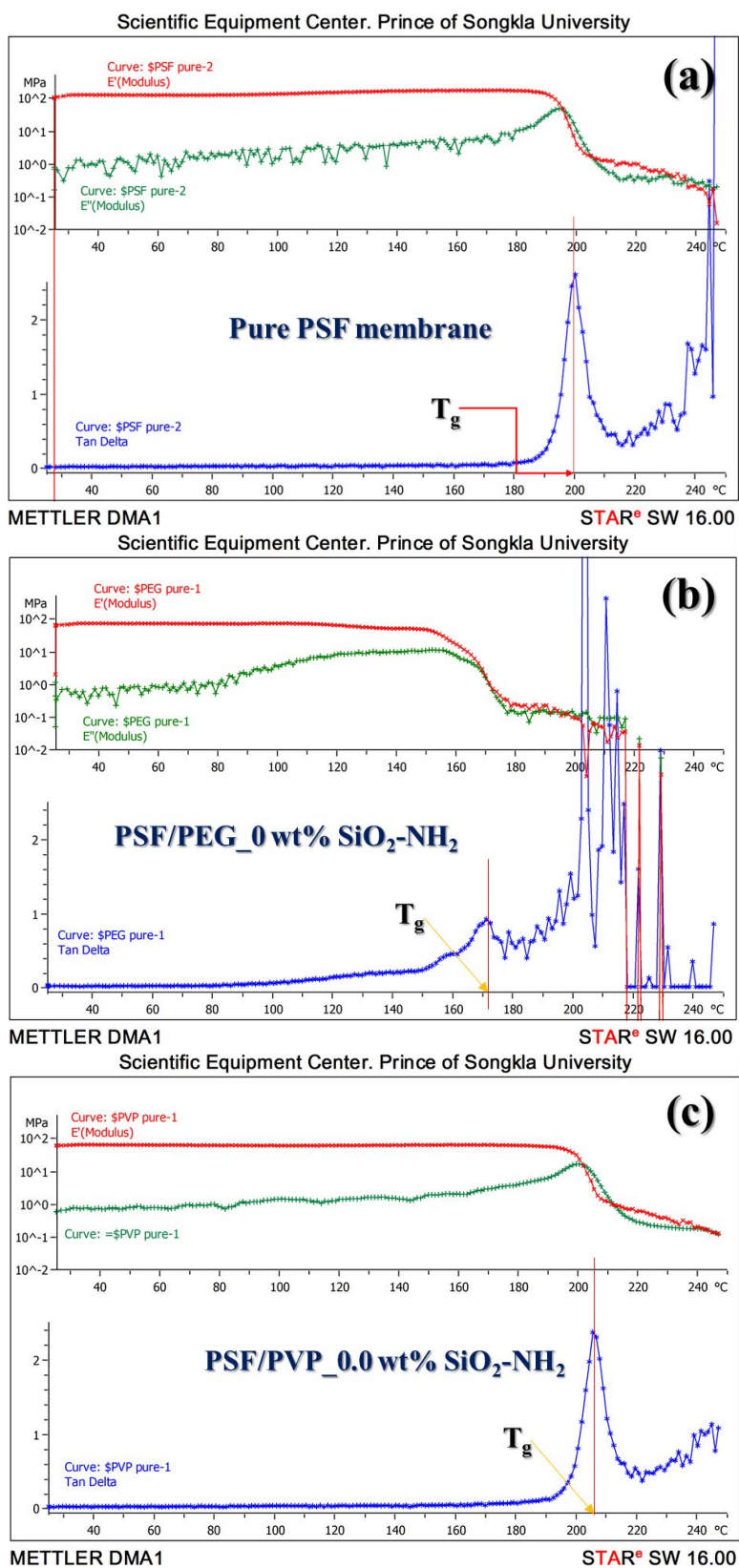
นอกจากการทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนโดยการถ่ายภาพด้วย SEM แล้ว เรายังได้ทดสอบสมบัติของเมมเบรนด้วยเทคนิควิเคราะห์อื่น ๆ ด้วย ได้แก่ การวัดมุมสัมผัสของน้ำเพื่อทดสอบสมบัติความชอบน้ำของผิวเมมเบรนที่เตรียมด้วยสูตรต่าง ๆ การทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR และการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลในเทอมของมอดูลัสและอุณหภูมิการกลายเป็นแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของเมมเบรนด้วย ผลการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลและอุณหภูมิการกลายเป็นแก้ว (T_g) ด้วยเทคนิค DMTA ผลการวัดมุมสัมผัสของน้ำ และผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR มีผลตามลำดับดังนี้

4.3.2 ผลการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลของคอมโพสิตเมมเบรนด้วยเทคนิค DMTA

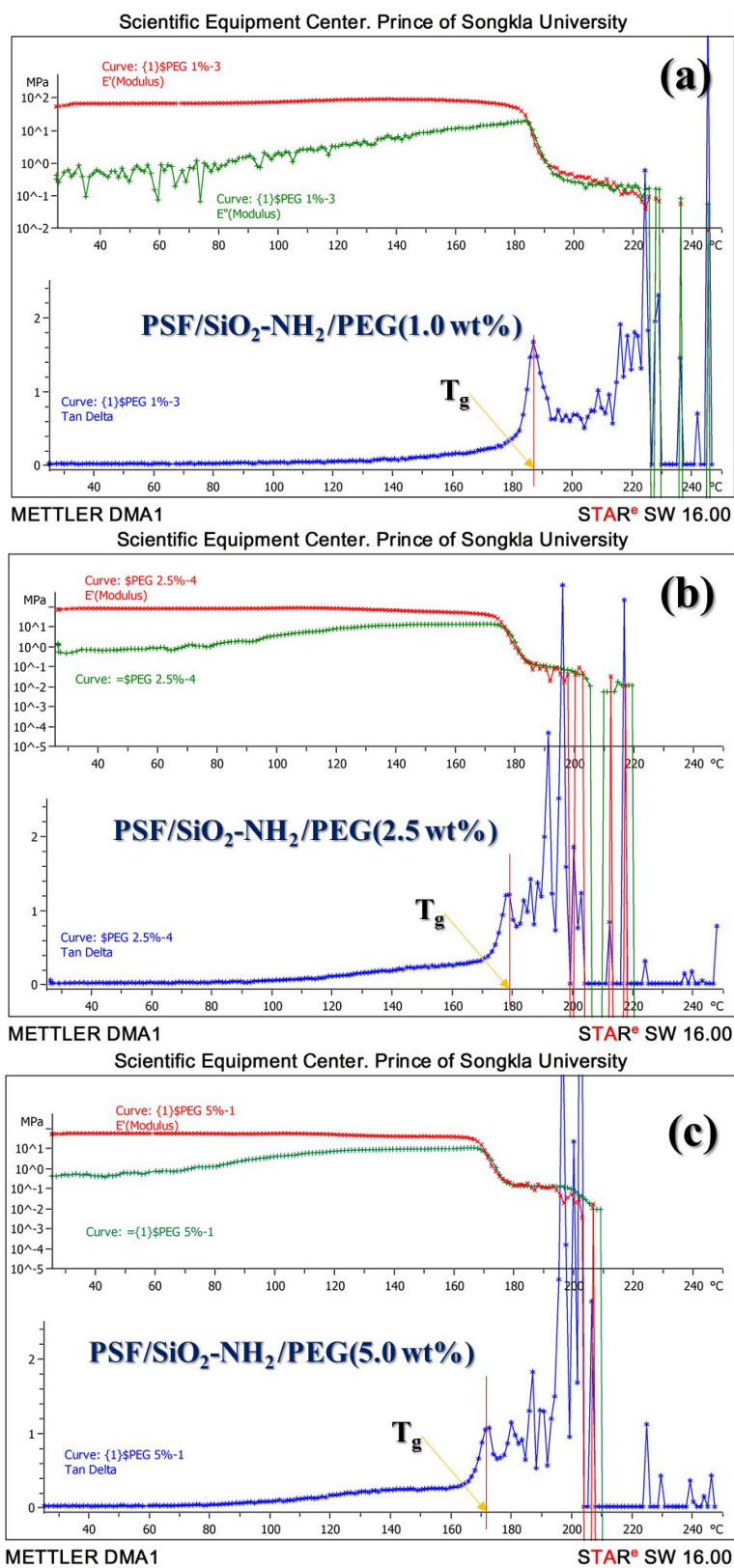
ในการวิจัยครั้งนี้เราได้ทำการทดสอบคุณลักษณะความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ ในเทอมของมอดูลัสของความยืดหยุ่น (Elastic modulus, E') หรือสโตเรจมอดูลัส (Storage modulus) และมอดูลัสของความหนืด (Viscous หรือ loss modulus, E'') ซึ่งแสดงถึงความต้านทานต่อการไหลของวัสดุ และอัตราส่วนของมอดูลัสความหนืดและความยืดหยุ่น (Tan delta, $\tan \delta$) ซึ่งโดยทั่วไป ค่า $\tan \delta$ หรืออัตราส่วนระหว่างมอดูลัสความหนืด (หรือ loss modulus) และมอดูลัสความยืดหยุ่น (หรือ storage modulus) จะมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่และการเปลี่ยนเฟสของโมเลกุล เพราะฉะนั้นค่า $\tan \delta$ จึงมีความไวต่อการเคลื่อนไหว

ของโมเลกุลที่กำลังเกิดขึ้นในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในกรณีของคอมโพสิตที่เตรียมจากวัสดุพอลิเมอร์และสารเติมแต่ง (Additives) การเคลื่อนไหวในระดับโมเลกุลที่น้อยลงจะเสริมค่าของ $\tan \delta$ และทำให้เราสามารถพิจารณาการเกิดพันธะระหว่างรอยต่อใด ๆ ภายในโครงสร้างโมเลกุลได้ อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของ $\tan \delta$ อาจไม่ได้เป็นผลมาจากการก่อพันธะหรือการยึดเกาะกันจริง แต่อาจเป็นเพียงผลของความเสียหายซึ่งเกิดจากการสัมผัสกันของอนุภาคกับอนุภาคหรืออนุภาคกับเมตริกซ์ของพอลิเมอร์ซึ่งต้องตรวจสอบยืนยันด้วยเทคนิควิเคราะห์อื่น ๆ นอกจากนี้ $\tan \delta$ ยังสะท้อนให้เห็นหรือบอกถึงค่าอุณหภูมิการกลายเป็นแก้วหรือ T_g ของเมตริกซ์ของพอลิเมอร์ได้ ด้วยการเติมด้วยสารเติมแต่งชนิดต่าง ๆ ถ้าไม่ได้ทำให้เกิดความเปลี่ยนแปลงกับค่า T_g จะหมายความว่า สารเติมแต่งที่ถูกเติมลงในเมตริกซ์ของพอลิเมอร์ไม่เกิดอันตรกิริยากับเมตริกซ์ของพอลิเมอร์ (Hamdan et. al., 2004) ซึ่งผลจากการวิจัยของเราในครั้งนี้ พบว่า เมื่อเมมเบรนพอลิซิลโฟนถูกเติมแต่งด้วย PEG และ PVP จะเห็นว่า ค่า $\tan \delta$ เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ดังรูปที่ 4.19 ซึ่งสะท้อนว่า สารเติมแต่งทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดอันตรกิริยาอย่างมากกับเมตริกซ์ของพอลิซิลโฟน หรืออาจกล่าวได้ว่า สารเติมแต่งทั้ง 2 ชนิดนี้เข้ากันได้ดีกับเมตริกซ์ของพอลิซิลโฟนนั่นเอง เมื่อพิจารณาในรายละเอียดในกรณีของการเติม PEG ในเมตริกซ์ของพอลิซิลโฟนจะเห็นว่า ค่า $\tan \delta$ มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 100-150 °C การเพิ่มขึ้นของ $\tan \delta$ แสดงว่า การเติม PEG ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นขณะที่ความยืดหยุ่นหรือความต้านทานต่อการผิดรูปลดลงโดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 150 °C นอกจากนี้ยังพบอีกว่า T_g ของคอมโพสิตเมมเบรนที่เติมด้วย PEG ลดจากประมาณ 200 °C (Pure PSF) มาอยู่ที่ประมาณ 172 °C สำหรับในกรณีของการเติมด้วย PVP เราพบว่า $\tan \delta$ มีการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกับกรณีของ Pure PSF มาก ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 170 °C แต่หลังจากนั้นจะเริ่มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ขณะที่มอดูลัสความยืดหยุ่นลดลงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ค่า T_g ของคอมโพสิตที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 206 °C ดังรูปที่ 4.19 (c) ผลจากการเติมแต่งด้วย PEG และ PVP สามารถสรุปได้ว่าการเติมด้วย PEG และ PVP ทำให้ค่ามอดูลัสลดลงและทำให้ T_g ลดลงและเพิ่มขึ้น ตามลำดับ และทำให้ความทนทานต่อความร้อนของเมมเบรนลดลงและเพิ่มขึ้นในกรณีของการเติมด้วย PEG และ PVP ตามลำดับ นอกจากการทดสอบผลของ PEG และ PVP ดังกล่าวข้างต้น เรายังได้ทดสอบผลของการเติมแต่งเมมเบรนพอลิซิลโฟนด้วยอนุภาคนาโนที่ติดด้วยหมู่เอมีน ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) ร่วมกับการเติม PEG และ PVP ที่มีต่อมอดูลัสและ T_g โดยจะแยกอธิบายผลการทดลองออกเป็น 2 กรณี คือ กรณีที่เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตด้วยการเติม PEG ในเมมเบรน $\text{PSF/SiO}_2\text{-NH}_2$ และกรณีที่เติม PVP ในเมมเบรน $\text{PSF/SiO}_2\text{-NH}_2$

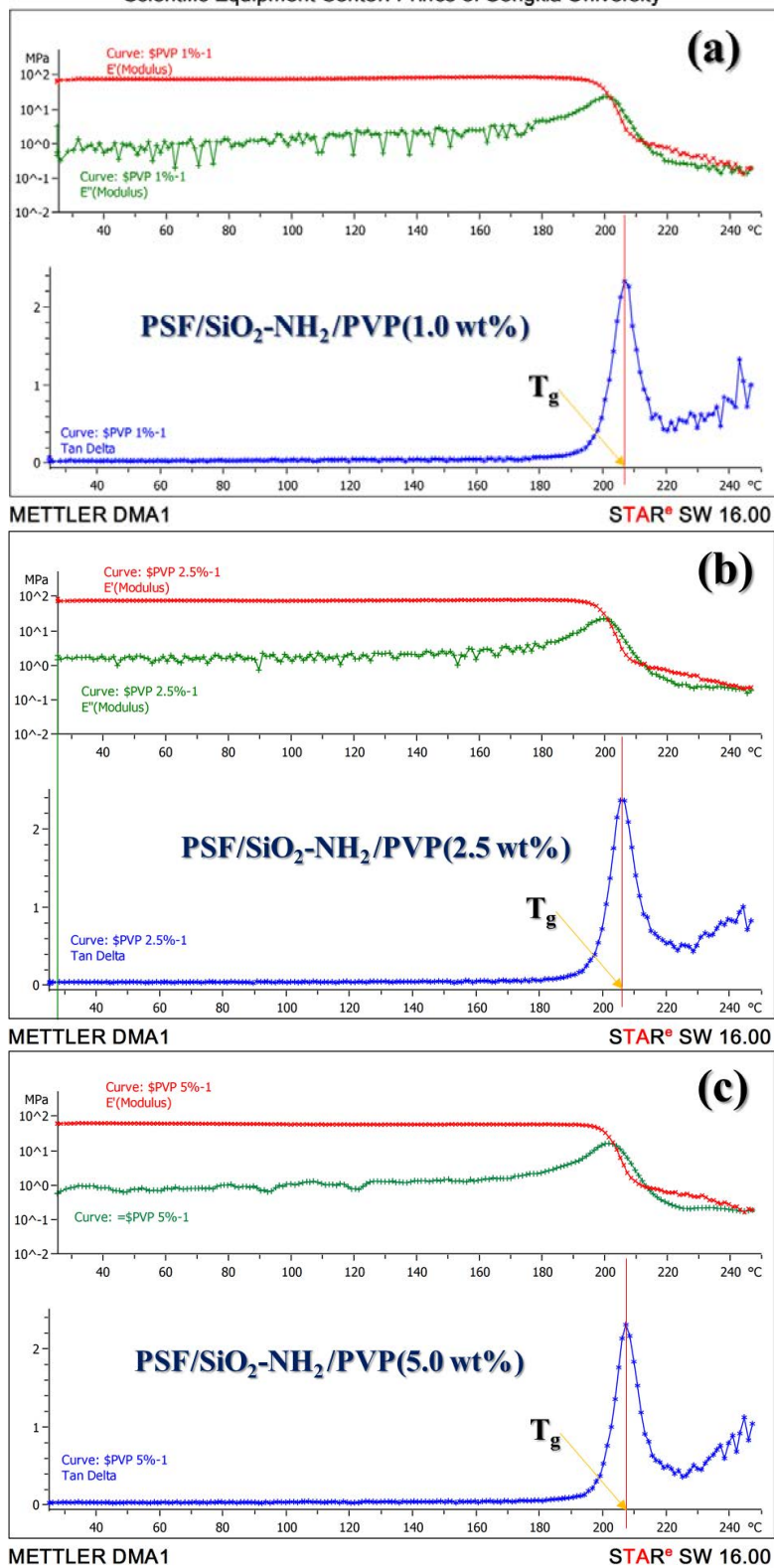
กรณีที่ 1 การเตรียมคอมโพสิตเมมเบรนด้วยการเติม PEG ในอัตราส่วน 1.0, 2.5 และ 5.0 wt% ของปริมาณ PSF (เช่น มวลของ PSF เท่ากับ 18 g, 1.0 wt% PEG of PSF = $18 \times (1.0/100) = 0.18$ g) ลงในเมตริกซ์ของเมมเบรน $\text{PSF/SiO}_2\text{-NH}_2$ ดังแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่า ค่ามอดูลัสเมื่อเทียบกับค่ามอดูลัสของเมมเบรน PSF/PEG เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและคอมโพสิตเมมเบรนที่ได้มีความต้านทานต่ออุณหภูมิหรือความร้อนได้มากขึ้น และค่า T_g เพิ่มขึ้นจากประมาณ 172 °C เป็น 188 และ 180 °C สำหรับเมมเบรนที่เติม PEG ในเมมเบรน $\text{PSF/SiO}_2\text{-NH}_2$ เท่ากับ 1.0 และ 2.5 wt% และ T_g ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติม PEG เป็น 5.0 wt% ซึ่งสรุปได้ว่า การเติม $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในเมตริกซ์ของเมมเบรน PSF/PEG ช่วยทำให้ความแข็งแรงเชิงกลเพิ่มขึ้น ความต้านทานอุณหภูมิเพิ่มขึ้นและยังทำให้ T_g เพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสและ T_g ของเมมเบรน Pure PSF (a), ที่เติมแต่งด้วย PEG (b) และ PVP (c)



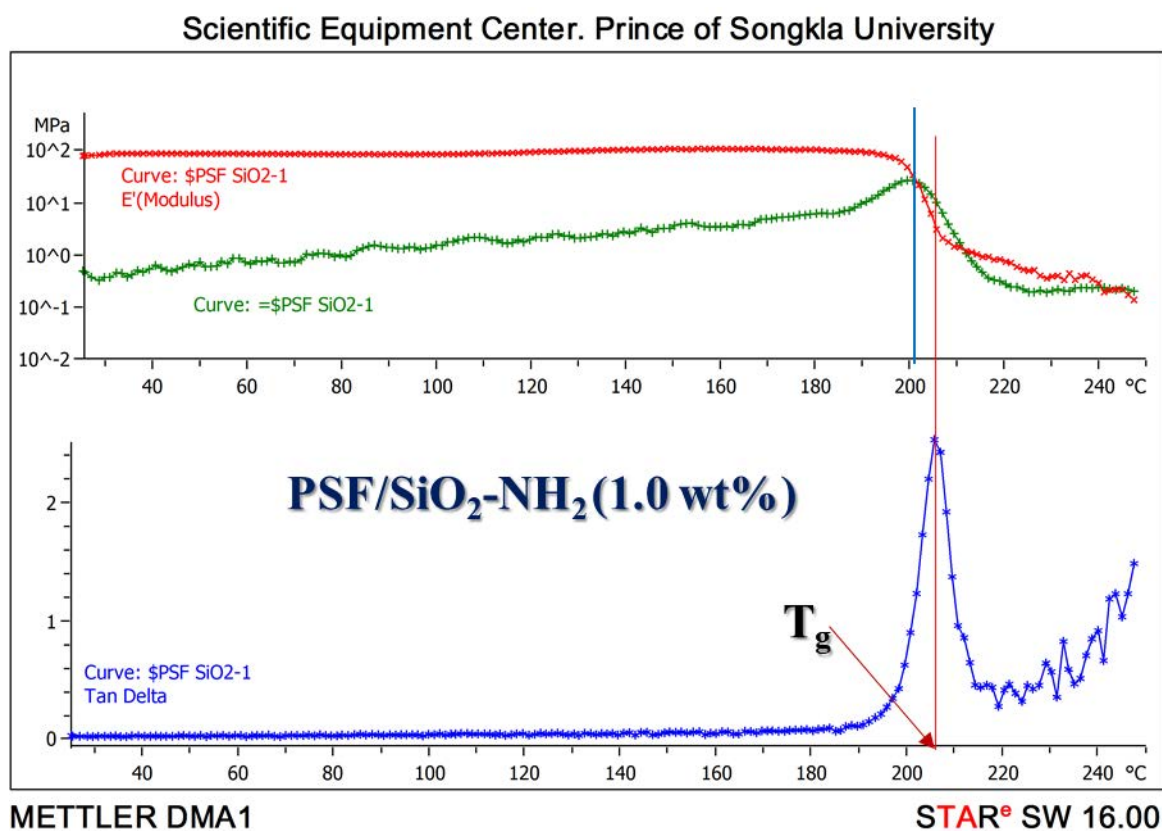
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดูลัสและ T_g ของ PSF/SiO₂-NH₂/PEG เมื่อ PEG เท่ากับ 1.0 (a), 2.5 (b) และ 5.0 wt% (c) ของ PSF



รูปที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดูลัสและ T_g ของ PSF/SiO₂-NH₂/PVP เมื่อ PVP เท่ากับ 1.0 (a), 2.5 (b) และ 5.0 wt% (c) ของ PSF

อย่างไรก็ตาม แม้จะเติม $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในระบบของ PSF/PEG แต่ถ้าอัตราส่วนของ PEG เพิ่มขึ้นเป็น 5.0 wt% ขึ้นไป กลับทำให้ความแข็งแรงเชิงกลและความต้านทานอุณหภูมิของเมมเบรนคอมโพสิตลดลง

กรณีที่ 2 การเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมด้วย PVP ในเมตริกซ์ของ PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ รูปที่ 4.21 แสดงผลการทดสอบความแข็งแรงเชิงกลในเทอมของค่ามอดูลัสและ T_g ด้วยเทคนิค DMTA ในรายงานนี้ได้เปรียบเทียบค่ามอดูลัสและ T_g ของเมมเบรนคอมโพสิต PSF/PVP/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ กับเมมเบรน PSF/PVP ซึ่งพบว่า การเติม $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ไม่ทำให้สมบัติเชิงกลของเมมเบรนสูญเสียไป นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มที่จะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นอีกด้วย และเมื่อพิจารณาเฉพาะค่ามอดูลัสความหนืด จะเห็นว่า มอดูลัสความหนืดมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเล็กน้อยก่อนที่เมมเบรนจะสูญเสียสภาพและพบอีกว่า มอดูลัสความหนืดในช่วงอุณหภูมิต่ำของเมมเบรนที่เติม $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 1.0 wt% ร่วมกับการเติม PVP เท่ากับ 2.5 wt% เพิ่มขึ้นจากต่ำกว่า 10 MPa เป็นมากกว่า 10 MPa ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (c) เทียบกับรูปที่ 4.21 (b)



รูปที่ 4.22 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลในเทอมของค่ามอดูลัสและ T_g ของเมมเบรนคอมโพสิตที่เติม $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในอัตรา 1.0 wt%

นอกจากการทดสอบเมมเบรนดังกล่าวข้างต้นแล้ว เรายังได้ทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรน PSF ที่เติมแต่งด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในอัตราส่วน 1.0 wt% ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งจะเห็นว่า แม้ค่ามอดูลัสจะลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเมมเบรน Pure PSF แต่ค่าความต้านทานต่ออุณหภูมิกลับเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับค่า T_g

จากผลการทดสอบข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า เราสามารถเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีรูพรุนระดับนาโนโดยการเติมด้วยอนุภาคนาโน $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ หรือเติมพร้อมกันทั้ง PVP และ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ จะทำให้ได้เมมเบรนคอมโพสิตที่มีคุณสมบัติเชิงกลไม่ด้อยไปกว่าเมมเบรน Pure PSF ที่สำคัญค่าความต้านทานต่ออุณหภูมิและค่า T_g ของเมมเบรนยังเพิ่มขึ้นด้วย

4.3.3 ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำด้วยการวัดมุมสัมผัสของน้ำ

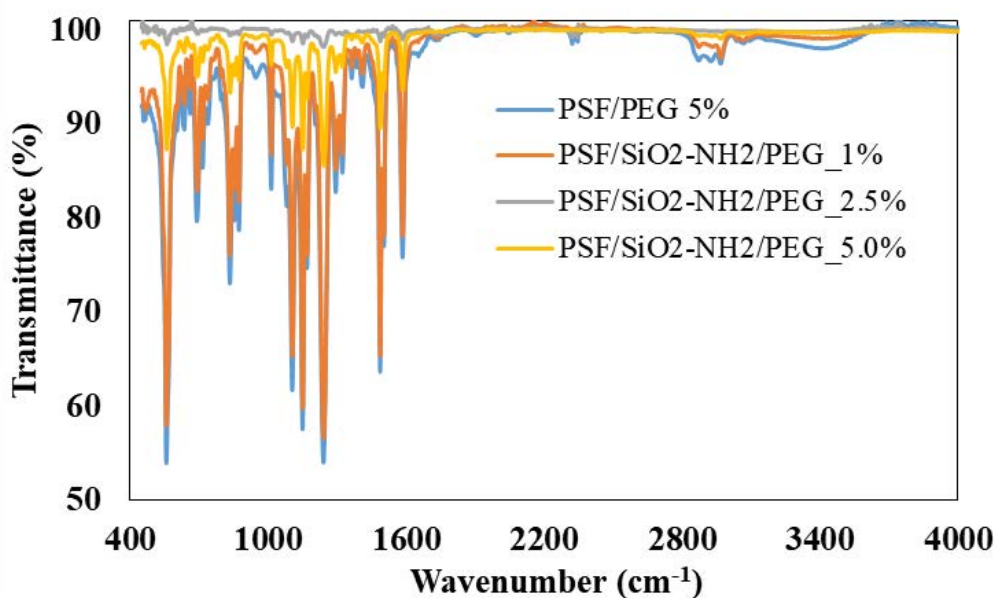
ในการประยุกต์ใช้เมมเบรนสำหรับการแยกน้ำจากสารอื่น โดยทั่วไปเมมเบรนที่ใช้จะต้องเป็นเมมเบรนที่มีความชอบน้ำสูง (High hydrophilicity) งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีความชอบน้ำมากขึ้น ปกติเมมเบรนที่เตรียมจากพอลิซัลโฟนจะมีความชอบน้ำในเทอมของมุมสัมผัสของน้ำอยู่ที่ประมาณ $80^\circ\text{-}90^\circ$ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขและสูตรในการเตรียม (Ruangdit et. al., 2017) การเติมด้วยอนุภาคนาโนหรือการเติมด้วยสารเติมแต่งที่มีสมบัติชอบน้ำโดยธรรมชาติจะทำให้เมมเบรนที่ได้มีสมบัติความชอบน้ำดีขึ้น ในการวิจัยนี้ เราได้เลือกใช้สารเติมแต่งหลายชนิด โดยได้เลือกทดสอบเฉพาะเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, PEG และ PVP ดังตารางที่ 4.1 จากตารางที่ 4.1 จะพบว่า มุมสัมผัสของน้ำลดลงจาก 87.35° (Pure PSF) เป็น 77.72° เมื่อเติมด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในอัตราส่วน 1.0 wt% และลดเป็น 79.38° , 74.14° และ 71.08° เมื่อเติมด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 1.0 wt% พร้อม กับเติม PEG 1.0, 2.5 และ 5.0 wt% ตามลำดับ และลดเป็น 79.66° , 77.18° และ 76.42° เมื่อเติมด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ในอัตราส่วน 1.0 wt% พร้อม ๆ กับเติม PVP 1.0, 2.5 และ 5.0 wt% ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ค่ามุมสัมผัสของน้ำที่ผิวบนของเมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมด้วยสูตรต่าง ๆ

ชื่อตัวอย่างเมมเบรน	มุมสัมผัสของน้ำ (WCA, $^\circ$)
Pure PSF	87.35
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (1.0 wt%)	77.72
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ / PEG (1 wt%)	79.38
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PEG (2.5 wt%)	74.14
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PEG (5.0 wt%)	71.08
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PVP (1.0 wt%)	79.66
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PVP (2.5 wt%)	77.18
PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PVP (5.0 wt%)	76.42

ผลการวิจัยนี้ชี้ว่า เราสามารถเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตนาโนจากการใช้พอลิซิลโฟนเป็นพอลิเมอร์ฐานโดยการเติมด้วย PEG และ PVP ร่วมกับอนุภาคนาโน $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ซึ่งเป็นสารเติมแต่ง (Additives) นอกจากจะช่วยแก้ไขเกี่ยวกับความต้านทานต่ออุณหภูมิ ยังช่วยเพิ่มสมบัติความชอบน้ำให้กับผิวของเมมเบรนได้อีกด้วย และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการเติม PEG และ PVP จะพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ เป็น 1.0 wt% ค่ามุมสัมผัสของน้ำของเมมเบรนที่เติม PEG ในอัตราส่วน 5.0 wt% ในระบบ จะลดลงมากกว่ากรณีการเติม PVP ในระบบ ในปริมาณเท่ากัน อย่างไรก็ตาม การเติม PEG ในระบบในปริมาณต่าง ๆ กัน ทำให้สมบัติความต้านทานการผิวดรูปในเทอมของค่ามอดูลัส ค่าความต้านทานต่ออุณหภูมิ และ T_g ลดลง ขณะที่การเติม PVP ในระบบจะทำให้ค่าดังกล่าวข้างต้นเพิ่มขึ้น และถ้าต้องการเติม PEG ในระบบโดยไม่กระทบกับสมบัติของพอลิเมอร์ฐานสามารถทำได้โดยการเติมแต่งเพิ่มเติมด้วยอนุภาคนาโนที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยการติดหมู่ฟังก์ชัน (ในที่นี้คือ การติดหมู่เอมีนให้กับอนุภาคนาโนซิลิกา) แล้วพร้อม ๆ กับการเติม PEG

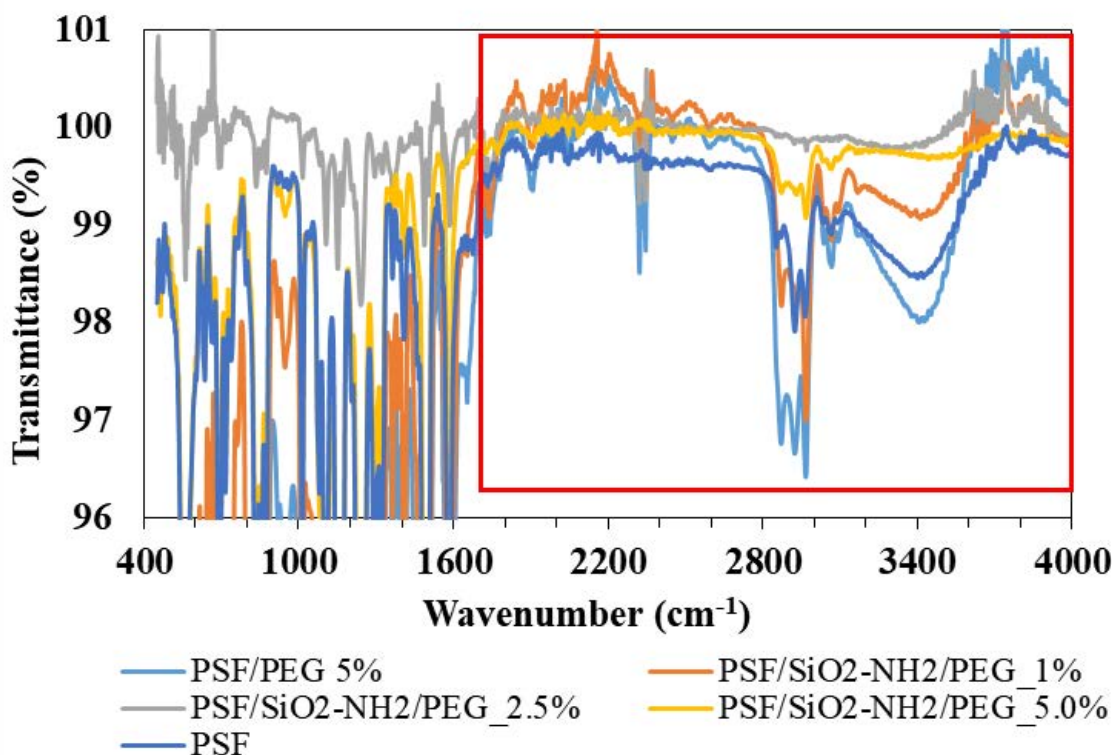
4.3.4 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ 4.23 ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวบนของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเทคนิค FTIR

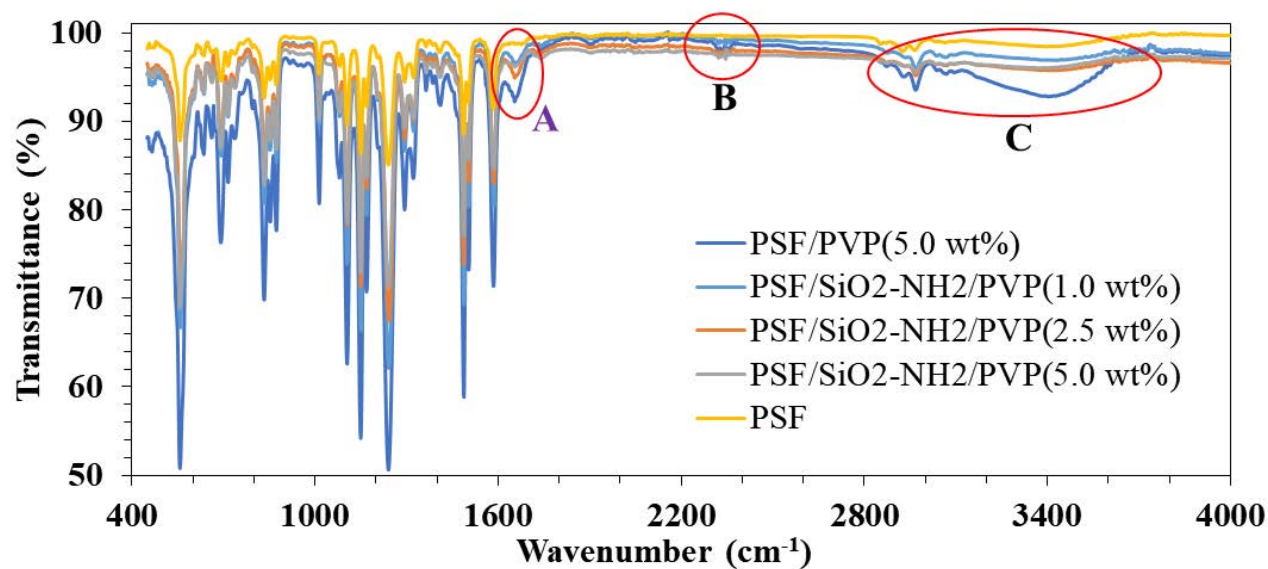
ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน (Functional groups) ที่บริเวณผิวของเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR ดังรูปที่ 4.23 จะเห็นว่า การเติมแต่งพอลิซิลโฟนด้วย PEG (เส้นสีฟ้า) ในอัตราส่วน 5.0 wt% ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจากรูปจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของปริมาณการส่งผ่านได้ของแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ $1600 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ และเพื่อแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันชัดเจน เราได้ขยายสเกลของกราฟการส่งผ่านแสงอินฟราเรด ดังรูปที่ 4.24 ซึ่งจะให้เห็นอย่างชัดเจนถึงการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันที่ผิวบน (Top surface) ของเมมเบรน โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วที่มีผลต่อความชอบน้ำของผิวเมมเบรน

ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่มีการเปลี่ยนแปลง ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ซึ่งจะปรากฏในช่วงตั้งแต่ประมาณ $2800-3500\text{ cm}^{-1}$ หมู่คาร์บอนิล ($-C=O$) ซึ่งอยู่ในช่วงประมาณ $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ และการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ $2200-2400\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ส่งผลต่อสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรน กล่าวคือ ทำให้สมบัติความชอบน้ำของพอลิซัลโฟนเมมเบรนเพิ่มขึ้น

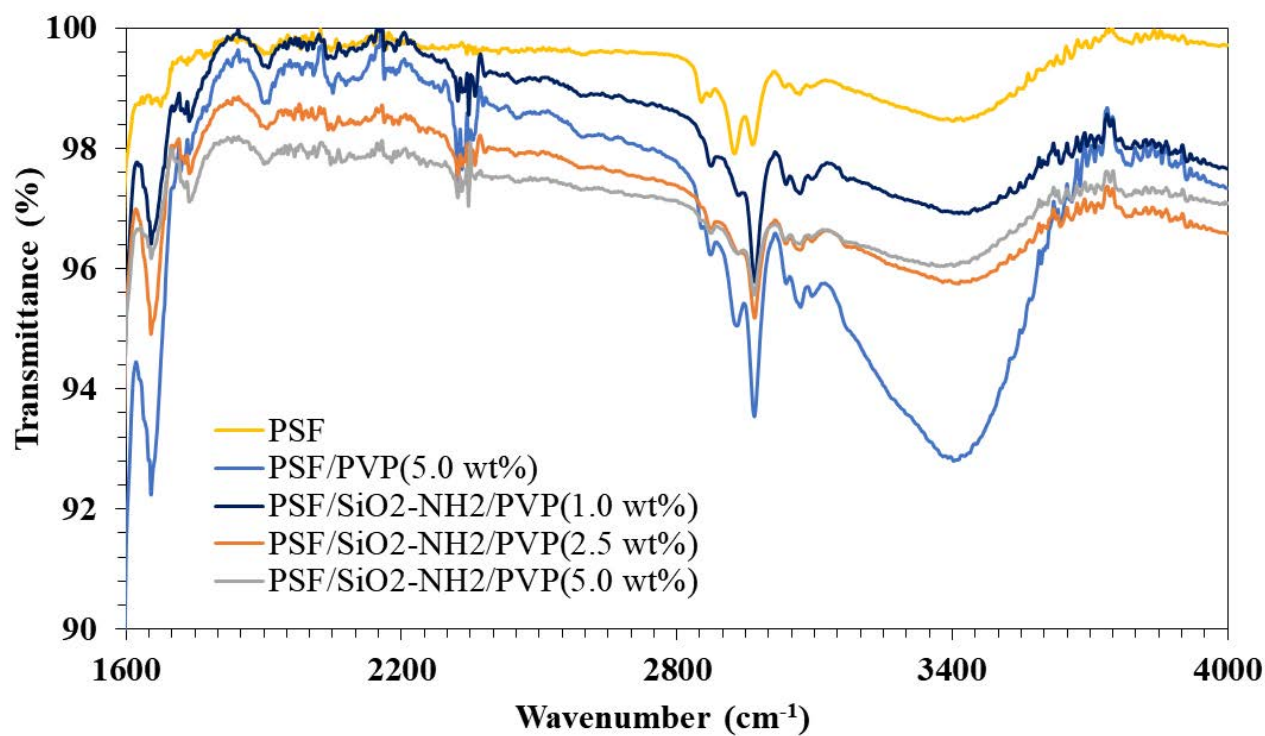


รูปที่ 4.24 ภาพจาก FTIR ขยายสเกลการส่งผ่านแสงอินฟราเรดเพื่อให้เห็นรายละเอียดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดตั้งแต่ $1600-4000\text{ cm}^{-1}$ ของเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย PEG และ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

รูปที่ 4.25 สเปกตรัมจาก FTIR แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ และ PVP ประกอบกับรูปที่ 4.26 ซึ่งเป็นภาพที่ถูกขยายสเกลของแกนเลขคลื่น (Wavenumber, cm^{-1}) แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรนคอมโพสิตเมื่อเทียบกับเส้นสเปกตรัมของ PSF บริสุทธิ์ (Pure PSF) โดยเฉพาะตำแหน่งที่วงรอบด้วยวงกลมสีแดง ซึ่งตำแหน่งพิกของการดูดกลืนทั้ง 3 บริเวณนี้ล้วนเป็นตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วทั้งสิ้น และการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นการเพิ่มและการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้ว เช่น หมู่คาร์บอนิล ($C=O$) ที่ตำแหน่งประมาณ 1700 cm^{-1} และหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) ในช่วง $2800-3600\text{ cm}^{-1}$ ผลจากการเปลี่ยนแปลงในทิศทางเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วนี้ ทำให้ความชอบน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการวัดมุมสัมผัสของน้ำในหัวข้อ 4.3.3 ข้างต้น



รูปที่ 4.25 สเปกตรัมจาก FTIR แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรน Pure PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ และ PVP



รูปที่ 4.26 ภาพขยาย FTIR แสดงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่าง ๆ ของเมมเบรน PSF และเมมเบรนคอมโพสิตที่เติมแต่งด้วย $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ และ PVP

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง วิเคราะห์และข้อเสนอแนะ

ผลจากการวิจัยในครั้งนี้สามารถสรุปโดยอ้างอิงตามวัตถุประสงค์ของโครงการซึ่งประกอบด้วย เพื่อศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุนาโนซิลิกาและไททาเนียม รวมทั้งวัสดุอื่น ๆ ศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติของวัสดุนาโนเพื่อให้เข้ากันได้ดีกับเมทริกซ์ของวัสดุเมมเบรน และเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน สรุปผลการวิจัยแยกตามวัตถุประสงค์ในการวิจัยได้ดังนี้

5.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียมแบบมีรูพรุน

การวิจัยในครั้งนี้ประสบผลสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนทั้งซิลิกาและไททาเนียม ในส่วนของการศึกษากรรมวิธีอย่างง่ายในการสังเคราะห์วัสดุนาโน ผู้วิจัยได้ดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาและไททาเนียม สำหรับอนุภาคนาโนซิลิกาได้ดำเนินการสังเคราะห์ด้วย 2 แนวทาง แนวทางที่ 1 เป็นการสังเคราะห์โดยไม่ใช้แม่แบบด้วยสารตั้งต้น (โซเดียมซิลิเกต) ที่เตรียมจากขี้เถ้าฟางข้าว และแนวทางที่ 2 เป็นการสังเคราะห์โดยใช้แม่แบบด้วยวิธีการควบแน่นระหว่างสารตั้งต้น (TEOS) และแม่แบบ 3 ชนิด คือ CTAB, MTAB และ S770 ภายใต้สภาวะสองเฟส ผลจากการวิจัยสรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกาแบบมีรูพรุนทั้งจากเศษวัสดุชีวมวลและจากสารตั้งต้นร่วมกับแม่แบบได้สำเร็จด้วยวิธีที่ค่อนข้างง่าย นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากแนวทางที่ 1 เป็นแบบอะมอร์ฟัสและความเป็นอะมอร์ฟัสลดลงเมื่อระดับ pH เพิ่มขึ้น ส่วนอนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้จากแนวทางที่ 2 มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมที่มีรูพรุน ขนาดของอนุภาคและรูพรุนเปลี่ยนแปลงตามชนิดของแม่แบบที่ใช้และปัจจัยอื่น ๆ เช่น อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นและแม่แบบ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ และชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ อนุภาคขนาดใหญ่และเล็กสุดได้จากการใช้ MTAB และ S770 เป็นแม่แบบ ตามลำดับ การสังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ MTAB จะได้อนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมกลวงและมีรูพรุนกระจายบนอนุภาคอย่างชัดเจน ขณะที่อนุภาคที่ได้จากการใช้ S770 เป็นแม่แบบยังไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าลักษณะการกระจายรูพรุนเป็นอย่างไรเนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กมาก ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคพบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคที่มีรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง โดยเราพบว่า อนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้จากการใช้ S770 เป็นแม่แบบมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $171.43 \text{ m}^2/\text{g}$ ขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกาที่ได้จาก CTAB เท่ากับ $158.99 \text{ m}^2/\text{g}$ ในส่วนของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียม เราพบว่า แม้จะสังเคราะห์โดยใช้แม่แบบชนิดเดียวกันกับการสังเคราะห์ซิลิกา แต่อนุภาคที่ได้ไม่ได้มีรูปทรงเป็นแบบทรงกลม แต่จะมีรูปทรงหลายเหลี่ยมและมีความเป็นผลึกอย่างชัดเจน โดยสังเกตได้จากกระนาบผลึกเมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย TEM อย่างไรก็ตาม แนวโน้มขนาดอนุภาคยังเป็นเหมือนกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิลิกา กล่าวคือขนาดจะเล็กสุดเมื่อใช้ S770 เป็นแม่แบบ ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะชี้ว่า ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าจะมีพื้นที่ผิว

จำเพาะมากกว่า นั่นคือ พื้นที่ผิวจำเพาะของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จาก CTAB และ MTAB มีขนาดเท่ากับ 50.0 และ 40.9 m^2/g ตามลำดับ โดยขนาดอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จาก CTAB เล็กกว่าที่ได้จาก MTAB

ในการวิจัยนี้เราได้เลือกใช้วิธีการปรับปรุงสมบัติของอนุภาคไปพร้อมกับการสังเคราะห์ โดยการเติมด้วยหมู่เอมีน (NH_2)

5.2 การศึกษาคุณลักษณะของเมมเบรนคอมโพสิตนาโนที่เติมแต่งด้วยอนุภาคนาโนแบบมีรูพรุน

ในการวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ปรับคุณลักษณะของเมมเบรนพอลิซัลโฟนโดยการเติมด้วยสารเติมแต่งพอลิเมอร์ และอนุภาคนาโนแบบมีรูพรุน สารเติมแต่งประเภทพอลิเมอร์ (Polymeric additives) ที่ใช้คือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และพอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP) อนุภาคนาโนที่ใช้คือ SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ และ TiO_2 ชนิดเมมเบรนที่ได้เตรียมในการวิจัยประกอบด้วย เมมเบรน PSF บริสุทธิ์ (Pure PSF), PSF/PEG, PSF/PVP, PSF/ SiO_2 , PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, PSF/ TiO_2 และ PSF/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ /PEG ตัวอย่างเมมเบรนที่ได้ถูกเลือกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะสมบัติด้วยเทคนิค SEM, การวัดมุมสัมผัสของน้ำ, DMTA และ FTIR ผลการวิจัยสรุปได้ว่า การเติมด้วยสารเติมแต่งทั้ง 2 ประเภท ทำให้โครงสร้างรูพรุนของเมมเบรนเปลี่ยนจากโครงสร้างแบบฟองน้ำที่มีช่องว่างขนาดใหญ่ (Macrovoid) แทรกไปเป็นโครงสร้างคล้ายหยดน้ำ (Water drop-like structure) และคล้ายนิ้วมือ (Finger-like structure) ที่สำคัญคือ ปรากฏรูพรุนกระจายทั่วผิวนบน (Top surface) ของเมมเบรนที่เตรียมได้ การกระจายของอนุภาคนาโนในเมทริกซ์ของพอลิซัลโฟนค่อนข้างดี อย่างไรก็ตาม อนุภาคนาโนจะเกาะกลุ่มกันมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนที่ใช้เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมด้วย PEG แม้จะทำให้สมบัติความชอบน้ำดีขึ้น แต่ก็ทำให้สมบัติเชิงกลในเทอมของค่ามอดูลัสและค่า T_g ลดลง ขณะที่การเติมด้วย PVP สามารถเพิ่มสมบัติความชอบน้ำไปพร้อมกับเพิ่มความต้านทานต่ออุณหภูมิ (เมมเบรนฉีกขาดที่อุณหภูมิสูงกว่า Pure PSF) และค่า T_g สำหรับการเติมด้วยอนุภาคนาโนทั้ง SiO_2 , TiO_2 และ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ พบว่า นอกจากจะทำให้สัณฐานวิทยาโครงสร้างรูพรุนเปลี่ยนไปแล้ว ยังทำให้ความสามารถในการต้านทานอุณหภูมิและค่า T_g สูงขึ้นด้วย ซึ่งการเพิ่มขึ้นนี้อาจเป็นผลจากการที่อนุภาคนาโนที่เติมในระบบกระจายตัวค่อนข้างดีและสามารถเข้าได้กับเมทริกซ์ของพอลิซัลโฟน จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR ของเมมเบรนที่เติมด้วย PEG, PVP, $(\text{SiO}_2\text{-NH}_2)\text{+PEG}$ และ $(\text{SiO}_2\text{-NH}_2)\text{+PVP}$ สรุปได้ว่า การเติมด้วยสารเติมแต่งเหล่านี้ทำให้หมู่ฟังก์ชันของเมมเบรนคอมโพสิตที่ใช้พอลิซัลโฟนเป็นฐาน ทำให้หมู่ฟังก์ชันเปลี่ยนไปอย่างชัดเจนโดยเฉพาะหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว ส่งผลให้ความชอบน้ำของผิวเมมเบรนเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับผลการตรวจสอบความชอบน้ำด้วยการวัดมุมสัมผัสของน้ำ

โดยสรุป การเติมด้วยอนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนสามารถเปลี่ยนโครงสร้างรูพรุนของเมมเบรนพอลิซัลโฟนได้ และในการวิจัยนี้สามารถเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีรูพรุนระดับนาโนได้สำเร็จ โดยไม่สูญเสียสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์ฐาน นอกจากนี้ยังทำให้ความต้านทานต่ออุณหภูมิสูงขึ้นด้วย

5.3 ข้อเสนอแนะ

แม้การวิจัยจะสามารถเตรียมอนุภาคนาโนได้ทั้งแบบที่ใช้และไม่ใช้แม่แบบหรือแบบที่ใช้สารตั้งต้นจากเศษวัสดุชีวมวลและที่ใช้สารตั้งต้นเชิงพาณิชย์ แต่อนุภาคนาโนที่ได้ยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะค่อนข้างน้อย จำเป็นต้องมีการวิจัยอย่างต่อเนื่องโดยการปรับปรุงกระบวนการในการสังเคราะห์เพิ่มเติม ทั้งในส่วนของลำดับในการทำปฏิกิริยาของแต่ละส่วนประกอบ ชนิดของแม่แบบ อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นกับแม่แบบ รวมไปถึงการสังเคราะห์ที่มีการใช้แม่แบบร่วมและใช้สารยับยั้งปฏิกิริยาเพื่อควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาค ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแบบมีรูพรุนให้มีขนาดพื้นที่ผิว รูปร่าง ขนาดอนุภาค ปริมาตรรูพรุน ตามที่กำหนดนั้นผู้วิจัยจำเป็นต้องมีการเพิ่มพูนประสบการณ์และความชำนาญเพื่อให้ทุกขั้นตอนของการสังเคราะห์มีความแม่นยำ นอกจากนี้ ยังมีในส่วนของเครื่องมือและอุปกรณ์เสริมและเครื่องมือทดสอบคุณสมบัติ ซึ่งจะมีส่วนช่วยให้การพัฒนากิจการวิจัยด้านนี้มีความคล่องตัวและรวดเร็ว เช่น การมีเครื่องทดสอบ SEM TEM ชุดตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำ ชุดทดสอบการดูดซับก๊าซ และ DMTA โดยเฉพาะสถานะที่นักวิจัยยังไม่มีทุนวิจัยมากพอ เครื่องมือและอุปกรณ์เหล่านี้จะมีส่วนช่วยให้ นักวิจัยสามารถผลิตงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์และพัฒนาอนุภาคนาโนและพอลิเมอร์ได้เร็วและมีคุณภาพ

บรรณานุกรม

- Thanh N.T.K, Maclean N. and Mahiddine S. 2014. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*. 114. 7610-7630.
- Siddiqui H. 2019. Modification of physical and chemical properties of titanium dioxide (TiO₂) by ion implantation for dye sensitized solar cells. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.83566>. Open access book chapter.
- Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., De Coss R. and Oskam G. 2008. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*. 19. 145605(10 pp).
- Yan X. and Chen X. 2015. Titanium dioxide nanomaterials. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2335.
- Ahmad J., Deshmukh K. and Hägg M.B. 2013. Influence of TiO₂ on the chemical, mechanical, and gas separation properties of polyvinyl alcohol-titanium dioxide (PVA-TiO₂) nanocomposite membranes. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 18. 287-296.
- Madaeni S.S., Moahamadi Sarab Badieh M., Vatanpour V. and Ghaemi N. 2012. Effect of titanium dioxide nanoparticles on polydimethylsiloxane/polyethersulfone composite membranes for gas separation. *Polymer Engineering and Science*. 52(12). 2664-2674. DOI: 10.1002/pen.
- Rao C.N.R., Müller A. and Cheetham A.K. 2007. *Nanomaterials Chemistry: recent developments and new directions*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, Germany. P139.
- Qian C. 2018. Facile synthesis of hollow porous silica micro- and nanospheres and their application. Doctoral dissertations. Aalto University Publication Series, 179.
- Vivero-Escoto J.L., Slowing I.I. and Lin V.S.Y. 2010. Tuning the cellular uptake and cytotoxicity properties of oligonucleotide intercalator-functionalized mesoporous silica nanoparticles with human cervical cancer cells HeLa. *Biomaterials*. 31. 1325-1333.
- Rouet P.E., Chomette C. Adumeau L., Duguet E. and Ravaine S. 2018. Colloidal chemistry with patchy silica nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 9. 2989-2998.
- Das S., Samanta A. and Jana S. 2019. Light-driven synthesis of uniform dandelion-like mesoporous silica nanoflowers with tunable surface area for carbon dioxide uptake. *Chemical Engineering Journal*. 374. 1118-1126.

- Wang W., Wang P., Tang X., Elzatahry A.A., Wang S., Al-Dahyan D., Zhao M. and Yao C. 2017. Facile synthesis of uniform virus-like mesoporous silica nanoparticles for enhanced cellular internalization. *ACS Central Science*. 3(8). 839-846.
- Liu Z., Ru J., Sun S., Teng Z., Dong H., Song P. and Guo H. 2019. Uniform dendrimer-like mesoporous silica nanoparticles as nano-adjuvant for foot-and-mouth disease virus-like particles vaccine. *Journal of Materials Chemistry B*. DOI: 10.1039/c8tb03315c.
- Yuenyao C., Tirawanichakul Y. and Chittrakarn T. 2015. Asymmetric polysulfone gas separation membranes treated by low pressure DC glow discharge plasmas. *Journal of Applied Polymer Science*. 132(24). 42116.
- Nandiyanto A.B.D., Kim S.G., Iskandar F. and Okuyama K. 2009. Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 120(3). 447-453.
- Egger, S. M., Hurley, K. R., Datt, A., Swindlehurst, G., & Haynes, C. L. (2015). Ultraporous mesostructured silica nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 27(9), 3193-3196. DOI: 10.1021/cm504448u
- Bao, Y. *et al.* (2017). Micelle-template synthesis of hollow silica spheres for improving water vapor permeability of waterborne polyurethane membrane. *Sci. Rep.* 7, 46638; doi: 10.1038/srep46638 (2017).
- Hincapie-Rojas DF., Pineda-Gomez P., and Rosales-Rivera A. (2018). Synthesis and characterization of submicron silica particles from rice husk. *Green Materials*. 6(1), 15-22. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00019>.
- Zhu W., Wang J., Wu D., Li X., Luo Y., Han C., Ma W., and He S. (2017). Investigating the heavy metal adsorption of mesoporous silica materials prepared by microwave synthesis. *Nanoscale Research Letters*. 12:323. DOI: 10.1186/s11671-017-2070-4.
- Fu J., Wang S., He C., Lu Z., Huang J., and Chen Z. (2016). Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. *Carbohydrate Polymers*. 147, 89-96.
- Lee J. H., Kwon J. H., Lee J. W., Lee H. S., Chang J. H., and Sang B. I. (2017). Preparation of high purity silica originated from rice husks by chemically removing metallic impurities. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 50, 79-85.

- Le V. H., Thuc C. N. H., and Thuc H. H. (2013). Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. *Nanoscale Research Letters*. 8:58. DOI: 10.1186/1556-276X-8-58.
- Muniandy S. S., Kaus N. H. M., Jiang Z. T., Altarawneh M., and Lee H. L. (2017). Green synthesis of mesoporous anatase TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities. *RSC Advances*. 7, 48083-48094.
- Katiyar S., Mondal K., and Sharma A. (2016). One-step sol-gel synthesis of hierarchically porous, flow-through carbon/silica monoliths. *RSC Advances*. DOI: 10.1039/c5ra26503G.
- Yuan S., Chen S., Zhu X., Xiong P., Yang Y., Hu Z., and Xiong J. (2018). Obtaining ultra-high surface area TiO₂ nanorods via hydrothermally transformation of elongated titanate nanotubes. *Journal of Nano Research*. 51. 13-23
- Konishi J., Fujita K., Nakanishi K., and Hirao K. (2006). Monolithic TiO₂ with controlled multiscale porosity via a template-free sol-gel process accompanied by phase separation. *Chemistry of Materials*. 18, 6069-6074
- Zhang H., Ou J., Yao Y., Wang H., Liu Z., Wei Y., and Ye M. (2017). Facile preparation of titanium (IV)-immobilized hierarchically porous hybrid monoliths. *Analytical Chemistry*. 89, 4655-2662.
- Chen Y., Deng Y., Pu Y., Tang B., Su Y., and Tang J. (2016). One pot preparation of silver nanoparticles decorated TiO₂ mesoporous microspheres with enhanced antibacterial activity. *Materials Science and Engineering C*. 65, 27-32.
- Xu F., Tang Z., Huang S., Chen L., Liang Y., Mai W., Zhong H., Fu R., and Wu D. (2015). Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage. *Nature Communications*. 6:7221. DOI: 10.1038/ncomms8221.
- Yao Y., Zeng S., Huang L., Wu H., Peng B., Zhang Q., Li X., Yu L., Liu S., Tu W., Lan T., Zeng X., and Zou J. (2017). Facile synthesis of ultrahigh surface-area hollow carbon nanospheres and their application in lithium-sulfur batteries. *Chemistry-A European Journal*. DOI: 10.1002/chem.201705211.
- Gholami M., Mohammadi T., Mosleh S., and Hemmati M., (2017). CO₂/CH₄ separation using mixed matrix membrane-based polyurethane incorporated with ZIF-8 nanoparticles. *Chem. Pap.* DOI: 10.1007/s11696-017-0177-9.

- Norman C. Su, Hilda G. Buss, Bryan D. McCloskey, and Jeffrey J. Urban. (2015). Enhancing separation and mechanical performance of hybrid membranes through nanoparticle surface modification. *ACS Macro Letters*. 4, 1239-1243. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00681.
- Jian M., Liu Bao., Liu R., Qu J., Wang H., and Zhang X. (2015). Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature. *RSC Advances*. 5, 48433-48441.
- Nordin N. A. H. Md., Racha S. M., Matsuura N., Misdan N., Sani N. A. A., Ismail A. F., and Mustafa A. (2015). Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation: synthesis and preparation. *RSC Advances*. 5, 43110-43120.
- Nordin N. A. H. Md., Ismail A. F., Mustafa A., Racha S. M., and Matsuura T. (2014). The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO₂/CH₄ separation using asymmetric mixed matrix membrane. *RSC Advances*. DOI:10.1039/C4RA08460H.
- Nordin N. A. H. Md., Ismail A. F., Mustafa A., Murali R. S., and Matsuura T. (2015). Utilizing low ZIF-8 loading for an asymmetric PSF/ZIF-8 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *RSC Advances*. 5, 30206-30215.
- Butova V. V., Budnyk A. P., Bulanova E. A., Lamberti C., and Soldatov A. V. (2017). Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA. *Solid State Sciences*. S1293-2558 (16) 31002-0. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002.
- Simons K., Nijmeijer K., Mengers H., Brilman W., and Wessling M. (2010). Highly selective amino acid salt solutions as absorption liquid for CO₂ capture in gas-liquid membrane contactors. *Chemistry and Sustainability Energy and Materials*, Special Issue: Carbon Capture and Sequestration. 3(8), 939-947.
- Yuenyao C., Tirawanichakul Y., and Chittrakarn T. (2015). Asymmetric polysulfone gas separation membranes treated by low pressure DC glow discharge plasmas. *Journal of Applied Polymer Science*. 132(24). DOI: 10.1002/app.42116.
- Roy S. and Singha N. R. (2017). Review, polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: Strategies, challenges and future prospects. *Membranes*. 7(53). DOI: 10.3390/membranes7030053.
- Gao Y., Qiao Z., Zhao S., Wang Z., and Wang J. (2018). In situ synthesis of polymer grafted ZIFs and application in mixed matrix membrane for CO₂ separation. *Journal of Materials Chemistry A*. DOI: 10.1039/C7TA10322K.

- Nandiyanto A. B. D., Kim S.G., Iskandar F., Okuyama K.. (2009). Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 120. 447-453.
- Chen Q., Wang H. and Sun L. 2017. Preparation and characterization of silica aerogel microspheres. *Materials*. 10. 435. DOI:10.3390/ma10040435.
- Hamdan S., Hashim D.M.A. and Yusop M. 2004. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of thermoplastic natural rubber (TPNR) barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) composites. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*. 21(1). 69-79.
- Ruangdit S., Chittrakarn T., Anuchit S., Tirawanichakul Y. and Yuenyao C. 2017. Surface modification of PSF/TiO₂ membranes using silane coupling agents and DC plasma technique. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 21(2). 372-380.
- นันทพร คงคะจันทร์, รวมพร ทองเรือง, ณัฐรุจา สายสิน และ ศุภรัตน์ แก้วเงิน. 2556. การหาลักษณะเฉพาะของซิลิกาบริสุทธิ์จากแกลบที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติด้วยกรด (Characterization of high purity silica from rice husk by acid treatment). *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์)*. 21(2). 159-166.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ข้อมูลผลการวัดมุมสัมผัสของน้ำของเมมเบรน

ตารางที่ ก-1 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน Pure PSF

Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	89.39	0	3.26	9.25
2	85.94	0	1.18	9.82
3	89.36	0	2.28	9.84
4	86.36	0	2.01	9.74
5	85.69	0	2.12	9.80
	87.35			

ตารางที่ ก-2 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PEG(1.0 wt%)

Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	81.84	0	2.89	9.05
2	78.47	0	0.77	9.93
3	78.82	0	0.56	8.69
4	78.51	0	0.96	9.18
5	79.27	0	0.62	9.01
	79.38			

ตารางที่ ก-3 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PEG(2.5 wt%)

Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	72.13	0	1.33	9.34
2	75.28	0	3.64	9.70
3	73.70	0	1.49	8.49
4	77.93	0	0.62	7.79
5	71.64	0	0.47	8.13
	74.14			

ตารางที่ ก-4 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PEG(5.0 wt%)

Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	69.70	0	0.59	8.99
2	69.16	0	0.60	9.24
3	72.73	0	0.83	9.52
4	71.55	0	0.81	9.92
5	72.27	0	0.70	9.05
	71.08			

ตารางที่ ก-5 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PVP(1.0 wt%)

Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	79.04	0	0.84	9.61
2	79.25	0	1.17	9.31
3	76.13	0	1.12	9.57
4	81.52	0	1.24	8.93
5	82.38	0	1.21	9.16
	79.66			

ตารางที่ ก-6 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PVP(2.5 wt%)

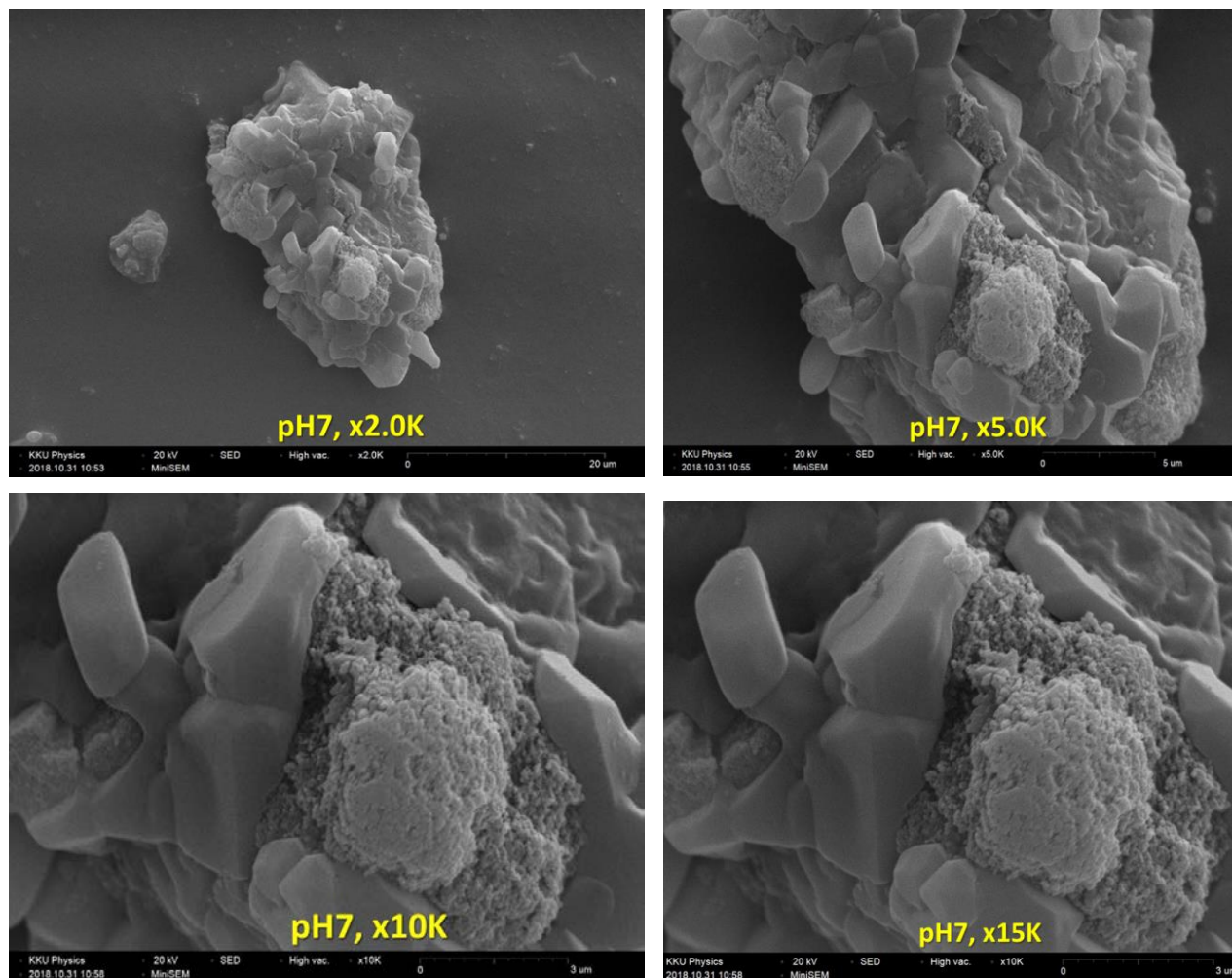
Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	72.87	0	1.97	9.80
2	79.03	0	1.49	9.72
3	80.71	0	1.25	9.29
4	76.12	0	0.70	9.24
	77.18			

ตารางที่ ก-7 ผลการตรวจวัดมุมสัมผัสของน้ำบริสุทธิ์ของเมมเบรน PSF/SiO₂-NH₂/PVP(5.0 wt%)

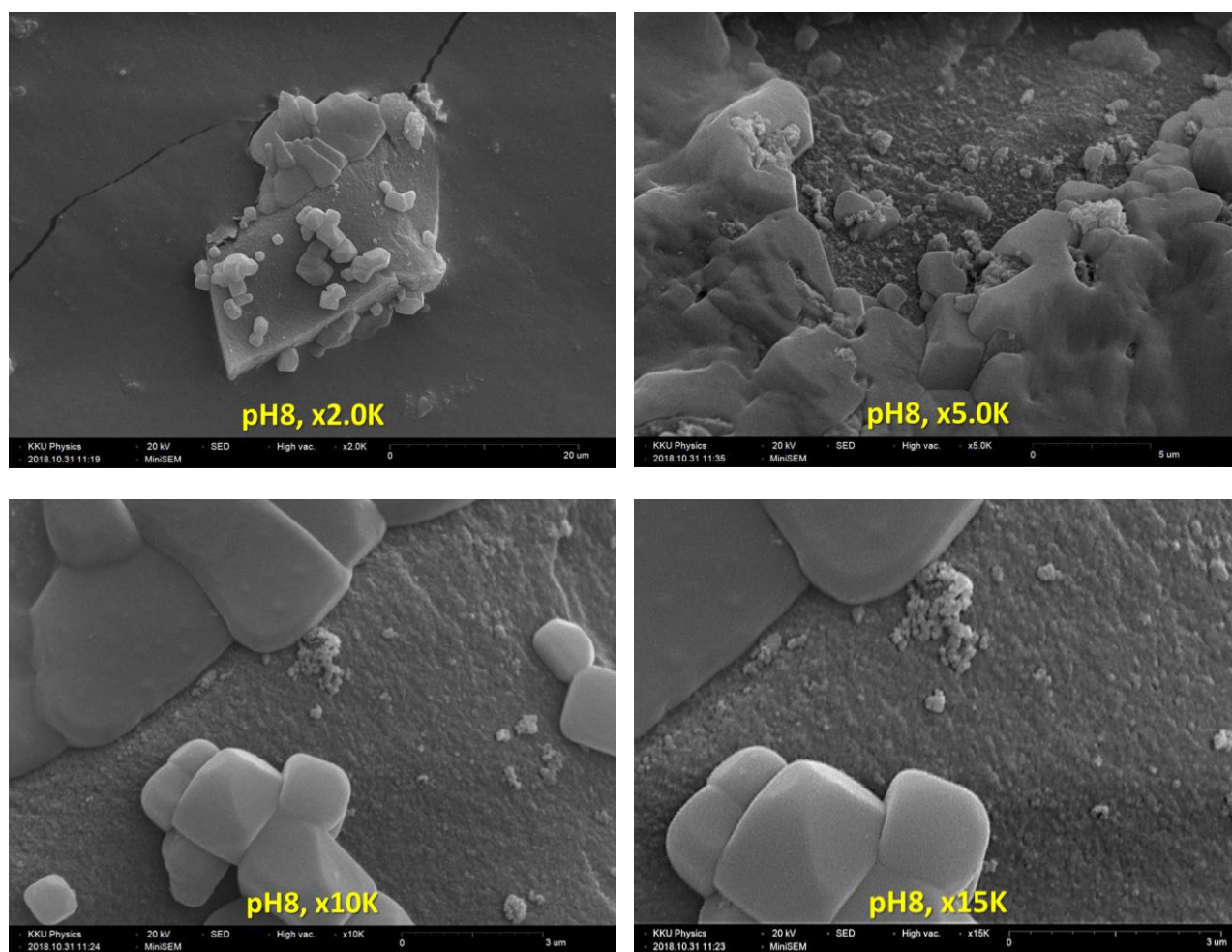
Run-No	CA(M)[°]	IFT[mN/m]	Err[μm]	Vol[μL]
1	78.37	0	1.82	9.20
2	77.93	0	1.42	9.71
3	76.90	0	1.41	9.15
4	71.19	0	1.14	9.64
5	77.72	0	1.98	9.27
	76.42			

ภาคผนวก ข

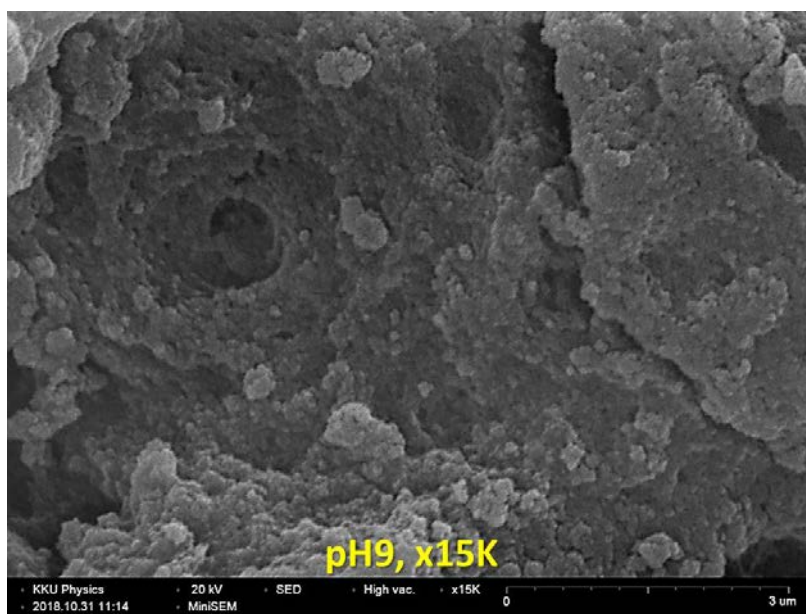
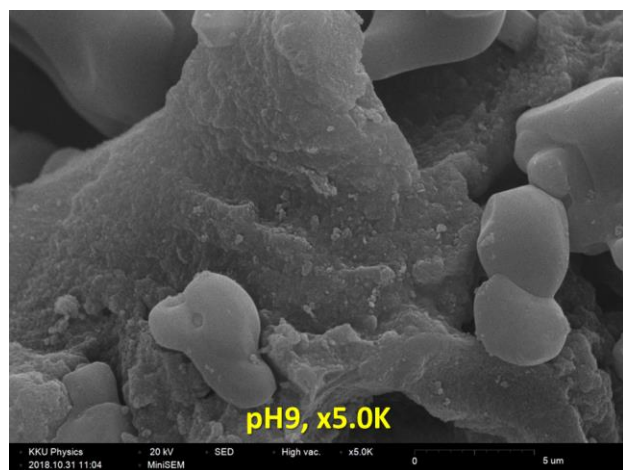
ข้อมูลภาพถ่าย SEM นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้เศษวัสดุฟางข้าวเป็นสารตั้งต้น



รูปที่ ข-1 ภาพ SEM กำลังขยาย 2.0-15.0K แสดงนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากฟางข้าวที่ pH เท่ากับ 7



รูปที่ ข-2 ภาพ SEM กำลังขยาย 2.0-15.0K แสดงนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากฟางข้าวที่ pH เท่ากับ 8



รูปที่ ข-3 ภาพ SEM กำลังขยาย 2.0-15.0K แสดงนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากฟางข้าวที่ pH เท่ากับ 9

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-นามสกุล นายฉลาด ยืนยาว

การศึกษา

ปริญญา	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จ
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	2541
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550
ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2558

ทุนการศึกษาที่ได้รับ

ทุนผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาเอก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ปี 2552 - 2553

ทุนเฟลโลวชิพระดับปริญญาเอก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ปี 2553 - 2557

ที่ทำงาน

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์

83 หมู่ 11 ถ.สระบุรี-หล่มสัก ต.สะเตียง อ.เมือง จ.เพชรบูรณ์ 67000