

การศึกษานาโนซิลิกาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรสู่วัสดุเชิงพาณิชย์ Study of Nanosilica from Agricultural Waste to Commercial Materials

ภัทรนันท์ ทวดอาจ*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์ อ.เมือง จ.บุรีรัมย์ 31000

*E-mail : phattaranan.ta@bru.ac.th

บทคัดย่อ

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา “นาโนเทคโนโลยี” เข้ามามีบทบาทในชีวิตปัจจุบัน เนื่องด้วยคุณสมบัติเฉพาะที่โดดเด่น มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา บทความนี้กล่าวถึงการเตรียมนาโนซิลิกาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตร ประกอบด้วย แกลบข้าว แกลบข้าว แกลบฟางข้าว และแกลบขาน้อย โดยใช้วิธีที่ต่างกััน ได้แก่ โอลเจล วิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส ไฮโดรเทอร์มอล การตกตะกอน การเผาไหม้กระตุ้นด้วยสารเคมี การศึกษาคุณลักษณะเฉพาะนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคต่างๆ รวมถึงการประยุกต์ใช้นาโนซิลิกามุ่งเน้นการเป็นวัสดุที่เพิ่มมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ ซึ่งได้แก่ วัสดุบูรณะฟันนาโนไฮบริดคอมโพสิต และนาโนคอมโพสิตพอลิเมอร์

คำสำคัญ: นาโนซิลิกา การสังเคราะห์ คุณลักษณะเฉพาะ การประยุกต์ใช้ ของเหลือทิ้งทางการเกษตร

Abstract

During the many last years ago “Nanotechnology” has played the role in a current life; because of, their outstanding characterizations which are specific surface area and reactivity of reaction. This review discussed about the preparation of nanosilica from various waste products (rice husk, rice husk ash, straw rice ash and sugarcane bagasse ash) by using different methods including sol-gel, flame spray pyrolysis, hydrothermal, precipitation method, and combustion assisted by the chemicals. The characterization of nanosilica is determined by various techniques. In addition, the application of nanosilica is focusing on materials that add economic value, which include that nanohybrid dental composite and nanocomposite polymer.

Keywords : Nanosilica; Synthesis; Characterization; Application; Agricultural waste

1. บทนำ

จากความก้าวหน้าของเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสร้าง การสังเคราะห์วัสดุระดับนาโนเมตร ส่งผลให้มีการนำนาโนซิลิกามาพัฒนาวิธีและถูกใช้เป็นส่วนผสมทำให้สมบัติต่างๆ ของวัสดุดีขึ้น เพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อการสร้างและผลิตภัณฑ์ที่มีประสิทธิภาพทดแทนวัสดุดั้งเดิม และมีบทบาทสำคัญในการประยุกต์ใช้งานหลากหลายด้าน โดยนำไปรวมกับวัสดุอื่นเพื่อให้มีคุณสมบัติดีขึ้น เช่น นาโนคอมโพสิต [1] ชีวะการแพทย์ [2] ตัวเคลือบ [3] เป็นต้น โดยส่วนใหญ่ นาโนซิลิกาเชิงพาณิชย์เตรียมได้จากซิลิกาฟุ้ง [4]

ซิลิกาฟุ้งเป็นผลพลอยได้ของโรงงานผลิตโลหะซิลิกอน และโลหะผสมซิลิกอน เป็นขบวนการปฏิกิริยารีดักชันจากหินอัคนี หินตะกอน และหินทรายที่บริสุทธิ์ไปเป็นซิลิกอนโดยวิธีการให้ความร้อนด้วยการอาร์ก (Electric arc) ที่อุณหภูมิสูงถึง 2,000 องศาเซลเซียสทำให้เกิดไอ (Fume) ของซิลิกา ซึ่งต่อมาจะออกซิไดซ์ (Oxidize) และกลั่นตัว (Condense) ที่อุณหภูมิต่ำได้เป็นอนุภาคขนาดเล็กมากๆ ของซิลิกาที่ไม่เป็นผลึก (Glassy phase) และถูกดักจับเพื่อบรรจุใส่ถุงไว้ โดยทั่วไปซิลิกาฟุ้งจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ

0.1 มิลลิเมตร และมีพื้นที่ผิวประมาณ 20 ถึง 25 ม²/ก. [5] นักวิจัยจึงพยายามทำการศึกษาและคิดค้นวิธีการเตรียมนาโนซิลิกาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรจากหลากหลายวิธีการ แสดงดัง Table 1 พบว่าเมื่อศึกษาเปรียบเทียบนาโนซิลิกาที่เตรียมจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรและนาโนซิลิกาเชิงพาณิชย์ พบว่า นาโนซิลิกาที่เตรียมจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรมีอุณหภูมิ สารเคมี การสิ้นเปลืองพลังงาน อุณหภูมิในการสกัดต่ำกว่า และพบว่าต้นทุนการผลิตราคาถูกกว่านาโนซิลิกาเชิงพาณิชย์ แสดงดัง Table 2 นำมาสู่การเพิ่มมูลค่านาโนซิลิกาและลดต้นทุนการผลิตในขณะเดียวกันปัจจุบันก็พยายามขยายตลาดเชิงพาณิชย์

ในบทความนี้นำเสนอและศึกษาการเตรียมนาโนซิลิกาจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ด้วยวิธีต่างๆ รวมทั้งข้อดีและข้อเสียของแต่ละวิธี คุณลักษณะเฉพาะนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ รวมไปถึงรวบรวมการประยุกต์ใช้นาโนซิลิกาเพิ่มปรับปรุงสมบัติของวัสดุอื่นให้เป็นวัสดุฉลาด และเพิ่มมูลค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ต่อไป เชื่อมโยงกับแนวโน้มความเป็นไปได้ในการนำนาโนซิลิกาที่เตรียมได้มาใช้ทดแทนนาโนซิลิกาเชิงพาณิชย์

Table 1 ราคากระบวนการผลิตนาโนซิลิกาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตรเปรียบเทียบกับนาโนซิลิกาเชิงพาณิชย์ (ค่าเงิน ณ วันที่ 6 เมษายน 2560) [6]

เปรียบเทียบแต่ละหน่วย	วิธีจากของเหลือทิ้งทางการเกษตร	ราคา	วิธีเชิงพาณิชย์	ราคา
วัตถุดิบเริ่มต้น	แฉ่ำกลบข้าว	-	โซเดียมเมต้าซิลิเกต เทตระเอทิลซิลิเกต	8,250.32 / กก. 2,137.33 / ลิตร
อุณหภูมิ (°C) (การเผาไอน้ำ)	600	-	1,300-2,000	-
สารเคมี	โซเดียมไฮดรอกไซด์, 1 N ไฮโดรคลอริก และซัลฟูริก	257.08 / กก. 252.9 / ลิตร	ก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์	3,965.27 / กิโลวัตต์
การสิ้นเปลืองพลังงาน	1.5 กิโลวัตต์ / ชม.	2.43 กิโลวัตต์	11-13 เมกะวัตต์ / ชม.	30.84 / กิโลวัตต์
อุณหภูมิในการสกัด (°C)	80-100	-	120	-

Table 2 ราคาต้นทุนการผลิตนาโนซิลิกาจากแฉ่ำกลบข้าวต่อกิโลกรัม [6], [7]

วัตถุดิบที่ใช้	ราคาต่อกิโลกรัม (บาท)
แฉ่ำกลบข้าว	4 / กก.
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (AR grade)	257.08 / กก.
กรดซัลฟูริก	252.9 / ลิตร
ค่าใช้จ่ายการใช้พลังงาน	7.28
ราคานาโนซิลิกาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตร	3,092.42
ราคานาโนซิลิกาท้องตลาด (Commercial grade)	5,368.64

Table 1 และ 2 ดัดแปลงจาก Suman M. and et al. 2017 และ URL; <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/411>.

2. การเตรียมนานอซิลิกาจากวิธีต่างๆ

การเตรียมนานอซิลิกาจากแกลบข้าว เป็นการเตรียมอนุภาคอยู่ในระดับต่ำกว่าหรือเท่ากับ 100 นาโนเมตร ด้วยกระบวนการทางเคมี ซึ่งในแต่ละวิธี

จะให้ขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่มีผลต่อขนาด ในบทความนี้ศึกษาการเตรียมนานอซิลิกาด้วยวิธีโซลเจล วิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส ไฮโดรเทอร์มอล และการตกตะกอน แสดงได้ดัง Figure 1

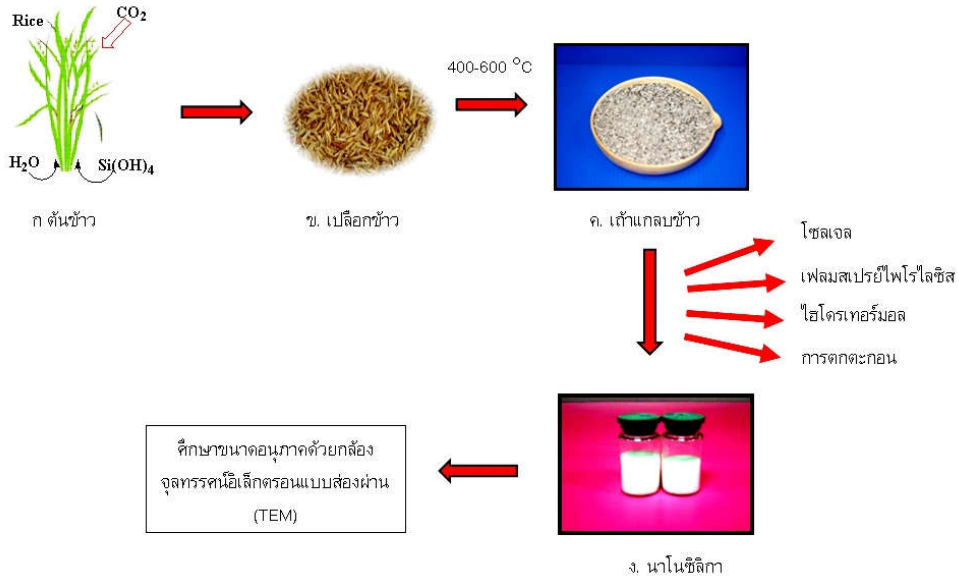


Figure 1 แสดงการเตรียมนานอซิลิกาจากแกลบข้าวด้วยวิธีต่างๆ [8], [9], [10]

2.1 โซลเจล (Sol-gel) [11]

กระบวนการสังเคราะห์จากสารละลายไฮเดียมซิลิเกต และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส อยู่ในรูปสารประกอบเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ แสดงดัง Figure 2

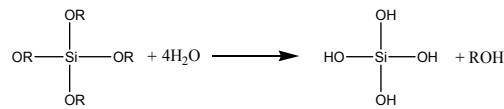


Figure 2 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

และเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Water condensation reaction) ดัง Figure 3

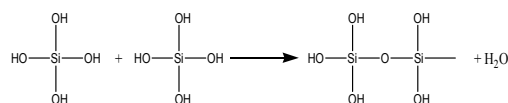


Figure 3 การเกิดปฏิกิริยาควบแน่น

สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงข่ายซิลิกา อยู่ในสภาวะที่เรียกว่า เจล (Gel) จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน แสดงดัง Figure 4

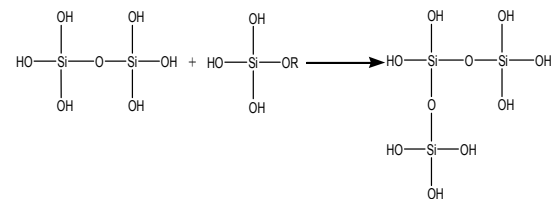


Figure 4 โครงข่ายเจล

หลังจากนั้นเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้ง จะได้เป็นผงซิลิกาแสดงดัง Figure 5ก

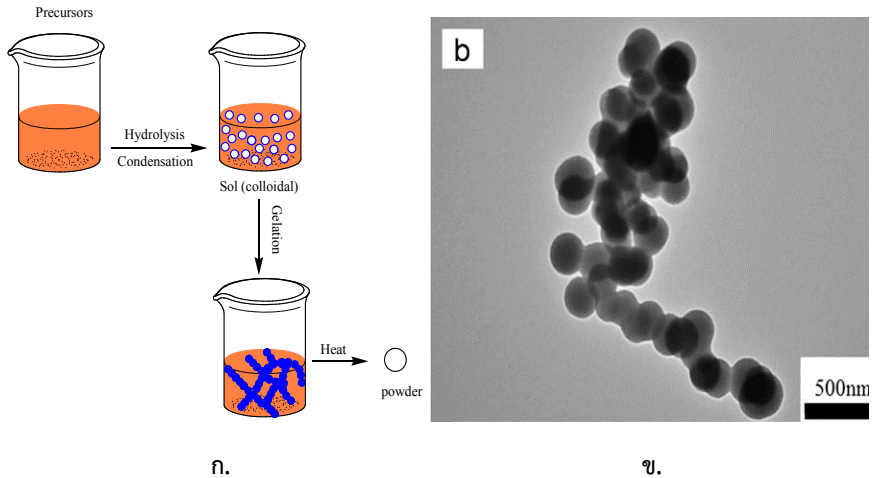


Figure 5 ก. วิธีโซลเจล (Sol-gel) ข. ภาพถ่ายนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ [11], [12]

เมื่อตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยวิธีข้างต้นไปตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะด้วยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงได้ดัง Figure 5 ข พบผลของขนาดอนุภาค รูปร่างของซิลิกา สัณฐานวิทยาที่สังเกตได้จากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) พบว่าซิลิกามีลักษณะรูปทรงกลมเดี่ยว และเกาะกลุ่มกันเล็กน้อย มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 24 นาโนเมตร

2.2 วิธีเฟลมสเปร์รี่ไพโรลิซิส (Flame spray pyrolysis) [13]

กระบวนการใช้เปลวไฟเป็นแหล่งให้ความร้อน พ่นสารละลายผสมระหว่างซิลิกาและเททระเอทิล-ออร์โทซิลิเกต (TEOS) อยู่ในรูปแอโรซอลเกิดเป็นละอองฝอยเข้าไปในรีแอกเตอร์ที่ภายในผนังมีความร้อนสูงถึง 1,610 องศาเซลเซียส ส่งผลทำให้ตัวอย่างดังกล่าวเกิดการระเหย และเกิดการเผาไหม้ของละอองฝอย (Droplets) เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่อยู่ภายใน จนทำให้แห้ง อนุภาคเกิดการตกตะกอนที่อุณหภูมิสูง และยังมีแก๊สไฮโดรเจนในเปลวไฟ ออกซิ-ไฮโดรเจน ทำให้ละอองฝอย (Droplets) ระเหยอย่างรวดเร็ว ได้อนุภาคขนาดเล็ก แสดงดัง Figure 6 ก

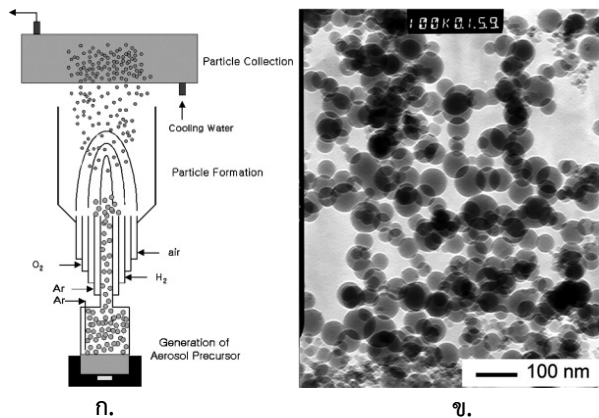


Figure 6 ก. ไดอะแกรมการทำงานของวิธีเฟลมสเปร์รี่ไพโรลิซิส ข. ภาพถ่ายนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ด้วย TEM [14]

ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซิลิกาที่ได้จากวิธีเฟลมสเปร์ย์ไพโรลิซิส จากการส่องผ่านด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) อยู่ในช่วง 12-45 นาโนเมตร มีลักษณะการกระจายตัวในช่วงแคบและสม่ำเสมอของอนุภาค มีรูปร่างทรงกลมแน่นอน แสดงได้ดังรูป 6ข

2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

นำแกลบข้าวและสารละลายกรดไนตริก ใส่ในคลุชเบิลและนำเข้ารีแอกเตอร์ ให้อุณหภูมิในช่วง 140-160 องศาเซลเซียส ระยะเวลาที่แตกต่างกัน 1-6 นาที [15] โดยกรดไนตริกทำหน้าที่ย่อยสลายพวกสารอินทรีย์ (Organic matter) ผลของขนาดอนุภาคขึ้นอยู่กับ

ชนิดของกรด ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียม-ซิลิเกต อุณหภูมิในการบ่ม ระยะเวลาในการบ่ม และค่าพีเอชในการเกิดเจล (Gelation) [16] กระบวนการเริ่มจากแกลบข้าวทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกตผ่านเข้าไปในรีแอกเตอร์ ร่วมกับการตกตะกอนโดยอาศัยอุณหภูมิสูงและความดันในการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะจำเพาะและเฉพาะเจาะจง ส่งผลให้รักษาเฟสของสารละลายเกิดการเคลื่อนย้ายมวลเพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส รวมทั้งผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระ สำหรับเกิดเฟสที่เสถียร ซึ่งไม่สามารถทำให้เสถียรได้ด้วยความดันปกติ แสดงดัง Figure 7ก

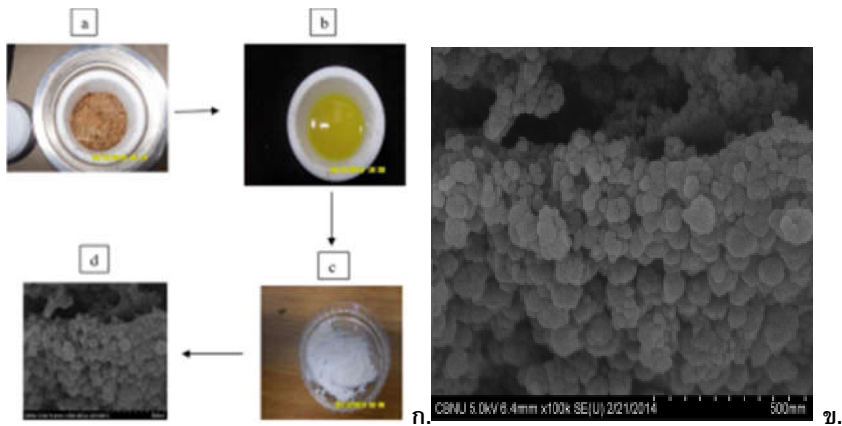


Figure 7 ก. แสดงการเตรียมนาโนซิลิกาจากแกลบข้าวจากการทดลองของ Gehan และคณะ ข. ภาพถ่ายนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ [15]

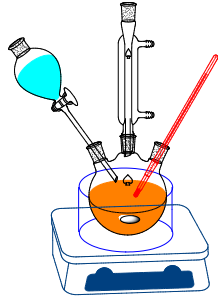
จาก Figure 7ข คือผลขนาดอนุภาค รูปร่างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) พบว่าไม่มีรูปร่างทางเรขาคณิต ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง พบว่าเป็นอสัณฐาน และขนาดอนุภาคเฉลี่ยแตกต่างกัน ตั้งแต่ 10-50 นาโนเมตร

2.4 วิธีการตกตะกอน (Precipitation) [17]

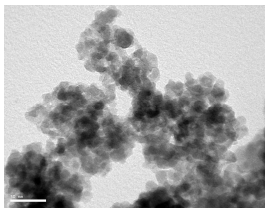
เทคนิคการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลายซึ่งกระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนจะ

ประกอบไปด้วยการเกิดนิวเคลียสและการเติบโต โดยทั่วไปแล้วในระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตช้า จึงจะทำให้อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก นอกจากนั้นตัวแปรสำคัญที่ทำให้สารบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ คือ ความเข้มข้นของเบส พีเอช และอัตราการผสมสารละลาย และอุณหภูมิ เป็นต้น เป็นกระบวนการทำให้การเกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) จะเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสและการเติบโตขึ้น ในระบบอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงจะให้ได้ตะกอนที่มีขนาดอนุภาคเล็กหรืออาจจะทำให้มีการตกตะกอนของไอออนทั้งหมด

อย่างรวดเร็ว ซึ่งก็จะทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสาร แลกเปลี่ยนเข้ามาในเนื้อของตะกอนได้ ดังนั้นการ ตกตะกอนจึงควรเติมสารที่ทำปฏิกิริยาลงไปอย่างช้าๆ และคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอ เพื่อช่วยให้ระบบ ตกตะกอนอย่างช้าๆ และเป็นไปอย่างทั่วถึง แสดงดัง Figure 8ก



ก.



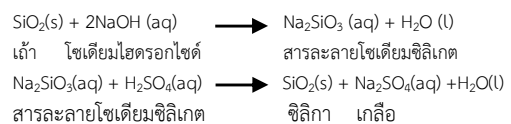
ข.

Figure 8 ก. การเตรียมนาโนซิลิกาจากเถ้าขานอ้อย ด้วยวิธีการตกตะกอน **ข.** ภาพถ่ายนาโนซิลิกาที่เตรียม ได้ด้วย TEM (รูปโดยภัทรนันท์ ทวดอาจ)

จาก Figure 8ข อนุภาคของซิลิกาจากเถ้า ขานอ้อยที่ได้รับจากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ แบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ไม่มีรูปทรงทางเรขาคณิตแน่นอน และเกาะกลุ่ม กัน (Agglomerate) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50-70 นาโนเมตร

การเตรียมนาโนซิลิกาทั้งสี่วิธีที่แตกต่างกันพบว่า ขนาดอนุภาคที่ได้รับจากแต่ละวิธีแตกต่างกัน โดยวิธี โซิลเจล และวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส มีขนาดอนุภาค เดียวสม่ำเสมอ แต่ข้อเสีย ราคาต้นทุนการผลิตเพิ่มขึ้น

จากสารเคมีที่เป็นสารตั้งต้นในการก่อเกิดเจล รวมไปถึง เครื่องมือที่มีราคาแพงสำหรับเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ในขณะที่วิธีไฮโดรเทอร์มอล ขนาดอนุภาคที่ได้รับมี ขนาดเล็กสม่ำเสมอ แต่ข้อเสียต้องใช้ความระมัดระวัง ในการใช้ความดัน เพื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นประกอบกับ เครื่องมือที่มีราคาแพง ส่วนในวิธีเผากระตุ้น เริ่มจาก ตัวอย่างที่เป็นแกลบข้าว ฟางข้าว เฝ้าที่อุณหภูมิ 500- 1,000 องศาเซลเซียส ร่วมกับการกระตุ้นด้วยสารเคมี อนุภาคที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ข้อเสีย ขนาดอนุภาค เฉลี่ยอยู่ในช่วง 100 นาโนเมตร และมีราคาเพิ่มขึ้นจาก การใช้อุณหภูมิสูงในการเผาไหม้ ส่งผลต่อการสิ้นเปลือง พลังงาน และสุดท้ายวิธีการตกตะกอน เป็นวิธีที่มีราคา ไม่แพง เริ่มจากตัวอย่างที่เป็นเถ้าที่เหลือจากโรงงาน ไฟฟ้าชีวมวลต่างๆ ที่ใช้แกลบข้าว ฟางข้าว ชังข้าวโพด ปาล์ม ที่พบมากในประเทศไทย เป็นเชื้อเพลิงหม้อต้ม ไอน้ำ และเถ้าขานอ้อยที่เหลือจากโรงงานน้ำตาล ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยาละลายซิลิกาใน เถ้าให้อยู่ในรูปสารละลายโซเดียมซิลิเกต โดยการให้ ความร้อนโดยกระบวนการรีฟลักซ์และเติมกรดเพื่อ ตกตะกอนให้อยู่ในรูปซิลิกา และต้องล้างเกลือที่เกิดขึ้น จากกระบวนการเตรียม แสดงดังสมการข้างล่าง



จากนั้นนำซิลิกาที่ได้มาละลายด้วยโซเดียม ไฮดรอกไซด์อีกครั้ง โดยการรีฟลักซ์ และตกตะกอน อย่างช้าๆ ด้วยกรดเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่เล็ก แต่มี ข้อเสียของวิธีนี้ คืออนุภาคที่ได้ไม่สม่ำเสมอ มีลักษณะ เกาะกลุ่มกัน(Agglomerate) ผลของอนุภาคแต่ละวิธี แสดงดัง Table 3 เพราะฉะนั้นจะเห็นได้ว่า การเลือก วิธีที่ใช้ในการเตรียมนาโนซิลิกานั้นขึ้นอยู่กับ การนำไปใช้ประโยชน์ เพื่อความคุ้มค่าเหมาะสมกับ การประยุกต์ใช้งานแตกต่างกัน ซึ่งรวบรวมไว้ในหัวข้อ การประยุกต์ใช้

Table 3 แสดงข้อมูลของนาโนซิลิกาที่เตรียมได้ด้วยวิธีต่างๆ และคุณลักษณะเฉพาะ

ตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์ซิลิกา	วิธีเตรียม	สภาวะ	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g.)	โครงสร้างผลึก (XRD)	อ้างอิง
เปลือกข้าว	***	Sol-gel	- 10 % NaOH - pH = 8 - ผสม 45 นาที - เจลปั่นเหวี่ยง 4000 รอบ/นาที, 5 นาที - การเผาเพื่อไล่น้ำ 500 °C	261	10.8	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[12]
เปลือกข้าว	***		3 M H ₃ PO ₄ pH 7 อัตราส่วนโซเดียมซิลิเกต:น้ำ:เอทานอล = 1:1:0.25	147.49	364	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[18]
เปลือกข้าว	95.85-99.62	Pyrolysis ร่วมกับ	300 °C ภายใต้สภาวะ CO ₂ 2-3 ชั่วโมง	20	204.3-352.6	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[19]
เปลือกข้าว	99.7	calcination	27-727 °C อัตรา-251 °C /นาที	60	235	อสังฐาน 2θ ≈ 22.5°	[20]
เปลือกข้าว	99.92	Pyrolysis	610 °C	8-10	***	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[21]
เปลือกข้าว	***	Hydrothermal	150 °C, 4 ชม.	276.288	***	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[22]
เถ้ากลบข้าว	98.9		- 2 M NaOH - 100 °C, 2 ชม. - slurry 80 °C 72 ชม.	10-15	***	อสังฐาน 2θ ≈ 22°	[23]
เถ้าฟางข้าว	99.9	Precipitation	100 °C, 4 ชม. 30% Na ₂ SiO ₃ , 4% H ₂ SO ₄	16	413	อสังฐาน 2θ ≈ 22.5°	[24]
เถ้าฟางข้าว	***		100, 4 ชม. NaOH และ HCl	50-70	***	***	[25]
กลบข้าว	99.48		100 °C, 1 ชม. NaOH และ HCl	5-30	634	อสังฐาน 2θ ≈ 22.5°	[16]
กลบข้าวและฟางข้าว	99.5-99.77	Combustion and assisted acid	ล้างด้วย 5 % กรดซिटริก, 100 °C, 1 ชม. Combustion 600-1,150 °C	***	***	อสังฐาน 2θ ≈ 22.5° (600-700) ผลึก (800-1,150)	[26]
ฟางข้าว	***	Combustion	3 ขั้นตอน 250 °C, 1 ชม, เพิ่ม 325 °C 1 ชม, จนถึง 575 °C, 10 ชม.	172 (nano-disks)	509.5	อสังฐาน 2θ ≈ 22.5°	[27]
กลบข้าว	***		650 °C, 1 ชม.	181.2-294.7	***	***	[28]
ฟางข้าวสาลี	88.1-91.3		500 °C, 8 ชม. 10 % HNO ₃	10-50	124.3-214.2	อสังฐาน 2θ ≈ 22-23°	[29]

*** ไม่ได้วิเคราะห์

3.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ สามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติ แสดงดัง Figure 1 และการสังเคราะห์ขึ้น โดยมีลักษณะโครงสร้างเป็น Si-O-Si ซิลิกาจะปรากฏอยู่ในสถานะรูปผลึก ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของควอตซ์ ทั้งนี้รูปร่างทางกายภาพของซิลิกาแบ่งได้สามแบบ คือผลึก (Crystalline) ออสัญฐาน (Amorphous) และอสัญฐานสังเคราะห์ (Synthetic amorphous) วิสคานาโนซิลิกาโดยทั่วไปมีรูปเป็นอสัญฐานสังเคราะห์หรือที่เรียกว่า Synthetic amorphous silica (SAS) แสดงดัง Figure 11ค ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นแถบกว้าง มุมซีตาร้อยที่ตำแหน่ง (2θ) เท่ากับ 22-23° ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ในโหมดศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (Selected area electron diffraction pattern)

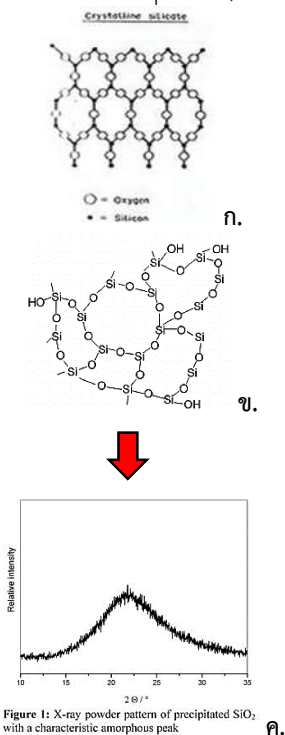


Figure 11 แสดงโครงสร้างของซิลิกาและการยืนยันโครงสร้างอสัญฐานซิลิกาด้วยเทคนิค XRD ก. ซิลิกาผลึก ข. ซิลิกาอสัญฐาน ค. แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อสัญฐานซิลิกา [31], [32], [33]

3.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

เนื่องจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากธรรมชาติ ดังนั้นจำเป็นต้องทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันนัลของนาโนซิลิกาที่ได้เทียบกับซิลิกามาตรฐานเกรดสำหรับการวิเคราะห์ (AR grade) จากงานวิจัยของ Vajihem และ คณะ [34] พบว่าตำแหน่งที่ 3440 cm^{-1} คือพันธะ O-H strength 1645 cm^{-1} คือตำแหน่งของพันธะ O-H bending 1093 cm^{-1} คือตำแหน่งของพันธะ Si-O-Si ซึ่งเป็นกลุ่มไซโคลเซน และกลุ่มซิลานอลคือตำแหน่งของพันธะ Si-OH 788 cm^{-1} ซึ่งทั้งสองเป็นกลุ่มสำคัญในพันธะของซิลิกาและสุดท้ายที่ตำแหน่ง 466 cm^{-1} คือพันธะ Si-O bond rocking ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างหลักของซิลิกา แสดงดัง Figure 12

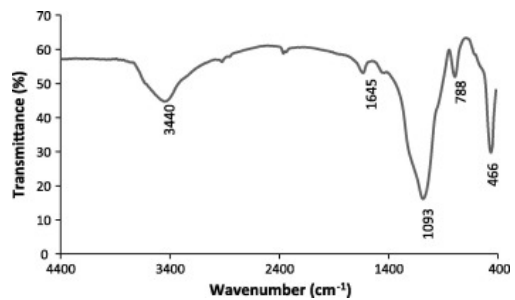


Figure 12 อินฟราเรดสเปกตรัมของนาโนซิลิกาที่ได้ [34]

3.4 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

ในการวิเคราะห์นาโนซิลิกาเพื่อศึกษาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างต้องทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะแบบวิธีหลายจุด (Multipoint method) เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะคือคุณสมบัติเด่นของอนุภาคนาโนเมตรและส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดังนั้นผลของพื้นที่ผิวจำเพาะจะแปรผันตามขนาดอนุภาค อีกทั้งยังสามารถยืนยันจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) โดยพบว่าจากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) สามารถประมาณขนาดอนุภาคซิลิกา ซึ่งสอดคล้องกับผลทดลองของนิตยา, 2550 [35] ได้เตรียมนาโนซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว โดยวิธีการตกตะกอน พบว่าผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ ต่อการตกตะกอนของอนุภาคนาโนเมตร ตามทฤษฎีของขนาดอนุภาค สรุปได้ดัง Table 4

Table 4. แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะแปรผันตามขนาดนาโนเมตร

พื้นที่ผิวจำเพาะ, S_a (m^2/g) จากเทคนิค BET	ขนาดอนุภาคนาโนเมตร จาก TEM	ขนาดอนุภาคจากคำนวณ $S_a = \frac{6}{\sigma D}$
187	15-20	13
656	5-10	4
184	20-50	14

ตารางดัดแปลงจาก นิตยา ทวดอาจ, 2550 [35]

จากข้อมูลต่างๆ ชี้ชัดว่าอนุภาคนาโนเมตรมีสมบัติพิเศษ ได้แก่ พื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง แปรผันตามขนาดที่เล็กลง ความหนาแน่นต่อหน่วยบรรจุสูง ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โปร่งแสง มีผิวสัมผัสระหว่างหน่วยย่อยสูง ทำให้แข็งแรง วัสดุผสมมีความทนทานและสามารถแสดงปรากฏการณ์ทางควอนตัมเด่นชัด [36] นำมาสู่การประยุกต์ใช้งานในด้านนาโนคอมโพสิต ส่งผลให้เพิ่มมูลค่าแก่นาโนซิลิกาที่เตรียมได้จากของเหลือทิ้งทางการเกษตร ซึ่งจัดว่าเป็นของเหลือทิ้งที่ไม่มีมูลค่าเพิ่มช่องทางการแข่งขันทางด้านเศรษฐศาสตร์ ซึ่งรวบรวมไว้ในหัวข้อการประยุกต์ใช้งาน

4. การประยุกต์ใช้นาโนซิลิกาทางด้านเคมีประยุกต์

4.1 วัสดุบูรณะฟันนาโนไฮบริดคอมโพสิต [37]

การอุดฟันเป็นวิธีการรักษาทางทันตกรรมสำหรับผู้ป่วยที่มีฟันผุหรือบิ่น วัตถุประสงค์ของการอุดฟัน เพื่อป้องกันมิให้ฟันผุลุกลามต่อไปเป็นการบูรณะฟันให้กลับมามีความสวยงามอีกครั้ง และสามารถที่จะทำหน้าที่บดเคี้ยวอาหารได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยทันตแพทย์จะทำการซ่อมแซมบริเวณนั้นด้วยวัสดุอุดฟันต่างๆ เช่น วัสดุอมัลกัมและวัสดุเรซินที่มีสีเหมือนฟัน คอมโพสิตที่ใช้อยู่ในปัจจุบันสามารถแบ่งได้ 3 ชนิดคือ

- ไมโครไฮบริด (Microhybrid)
- นาโนไฮบริด (Nanohybrid)
- นาโนฟิลล์ (Nanofill)

ซึ่งความแข็งแรงของคอมโพสิตแต่ละชนิดขึ้นกับฟิลเลอร์ที่ประกอบอยู่ โดยหากมีค่าฟิลเลอร์ที่สูง

ความแข็งแรง (Strength) ก็จะสูงขึ้น คอมโพสิตมีส่วนประกอบหลัก คือ ฟิลเลอร์ (Filler) และเรซิน (Resin) มีการเติมสารบางชนิดลงไปเพื่อให้มีสีใกล้เคียงกับฟันธรรมชาติ โดยการอุดจะต้องมีการทาสารช่วยยึด (Adhesive) ซึ่งทำหน้าที่คล้ายกาวช่วยให้คอมโพสิตยึดติดกับฟันได้ สำหรับกลาสไอโอโนเมอร์ มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ แก้ว (Silica) คล้ายๆ กับคอมโพสิตแต่จะมีฟลูออไรด์ผสมอยู่ด้วย

นาโนไฮบริด ทำให้วัสดุอุดแทรกมีขนาดอนุภาคเล็กลง สามารถเพิ่มปริมาณวัสดุอุดแทรกได้มากขึ้น และกระจายตัวสม่ำเสมอในเรซินเมทริกซ์ เรซินคอมโพสิตชนิดนาโนมีคุณสมบัติทางกลที่ดีขึ้น มีการหดตัวจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันลดลง และมีความสามารถในการขัดได้เรียบเงา เรซินคอมโพสิตชนิดนาโนฟิลล์มีขนาดอนุภาคของวัสดุอุดแทรก ตั้งแต่ 0.1-100 นาโนเมตร ส่วนเรซินคอมโพสิตชนิดนาโนไฮบริดมีขนาดอนุภาคของวัสดุอุดแทรก 0.005-0.01 ไมโครเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเรซินคอมโพสิตนาโนฟิลล์และนาโนไฮบริด พบว่าวัสดุนาโนฟิลล์สามารถขัดได้เรียบเงากว่าวัสดุนาโนไฮบริด [38] องค์ประกอบของวัสดุบูรณะเรซินคอมโพสิตที่มีผลต่อความเรียบของพื้นผิววัสดุวิภาควัสดุอนินทรีย์ประกอบด้วยวัสดุอุดแทรก (Inorganic filler) ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และเป็นตัวบ่งชี้คุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางกลของวัสดุบูรณะเรซินคอมโพสิต วัสดุอุดแทรกหลักที่นิยมใช้ คือ ควอตซ์ (Quartz) ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide) โบรอนซิลิเกต (Boron silicate) ลิเทียมอะลูมิเนียมซิลิเกต (Lithium aluminum silicate) เป็นต้น ยังพบข้อมูลจากการศึกษาของ Mohammed และคณะ [39] ได้ทำวัสดุบูรณะฟันนาโนไฮบริดคอมโพสิต โดยใช้ซิลิกาจากแก้วกลบขาวที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 48-534 นาโนเมตร และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 261 นาโนเมตร แสดงดัง Figure 13 เป็นฟิลเลอร์ (Filler) ที่เรียกว่า คลัสเตอร์นาโนซิลิกา ส่งผลทำให้มีคุณสมบัติการเรืองแสงในที่มืด (Fluorescence) และมีสีขาวออกสีนํ้านม หรือเหลือง เหมือนเปลือกมุก (Opalescence) สวยงามเลียนแบบความเป็นธรรมชาติได้สูง (Chameleon effect) และสามารถขัดแต่งให้เรียบเงา

มีความสวยงามค่อนข้างสูง เป็นที่ยอมรับในการบูรณะ ทั้งพื้นหน้าและพื้นหลัง พบว่าค่าความแข็งแรงต่อการโค้งงอ (Flexural strength) 107 MPa ค่าความทรงรูปในแนวแรงกด 6.2 GPa ค่าการทนแรงอัด 191 MPa ค่าการทดสอบความแข็งวิกเกอร์ส 39 HV1 ค่าการวัดความหยาบพื้นผิว 0.057 Ra เป็นข้อมูลชี้ให้เห็นว่าซิลิกาจากเถ้าถ่านข้าวที่มีราคาถูกสามารถนำมาใช้เป็นฟิลเลอร์ (Filler) ในวัสดุบูรณะฟันนาไฮบริดคอมโพสิตที่มีมูลค่าและทรงคุณค่าเพิ่มขึ้น

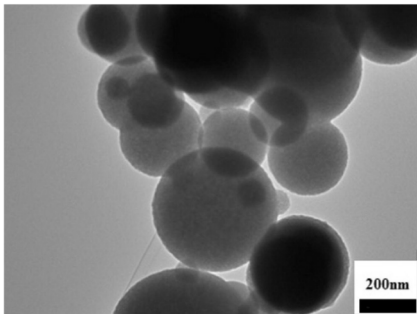


Figure 13 ภาพถ่าย TEM ของนาโนซิลิกาที่ใช้เป็นฟิลเลอร์ (Filler) [39]

4.2 วัสดุนาโนคอมโพสิตสำหรับแบตเตอรี่ยุคใหม่ [40]

วัสดุนาโนคอมโพสิตเกิดจากการนำวัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรมาผสมรวมกับวัสดุชนิดอื่นๆ ด้วยกระบวนการผลิตที่แตกต่างตามความต้องการของผู้ใช้ วัสดุนาโนที่นิยมนำมาใช้งานได้แก่ ซิลิกา เส้นใยคาร์บอน เถ้าลอย และเคลย์ เป็นต้น ซึ่งแต่ละตัวจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับการใช้งาน ยังพบว่าในอุตสาหกรรมพลาสติกและโพลิเมอร์ ได้มีการนำวัสดุนาโนมาใช้เพื่อลดต้นทุนในการผลิตและเพื่อเพิ่มคุณสมบัติเด่นให้แก่ โพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งในกลุ่ม Polymer gel electrolyte หรือ Quasi-solid state polymer electrolyte จะอาศัยโพลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นเจล (Gel) ผสมกับสารคู่รีดอกซ์ (Redox couple) เช่น I_2/NaI และนอกจากนั้นยังมีการเติมตัวทำละลายลงไปด้วยเพื่อที่จะลดความเป็นผลึกและเพิ่มความสามารถในการนำไอออนให้กับสาร โพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างของโพลิเมอร์ที่ใช้เป็นเจลในสารอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่โพลิเมอร์ในตระกูลพอลิอะครีเลต

พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) P(VDF-HEP) โพลีเอธิลีนออกไซด์ (PEO) และพอลิโพรพิลีนออกไซด์ (PPO) เป็นต้น

โดยส่วนใหญ่โพลิเมอร์ที่นิยมใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ จัดเป็นโพลิเมอร์กึ่งผลึก มีค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จึงทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่ (Chain mobility) และค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ต่ำ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว ดังนั้นเพื่อที่จะปรับปรุงให้มีค่าการนำไอออนสูงขึ้น จึงมีการพัฒนาแนวทางการเติมสารเติมแต่งในระดับนาโน (Nano-fillers) เช่นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกา (SiO_2) ลงไป ซึ่งพบว่าช่วยให้โพลิเมอร์มีความเป็นผลึกลดลงและมีโครงสร้างแบบอสัณฐานมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไอออนสูงขึ้นถึงระดับ 10^{-5} S/cm โดยทั่วไปแบตเตอรี่ที่มาจากโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งจะมีลักษณะเป็นแซนวิช มีแผ่นแคโทดจะประกบกับแผ่นแอโนด และมีโพลิเมอร์ชนิดแข็งอยู่ตรงกลาง แสดงดัง Figure 14

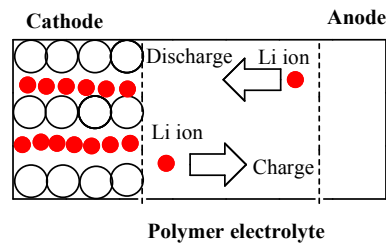


Figure 14 แบตเตอรี่โพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง [41] ที่มา: ดัดแปลงจาก

<https://sites.google.com/site/chemical1com/>

ข้อดีของแบตเตอรี่ที่ใช้โพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็ง มีสถานะการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องและต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง มีความคงทน แข็งแรง สามารถถ่ายโอนประจุได้ และมีความเสถียรของความร้อนและไฟฟ้าเคมี จากการศึกษาพบงานวิจัยของ Dissanayake และคณะ [42] ได้ศึกษาการทำโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็ง โดยใช้นาโนซิลิกาที่มีขนาดอยู่ในช่วง 25-45 นาโนเมตรที่เตรียมจากเถ้าถ่านข้าวโดยวิธีการตกตะกอน

ร่วมกับกรดและต่างตามวิธีของ Thuadaj และ Nuntiya [43] เป็นสารเติมแต่ง (Nano-fillers) ร่วมกับพอลิเอธิลีนออกไซด์ (PEO) พบว่าการใช้นาโนซิลิกา 10 เปอร์เซ็นต์เป็นสารเติมแต่ง ส่งผลให้ค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) สูงขึ้น 1.24×10^{-4} S/cm จาก 9.77×10^{-6} S/cm ที่ไม่มีการเติมนาโนซิลิกาตามลำดับ และเปรียบเทียบกับกรดดัดมนาโนซิลิกาเกรดการค้า (Commercial grade) ที่มีขนาด 10-20 นาโนเมตร 10 เปอร์เซ็นต์ พบค่าการนำไอออนเท่ากัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นชัดว่า นาโนซิลิกาจากถ้ำแก้วสามารถนำมาใช้แทนนาโนซิลิกาจากเกรดการค้าในการเป็นสารตัวเติม (Nano-fillers) เพื่อนำมาทำเป็นแบตเตอรี่ยุคใหม่ และกักเก็บพลังงานต่อไป

5. บทสรุป

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา พบว่ามีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาการเตรียมนาโนซิลิกา จากข้อมูลการศึกษาแสดงให้เห็นชัดว่าการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกาในแต่ละวิธีพบนาโนซิลิกาจากแต่ละวิธีมีความบริสุทธิ์อยู่ในช่วง 88.1-99.9 เปอร์เซ็นต์ และขนาดอนุภาคใหญ่สุดที่เตรียมได้ 294.7 นาโนเมตร และขนาดอนุภาคเล็กสุดที่เตรียมได้ 5 นาโนเมตร นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากธรรมชาติมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน และแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การนำไปใช้ประโยชน์ และจำเป็นต้องศึกษาคุณลักษณะเฉพาะให้เทียบเท่านาโนซิลิกาทางการค้า เพื่อได้ผลดีในการนำไปประยุกต์ใช้ และพบว่านาโนซิลิกาที่เตรียมได้ที่รวบรวมไว้ในบทความนี้มาจากของเหลือทิ้งทางการเกษตร เป็นการเพิ่มมูลค่าแก่วัสดุที่แทบไม่มีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ อีกทั้งเป็นทางเลือกในการกำจัดของเสียที่มีเพิ่มมากขึ้น จากกระบวนการผลิตไฟฟ้าชีวมวล โรงงานน้ำตาล และของเหลือทางการเกษตร

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Xiaoqing, L. and et al. 2009. “Biomimetic Synthesis of CopolymerSilica Nanoparticles with Tunable Compositions and Surface Property” . *Journal of Colloid and Interface Science*. 338: 99–104.

[2] Liu, Y. and et al. 2011. “Silica Nanoparticles as Promising Drug/Gene Delivery Carriers and Fluorescent Nano Probes: Recent Advances” . *Current Cancer Drug Target*. 11(2): 156–163.

[3] Erica, S. and et al. 2011. “Evaluation of Durability of Nano Silica Containing Clear Coats for Automotive Applications” . *Progress in Organic Coatings*. 71: 384–390.

[4] Jal, P. K. and et al. 2004. “Synthesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 240 (1–3): 173–178.

[5] ชัย จาตุรพิทักษ์กุล. 2550. “ซิลิกาฟุ้ง” *วารสารคอนกรีต*. 1: 1-8.

[6] Suman, M. and et al. 2017. “Nanosilica Extraction from Processed Agricultural Residue using Green Technology” . *Journal of Cleaner Production*. 143: 1284-1290.

[7] Silicon Dioxide (SiO₂) Nanopowder / Nanoparticles (SiO₂, 98+%, 60-70 nm, amorphous) [สืบค้นเมื่อ 3 เมษายน 2560.] URL <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/411>.

[8] Yafei, S. Peitao, Z. and Qinfu, S. 2014. “Porous Silica and Carbon Derived Materials from Rice Husk Pyrolysis Char” . *Microporous and Mesoporous Materials*. 188: 46–76.

[9] ส่วนประกอบของข้าว. 2557. [สืบค้นเมื่อ 3 มีนาคม 2560.]URL; www.narapimon.com

[10] แกลบ/แกลบดำ/ขี้เถ้าแกลบ วิธีทำแกลบดำและประโยชน์ แกลบดำ. 2557. [สืบค้นวันที่ 6 มิถุนายน 2560.] URL;

- <https://puechkaset.com/%E0%B9%81%E0%B8%81%E0%B8%A5%E0%B8%9A/>
- [11] **Sol-gel principles**. 2014. [สืบค้นเมื่อ 3 มีนาคม 2560.]
URL; <http://www.tn.ifn.cnr.it/facilities/sol-gel-room/sol-gelprinciples>.
- [12] Mohammed, N. and et al. 2014. “Low Surface Area Nanosilica from an Agricultural Biomass for Fabrication of Dental Nanocomposites” . **Ceramics International**. 40: 4163-4171.
- [13] Stark, W.J. and Pratsinis, S.E. 2002. “Aerosol Flame Reactors for Manufacture of Nanoparticles” . **Powder Technology**. 126: 103-108.
- [14] Hee, D. J. and et al. 2006. “Synthesis of SiO₂ Nanoparticles from Sprayed Droplets of Tetraethylorthosilicate by the Flame Spray Pyrolysis” . **Current Applied Physics**. 6: 110–113.
- [15] Gehan, M.K. T. and et al. 2015. “Effective and Highly Recyclable Nanosilica Produced from the Rice Husk for Effective Removal of Organic Dyes” . **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 29: 134-145.
- [16] Tzong-Horng, L. and Chun-Chen, Y. 2011. “Synthesis and Surface Characteristics of Nanosilica Produced from Alkali- Extracted Rice Husk Ash” . **Materials Science and Engineering B**. 176: 521–529.
- [17] Nittaya, T. and Apinon, N. 2008. “Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk Ash Prepared by Precipitation Method” . **Chiang Mai University Journal of Natural of Sciences Special Issue on Nanotechnology**. 7(1): 59-65.
- [18] Noor, S. C. Z. and et al. 2013. “A Green Sol– Gel Route for the Synthesis of Structurally Controlled Silica Particles from Rice Husk for Dental Composite Filler” . **Ceramics International**. 39: 4559–4567.
- [19] Shan, G. and et al. 2015. “A Novel Two- Staged Thermal Synthesis Method of Generating Nanosilica from Rice Husk via Pre- Pyrolysis Combined with Calcination” . **Industrial Crops and Products**. 65: 1–6.
- [20] Tzong-Horng, L. 2004. “Preparation and Characterization of Nano-Structured Silica from Rice Husk” . **Materials Science and Engineering**. A364: 313–323.
- [21] Shan, G. and et al. 2013. “A Detailed Study of the Effects of Pyrolysis Temperature and Feedstock Particle Size on the Preparation of Nanosilica from Rice Husk” . **Industrial Crops and Products**. 50: 540–549.
- [22] Qisti, N. and et. al. 2017. “Optimization of Process Condition of Nanosilica Production by Hydrothermal Method” . **Materials Science and Engineering**. 162: 1-9.
- [23] Suman, M. and et al. 2017. “Nanosilica Extraction from Processed Agricultural Residue Using Green Technology” . **Journal of Cleaner Production**. 143: 1284-1290.
- [24] Hessiena, M.M. and et al. 2009. “Controlling the Synthesis Conditions for Silica Nano sphere from Semi Burned Rice Straw” . **Materials Science and Engineering B**. 162: 14–21.

- [25] Zaky, R.R. and et al. 2008. “Preparation of Silica Nanoparticles from Semi-Burned Rice Straw Ash”. **Powder Technology**. 185: 31–35.
- [26] Junko, U. and Katsuyoshi, K. 2010. “High-Purification of Amorphous Silica Originated from Rice Husks by Combination of Polysaccharide Hydrolysis and Metallic Impurities Removal” . **Industrial Crops and Products**. 32: 539-544.
- [27] Ping, L. and You-Lo, H. 2012. “Highly Pure Amorphous Silica Nano-disks from Rice Straw”. **Powder Technology**. 225: 149-155.
- [28] Vitor, B. C. and et al. 2013. “Nanosilica from Rice Husk: Extraction and Characterization”. **Industrial Crops and Products**. 43: 291– 296.
- [29] Hui, C. and et al. 2010. “Preparation of Nano- Silica Materials: The Concept from Wheat Straw” . **Journal Non-Crystalline Solids**. 356: 2781–2785.
- [30] ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี และคณะ. 2549. “การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในทีอีเอ็ม”. **Transmission Electron Microscope Operation Workshop ณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ปทุมธานี 24-28 เมษายน 2549**
- [31] Nuchanaporn, P. and et al. 2010. “Synthesis and Characterization of Nanosized-Silica Gels Formed Under Controlled Conditions”. **Powder Technology**. 203: 462–468.
- [32] ภัทรวรรณ เฉยเจริญ. 2549. **เคลือบ (GLAZES) ตอนที่ 1**. [สืบค้นเมื่อ 6 เมษายน 2560.] URL; <http://www.2mtec.or.th/special/cdm/articles5.html>.
- [33] **Schematic images of amorphous silica networks derived by (a) TEOS, (b) BTESM**. [สืบค้นเมื่อ 6 เมษายน 2560.] URL; <https://www.researchgate.net/figure/285815595fig2Fig-2Schematic-images-of-amorphous-silica-networks-derived-by-a-TEOS-b-BTESM-and>
- [34] Vajihem, J. Ali, A. and Mostafa, V. 2014. “Ultrasound- assisted Synthesis of Colloidal Nanosilica from Silica Fume: Effect of Sonication Time on the Properties of Product” . **Advanced Powder Technology**. 25: 1571-1577.
- [35] นิตยา ทวดอาจ. 2550. **การเตรียมผงนาโนซิลิกาจากเถ้า แกลบข้าว**. วิทยาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [36] สุคนธ์ พานิชพันธ์. 2549. **การสังเคราะห์วัสดุขนาดต่ำกว่าไมครอนและวัสดุนาโนด้วยกระบวนการทางเคมี**. เชียงใหม่ : ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [37] ปิยะนารถ เอกวรพจน์. 2557. “วัสดุบูรณะฟันเรซินคอมโพสิต: ส่วนประกอบ การพัฒนา และการเลือกใช้งาน”. **วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี)** 6: 122-133.
- [38] พิมพ์มาดา เกษรักษ์. 2015. “ปัจจัยที่มีผลต่อความเรียบของพื้นผิววัสดุบูรณะฟันเรซินคอมโพสิต” . **Songklanakar Dental Journal**. 3(2): 35-47.
- [39] Mohammed, N. and et al. 2016. “Nanohybrid Dental Composite using Silica from Biomass Waste” . **Powder Technology**. 299: 19–25.
- [40] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. “การพัฒนาสารอิเล็กทรอนิกส์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์และแบตเตอรี่ยุคใหม่”. ศูนย์ความเป็นเลิศนาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานเลขาธิการสภาการศึกษา กระทรวงศึกษาธิการและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี 1-9.

- [41] อรัญญา สีกระมุท และคณะ. 2533. [สืบค้นเมื่อ 6 เมษายน 2560.] แบตเตอรี่อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง. URL; <https://sites.google.com/site/chemical1.com/home>.
- [42] Dissanayake, M. A. K. L. and et al. 2013. “Ionic Conductivity Enhancement in the Solid Polymer Electrolyte PEO₉LiTf by Nanosilica Filler from Rice Husk Ash” . *Journal of Solid State Electrochemistry*. 17: 1775-1783.
- [43] Nittaya, T. and Apinon, N. 2008. “Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method”. *Chiang Mai Journal of Science*. 35: 206-211.