

การทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียรในน้ำสลิป I

สุธรรม ศรีหล่มสัก*

*Sutham Srilomsak**. (2006). **Stabilization of Ceramic Slips I**. *Suranaree J. Sci. Technol.* 13(3):259-270.

Received: Jan 18, 2006; Revised: Mar 8, 2006; Accepted: Mar 8, 2006

บทคัดย่อ

บทความบทนี้ได้กล่าวถึงการทำให้อนุภาคเซรามิกแขวนลอยอย่างเสถียร (stabilization of ceramic slip) ตั้งแต่สาเหตุของการที่อนุภาคติดจับกัน (agglomeration) ไปจนถึงวิธีการสำคัญที่ทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรวิธีต่าง ๆ เนื่องจากบทความนี้มีความยาวจึงได้แบ่งออกเป็น 2 ตอน ตอนที่หนึ่ง (Stabilization of Ceramic Slip I) อธิบายถึงสาเหตุของการเกิด agglomeration และวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ electrostatic stabilization ตอนที่สอง (Stabilization of Ceramic Slip II) จะพูดถึงวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ electrostatic stabilization ต่อไปจนจบแล้วพูดถึงวิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรแบบ steric stabilization และแบบ electrosteric stabilization

Abstract

Stabilization of ceramic slip is reviewed starting from the cause of agglomeration to important stabilization methods. Due to the fact that this article length is too long, it is divided into 2 parts. Causes of agglomeration and electrostatic stabilization are explained in part one, Stabilization of Ceramic Slip I. Part two, Stabilization of Ceramic Slip II, consists of electrostatic stabilization (continue), steric stabilization and electrosteric stabilization.

* สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 0-4422-4459, โทรสาร 0-4422-4220, E-mail: sutamsri@sut.ac.th และ sriloms@hotmail.com

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

บทนำ

นักเซรามิกต่างยอมรับกันว่าน้ำสลิป (slip) ที่ใช้ในการเทแบบ (slip casting) ต้องมีปริมาณของผงเซรามิกที่แขวนลอยอยู่มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วการทำให้ น้ำสลิปมีอนุภาคเซรามิกแขวนลอยอยู่มาก ๆ นั้นเป็นเรื่องที่ทำได้ยาก เพราะว่าอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำสลิปที่เข้มข้นมาก ๆ มักจะจับกัน (agglomerate) แล้วตกตะกอน วิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอยู่ในน้ำสลิปได้อย่างเสถียรโดยไม่จับกันแล้วตกตะกอนลงมา เรียกว่า "การ Stabilization" อาจจะทำได้ 3 วิธีคือ

1) Electrostatic stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 1(a) การที่อนุภาคมีประจุไฟฟ้าชนิดเดียวกันที่ผิว จะทำให้อนุภาคผลักกันเอง จึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอนลงมา

2) Steric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยการใส่ชั้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 1(b) ชั้นของพอลิเมอร์ที่ใส่ลงไปนี้จะทำหน้าที่เหมือนกับเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคเซรามิกเข้าใกล้กัน อนุภาคจึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอน

3) Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ 2 รวมกัน กล่าวคือเป็นการใส่พอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบรอบ ๆ ผิวของอนุภาคทำให้อนุภาคดูดจับกันไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 1(c)

พลังงานศักย์ดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Attractive Potential Energy; V_A)

เมื่อนำอนุภาคของเซรามิกใส่ลงไปในตัวกลางที่มีขั้ว (polar medium) เช่น น้ำ ไดโพลโมเลกุล (dipole molecule) ซึ่งอยู่ที่ผิวของอนุภาคจะทำปฏิกิริยากับตัวกลางที่อยู่รอบ ๆ ทำให้เกิดศักย์ดึงดูด (attractive potential) ขนาดน้อย ๆ ส่งออกไปจากผิวของอนุภาคเข้าไปยังตัวกลางที่อยู่รอบ ๆ ศักย์ดึงดูดนี้จึงมีค่าสูงสุดที่ผิวของอนุภาคและมีค่าน้อยลงไปเรื่อย ๆ เมื่อห่างออกไปจากผิวของอนุภาคมากขึ้นถึงแก่นศักย์ดึงดูดของแต่ละไดโพลโมเลกุลจะมีค่าไม่มาก แต่สำหรับอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ๆ ซึ่งมีพื้นที่ผิวมาก ๆ แล้วศักย์ดึงดูดดังกล่าวจะมีความสำคัญ โดยศักย์ดึงดูดนี้จะเป็นตัวที่ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคหนึ่ง ๆ กับอนุภาคอื่น ๆ ที่แขวนลอยในตัวกลางเดียวกัน นักวิจัยพบว่าต้นกำเนิดของศักย์ดึงดูดนี้คือพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals bond) จึงเรียกแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคที่เกิดจากศักย์ชนิดนี้ว่า "แรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals attractive force)" แรงชนิดนี้จะมากหรือน้อยขึ้นกับว่าตัวกลางจะสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดไดโพล (dipole) ที่ผิวของอนุภาคมากน้อยเพียงใด ถ้าแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์มีค่ามากอนุภาคก็จะดูดจับกันได้มาก เรียกพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงชนิดนี้ว่า "พลังงานศักย์ดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals attractive potential energy; V_A)" เราอาจจะคำนวณคร่าว ๆ หาพลังงานศักย์ดึงดูดระหว่างอนุภาค 2 อนุภาคที่อยู่ห่างจากกันระยะ x ได้จาก (Carty, 1998)

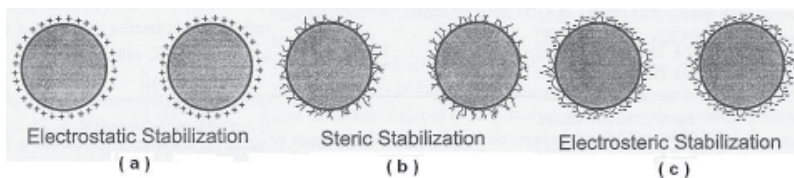


Figure 1. A schematic represents three common forms of stabilization for ceramic particles; a) Electrostatic stabilization b) Steric stabilization c) Electrosteric stabilization (Adapted from Carty, 1998)

$$V_A = \frac{-A}{12\pi x^2} \quad (1)$$

เมื่อ A คือค่าคงที่แฮมเมอร์เกอร์ Hamaker constant หน่วยเป็น joule·m² และเราอาจจะคำนวณอย่างละเอียดหาค่าพลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) ระหว่างอนุภาครูปทรงกลมซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 2a ที่อยู่ห่างกัน h (h คือ interparticle separation) ได้จาก (Lewis, 2000)

$$V_A = \frac{-A}{6} \left[\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \left\{ \frac{S^2 - 4}{S^2} \right\} \right] \quad (2)$$

เมื่อ $S = \frac{2a + h}{a}$

ค่าคงที่แฮมเมอร์เกอร์ (Hamaker constant; A) เป็นค่าคงที่ที่ติดตั้งชื่อเพื่อให้เกียรติแก่ Hamaker ผู้เริ่มต้นศึกษาเกี่ยวกับพันธะแวนเดอร์วาลส์ A

เป็นค่าคงที่ที่บอกรวมความสามารถที่ตัวกลางหรือสิ่งแวดล้อมที่อยู่รอบ ๆ อนุภาคจะเหนี่ยวนำให้เกิดไดโพลที่ผิวของอนุภาค ค่าของ A จึงขึ้นกับอนุภาคและสิ่งแวดล้อมที่อยู่รอบ ๆ อนุภาค ถ้าอนุภาค x ซึ่งอยู่ในสิ่งแวดล้อม y มีค่า A สูง แสดงว่าอนุภาค x ถูกสิ่งแวดล้อม y เหนี่ยวนำให้เกิดขั้วได้มาก ซึ่งก็จะส่งผลทำให้ V_A ของอนุภาคมีค่ามากและทำให้อนุภาคดูดจับกันได้มากไปด้วย ตารางที่ 1 แสดงค่า A ของอนุภาคเซรามิกชนิดต่าง ๆ ในสิ่งแวดล้อมที่เป็นอากาศและน้ำ สังเกตว่า A ของอนุภาคในอากาศจะมีค่ามากกว่า A ของอนุภาคในน้ำ ดังนั้นอนุภาคเซรามิกที่ถูกทิ้งไว้ในอากาศจะดูดจับกันได้มากกว่าอนุภาคเซรามิกที่แขวนลอยในน้ำ สมการ (2) ยังแสดงให้เห็นได้ว่า V_A ยังขึ้นกับขนาดของอนุภาค (a) และระยะระหว่างอนุภาค (h) อีกด้วย รูปที่ 2 แสดง V_A ของ Al₂O₃ ที่มี

Table 1. Hamaker Constants for Ceramic Materials Interacting under Vacuum and across Water at 298 K (Lewis, 2000)

Material	Crystal structure	Hamaker constant (x10 ⁻²⁰ J)	
		Under vacuum	Across water
α-Al ₂ O ₃	Hexagonal	15.2	3.67
BaTiO ₃	Tetragonal	18	8
BeO	Hexagonal	14.5	3.35
CaCO ₃	Trigonal	10.1	1.44
CdS	Hexagonal	11.4	3.4
MgAl ₂ O ₃	Cubic	12.6	2.44
MgO	Cubic	12.1	2.21
Mica	Monoclinic	9.86	1.34
6H-SiC	Hexagonal	24.8	10.9
β-SiC	Cubic	24.6	10.7
β-Si ₃ N ₄	Hexagonal	18.0	5.47
Si ₃ N ₄	Amorphous	16.7	4.85
SiO ₂ (quartz)	Trigonal	8.86	1.02
SiO ₂	Amorphous	6.5	0.46
SrTiO ₃	Cubic	14.8	4.77
TiO ₂	Tetragonal	15.3	5.35
Y ₂ O ₃	Hexagonal	13.3	3.03
ZnO	Hexagonal	9.21	1.89
ZnS	Cubic	15.2	4.8
ZnS	Hexagonal	17.2	5.74
3Y-ZrO ₂	Tetragonal	20.3	7.23

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (d) เท่ากับ 300, 1,000 และ 3,000 นาโนเมตร ที่ระยะระหว่างอนุภาค (interparticle separation; h) ต่าง ๆ กันจากรูปจะเห็นได้ว่า 1) V_A ของอนุภาคมีค่าเป็นลบ 2) V_A มีค่ามากขึ้น (คือติดลบมากขึ้น) เมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมากขึ้น (h มีค่าน้อยลง) และอนุภาคมีขนาดโตขึ้น (a มีค่ามากขึ้น)

การเคลื่อนที่แบบบราวน์เนียนและแรงโน้มถ่วง (Brownian Motion and Gravitational Force)

นอกจากแรง Van der Waals แล้วยังมีแรงอีก 2 ชนิดที่กระทำต่ออนุภาคซึ่งแขวนลอยในน้ำสลิป คือ 1) แรงโน้มถ่วง (Gravity force) 2) แรงที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบ Brownian motion

แรงโน้มถ่วงกระทำต่ออนุภาคตามกฎของ Stoke ซึ่งอธิบายว่าความเร็วที่อนุภาคซึ่งแขวนลอยในตัวกลางใด ๆ ตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะจะแปรตามปัจจัยหลายอย่างได้แก่ (ก) ขนาดของอนุภาค (particle size) (ข) ความหนาแน่น (density) ของอนุภาคและตัวกลาง (ค) ความหนืดของตัวกลาง (viscosity of medium) จากกฎของ Stoke ระยะทาง

ที่อนุภาคตกตะกอนลงมาได้เป็นเวลา t ใด ๆ หาได้จาก

$$x = \left[\frac{t(\rho_p - \rho_m)gd^2}{18\eta} \right] \tag{3}$$

- เมื่อ x = ระยะทางที่อนุภาคตกตะกอนลงมาได้ในเวลา t
- ρ_p, ρ_m = ความหนาแน่นของอนุภาคและตัวกลางตามลำดับ
- η = ความหนืด (viscosity) ของตัวกลาง
- g = แรงโน้มถ่วง (gravity force)
- d = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

จากสมการ (3) จะเห็นว่าขนาดของอนุภาค (d) มีอิทธิพลต่อการตกตะกอนของอนุภาคมากเพราะ x แปรตาม d^2 ดังนั้นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ๆ จะเคลื่อนที่สะเปะสะปะไปมา แทนที่จะตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะโดยเร็วเหมือนอนุภาคใหญ่ ๆ เรียกการเคลื่อนที่แบบสะเปะสะปะไปมาของอนุภาคเล็ก ๆ ว่า "การเคลื่อนที่แบบบราวน์เนียน Brownian motion" พลังงานที่ผลักดันให้อนุภาคเคลื่อนที่แบบนี้อยู่ในรูปของ $k_B T$ เมื่อ k_B คือค่าคงที่โบลท์สมาน (Boltzmann constant) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) การเคลื่อนที่แบบ Brownian เป็นตัวการสำคัญที่ทำให้

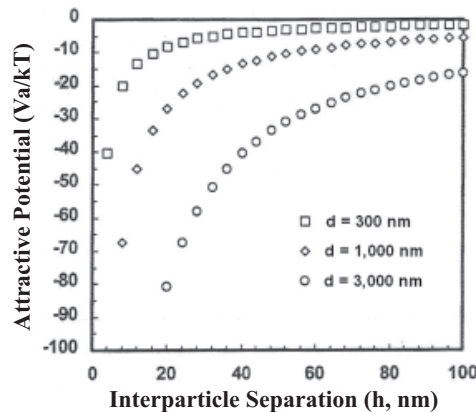


Figure 2. Van der Waals attractive potential normalized with respect to kT, as a function of interparticle separation distance. The curves illustrate the impact of particle size on attractive potential for alumina particles (Adapted from Carty, 1998)

อนุภาคในน้ำสลิปวิ่งปะปะไปมาจนชนกัน ขณะที่อนุภาคสองอนุภาคชนกันหากพลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) มีค่ามากกว่า $10 k_B T$ อนุภาคทั้งสองจะดูดจับกันคือเกิด agglomeration เมื่อมีหลาย ๆ อนุภาคมาดูดจับกันจนมีน้ำหนักมากพอก่อนอนุภาคก็จะตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะอย่างรวดเร็ว เราสามารถป้องกันไม่ให้อนุภาคยึดเกาะติดกันได้โดยการ Stabilization ด้วยวิธีการ 3 วิธีคือ

1) Electrostatic stabilization โดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาค ด้วยการเติมสารเคมีเข้าไปหรือทำการปรับ pH ของน้ำสลิปวิธีนี้เหมาะกับน้ำสลิปที่มีตัวกลางที่มีขั้ว (polar medium) เช่น น้ำ

2) Steric stabilization โดยการใส่ชั้นของพอลิเมอร์บาง ๆ ไปเคลือบรอบ ผิวของอนุภาควิธีการนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างแพงและยังเป็นภาระในการกำจัดพอลิเมอร์ก่อนการ sintering อีกด้วยจึงไม่ค่อยใช้กันมากนักในงานเซรามิก

3) Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ วิธีที่ 2 รวมกัน เป็นวิธีที่กำลังเป็นที่นิยมและใช้กันมากขึ้นในงานเซรามิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการหล่อแบบเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics)

การเกิดของประจุไฟฟ้าที่ผิวอนุภาค (Origin of Surface Charge)

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า electrostatic stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาค สิ่งที่น่าสนใจต่อไปคือประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาคที่แขวนลอยในน้ำสลิปเกิดขึ้นมาได้อย่างไร คำตอบคือประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวอนุภาคเกิดได้จากวิธีการต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1) เกิดจากการแตกตัวเป็นไอออนของหมู่อะตอมที่ผิวของอนุภาค (Ionization of surface groups) การแตกตัวของหมู่อะตอมที่มีฤทธิ์เป็นกรดจะทำให้เกิดประจุลบที่ผิวของอนุภาคดังรูปที่ 3(a) ในทางตรงกันข้ามการแตกตัวของหมู่อะตอมที่มีฤทธิ์เป็นด่างจะทำให้เกิดประจุบวกที่ผิวของอนุภาคดังรูปที่ 3(b) เราอาจจะควบคุมปริมาณของประจุที่ผิวของอนุภาคได้โดยการคุม pH ของน้ำสลิป เช่น การปรับ pH ของน้ำสลิปในรูปที่ 3(a) ให้ต่ำลงหรือมีค่าความเป็นกรดมากขึ้นจะทำ COOH แตกตัวได้น้อยลงจึงทำให้ผิวของอนุภาคมีประจุน้อยลง

2) เกิดประจุจากการสูญเสียไอออนในโครงสร้างอย่างไม่เท่ากัน (Differential loss of ions

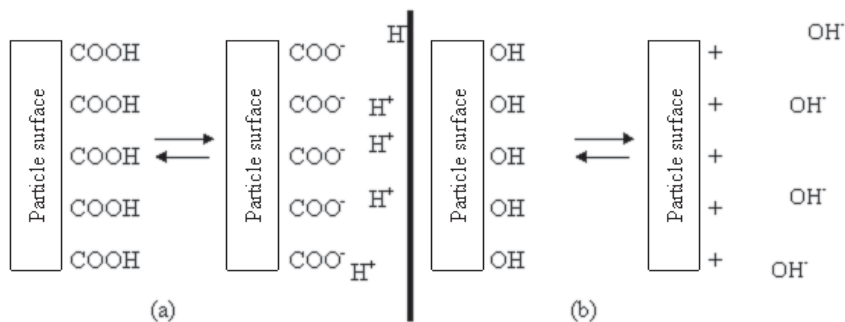


Figure 3. a) Origin of surface charge by ionization of acidic groups to give a negatively charged surface; b) Origin of surface charge by ionization of basic groups to give a positively charged surface (Adapted from "Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005)

from the crystal lattice) ตัวอย่างเช่น ผลึกของ AgI ที่ถูกนำมาใส่ในน้ำปรากฏว่า Ag^+ ion สามารถละลายตัวออกไปจากโครงสร้างผลึกได้มากกว่า I^- ion ดังแสดงในรูปที่ 4 ดังนั้นผิวของ AgI ที่แขวนลอยในน้ำจึงมีประจุเป็นลบ

3) เกิดประจุจากการดูดซับเอาไอออนจากอิเล็กโทรไลต์ที่เติมเข้าไปในน้ำสลิป (Adsorption of charged species) เราอาจจะทำให้เกิดประจุที่ผิวของอนุภาคได้โดยการเติมสารเคมีที่แตกตัวให้อิออนซึ่งไปดูดซับที่ผิวของอนุภาคซึ่งเรียกว่าสารเคมีดังกล่าวว่า "electrolyte" แบ่ง electrolyte ออก

เป็น 2 ชนิดคือ 1) cationic electrolyte คือสารเคมีที่เติมเข้าไปแล้วทำให้ผิวอนุภาคมีประจุเป็นบวก (รูปที่ 5(a)) และ 2) anionic electrolyte คือ electrolyte ที่เติมเข้าไปแล้วทำให้ผิวของอนุภาคมีประจุเป็นลบ (รูปที่ 5(b))

4) การเกิดประจุจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างอะตอมที่ผิวกับอะตอมของตัวกลาง นักวิจัยเชื่อว่าการเติมอนุภาคของเซรามิกที่ไม่ละลายน้ำลงไป ในน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาบนผิวของอนุภาคเซรามิก ตัวอย่างเช่น การเติม M_2O_3 ลงไปในน้ำจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (Carty, 1998)

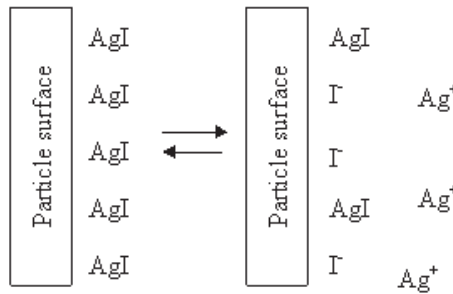


Figure 4. Origin of surface charge by differential solution of silver ions (Ag^+) from a AgI surface (Adapted from "Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005)

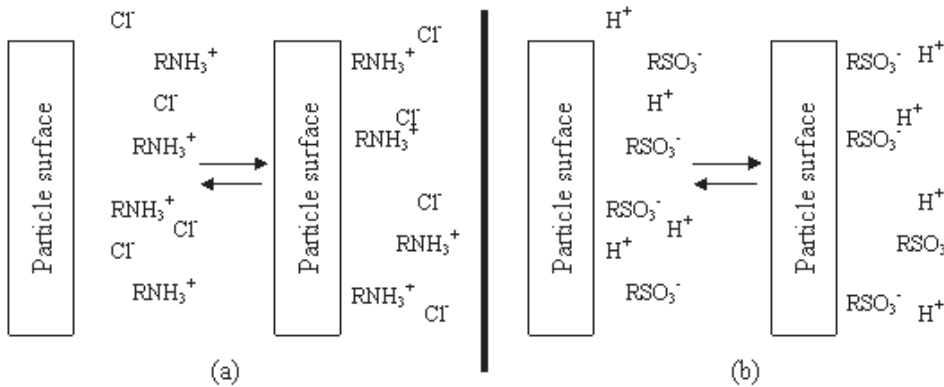
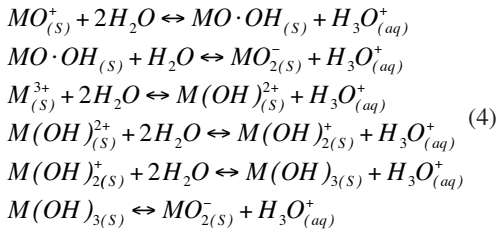


Figure 5. a) Origin of surface charge by specific adsorption of a cationic surfactant; b) Origin of surface charge by specific adsorption of an anionic surfactant. R = hydrocarbon chain (Adapted from "Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005)



จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นว่า 1) เราสามารถควบคุมปฏิกิริยาเหล่านี้โดยควบคุม pH ของน้ำสลิป 2) น้ำสลิปที่มีความเป็นกรด (pH < 7) จะทำให้ผิวของอนุภาคมีประจุเป็นบวกหรือมีศักย์ไฟฟ้าบวกที่ผิว (positive surface potential) เพราะว่าในสภาวะเป็นกรดปฏิกิริยาในสมการ (4) จะเกิดย้อนไปทางซ้าย สารประกอบเซรามิกชนิดอื่น ๆ เช่น MO, MO₂ ฯลฯ ก็เกิดปฏิกิริยากับน้ำได้เช่นกัน แต่สมการของปฏิกิริยาไม่เหมือนกัน จึงทำให้สารประกอบเซรามิกบางชนิดเมื่อเกิดปฏิกิริยากับน้ำแล้วมีประจุไฟฟ้าเป็นบวกที่ผิว ขณะที่สารประกอบบางชนิดเมื่อเกิด

ปฏิกิริยากับน้ำแล้วมีประจุเป็นลบที่ผิว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับตัวสารประกอบเซรามิกเองและ pH ของน้ำสลิป

ประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่ผิวของอนุภาคด้วยวิธีต่าง ๆ ข้างต้นทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้ทำให้อนุภาคผลักรกักับอนุภาคอื่น ๆ ที่มีประจุไฟฟ้าชนิดเดียวกันในน้ำสลิป ส่งผลให้อนุภาคไม่ดูดจับกับอนุภาคอื่น ๆ อนุภาคจึงแขวนลอยอยู่ในน้ำสลิปได้อย่างเสถียร ซึ่งจะกล่าวถึงเรื่องนี้ต่อไป นอกจากนี้ประจุหรือศักย์ไฟฟ้าที่ผิวก็ทำให้อนุภาคที่แขวนลอยดูดจับเอาหมู่ต่าง ๆ ของโมเลกุลของตัวกลาง (medium) หรือไอออนที่ละลายอยู่ในตัวกลางเข้าไปเพื่อสมดุลประจุที่ผิวของมัน รูปที่ 6 เป็นรูปจำลองการดูดจับหมู่ OH⁻ ของน้ำโดยอนุภาคของสารประกอบออกไซด์ที่มีประจุเป็นบวกที่ผิว จากภาพจะเห็นได้ว่าอนุภาคที่มีประจุเป็นบวกที่ผิวจะดูดจับหมู่ OH⁻ ซึ่งมีประจุตรงกันข้ามและกัผลักรกัหมู่ H₃O⁺ ที่มีประจุ

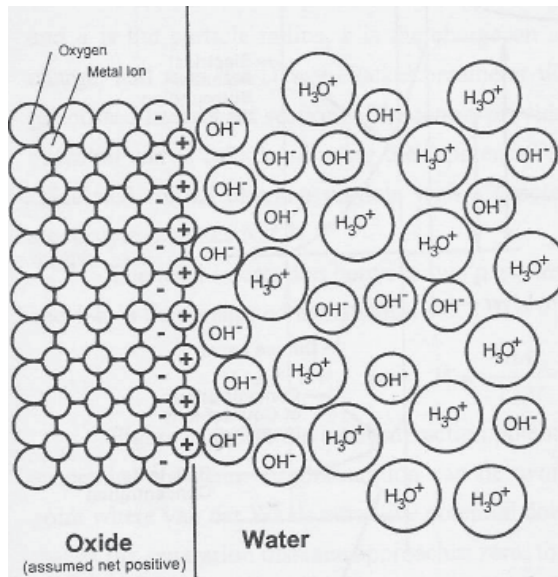


Figure 6. A cartoon version of a particle-water interface. The positive charges on the particle surface attract negative ion (OH⁻) to the particle surface, while repel positive ion (H₃O⁺). The ions oppositely charged to the particle surface are counter-ions, those similarly charged are co-ions. Note that the relative sizes of OH⁻ and H₃O⁺ in solution in this cartoon is incorrect. Normally, size of the OH⁻ and H₃O⁺ ions in solution are 10-20 times larger than ions in a crystalline lattice. (Adapted from Carty, 1998)

ชนิดเดียวกันของโมเลกุลน้ำ เรียกหมู่ OH⁻ ซึ่งมีประจุชนิดตรงข้ามกับประจุที่ผิวของอนุภาคว่า "counter-ion" และเรียกหมู่ H₃O⁺ ที่มีประจุชนิดเดียวกันกับประจุที่ผิวของอนุภาคว่า "co-ion"

ทฤษฎี DLVO (DLVO theory) และพลังงานศักย์ผลึก (Repulsive potential energy)

ทฤษฎี DLVO เป็นทฤษฎีสำคัญที่อธิบายการแขวนลอยของอนุภาคในน้ำสลิป เขียนขึ้นราว ๆ ปี พ.ศ. 2483 โดย Deryaguin กับ Landau และ Verwey กับ Overbeek ทฤษฎีนี้อธิบายเสถียรภาพของการแขวนลอยของอนุภาคในตัวกลางว่าขึ้นอยู่กับพลังงานศักย์รวม (total potential energy; V_T) ซึ่งหาได้จาก ("Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005)

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (5)$$

เมื่อ V_T = พลังงานศักย์รวม (total potential energy) หน่วยเป็น joule
 V_A = พลังงานศักย์ดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals attractive potential energy)
 V_R = พลังงานศักย์ผลึก (repulsive potential energy)
 V_S = พลังงานศักย์เนื่องมาจากตัวกลาง (potential energy due to solvent)

เนื่องจากว่า V_S มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานศักย์อื่น ๆ จึงจะไม่ขอกล่าวถึงในที่นี้ ส่วน V_A ได้กล่าวถึงไปแล้ว จึงเหลือแต่ V_R คือ พลังงานศักย์ผลึกซึ่งเกิดจากประจุไฟฟ้าบนผิวของอนุภาคที่กล่าวถึงในหัวข้อที่แล้ว การที่อนุภาคชนิดเดียวกันในน้ำสลิปมีประจุชนิดเดียวกันทำให้อนุภาคผลึกกัน ทฤษฎี DLVO บอกว่าเราอาจจะคำนวณ

หาพลังงานศักย์ผลึกระหว่างอนุภาครูปทรงกลมที่มีขนาดเท่ากันและอยู่ห่างจากกัน h ได้จาก (Lewis, 2000)

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2 \ln[1 + \exp(-kh)] \quad (6)$$

เมื่อ ϵ = relative dielectric constant ของตัวกลางที่อนุภาคแขวนลอย ϵ_r ของน้ำบริสุทธิ์ที่ 25 องศาเซลเซียส เท่ากับ 80 (ไม่มีหน่วย)

ϵ_0 = สภาพยอม (permittivity) ของสูญญากาศ = 8.85×10^{-12} Coulomb/J.m

ψ_0 = ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาค หรือ surface potential หรือ Nernst potential หน่วยเป็น volt

k เป็นส่วนกลับของ κ^{-1} เมื่อ κ^{-1} คือความหนาของชั้น double layer หรือ Debye-Huckel screening length หน่วยเป็น m ซึ่งหาได้จาก (Reed, 1995)

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_r\epsilon_0 N_A k_B T}{F^2 \sum N_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

เมื่อ N_A = Avogadro's number = 6.02×10^{23} particle/mole

k_B = Boltzmann's constant = 1.381×10^{-23} Joule/mole·Kelvin

T = อุณหภูมิหน่วยเป็นองศา Kelvin

N_i = ความเข้มข้นของไอออนชนิด i ในน้ำสลิปหน่วยเป็น particle/m³

z_i = ขนาดของประจุของไอออนชนิด i ในน้ำสลิป เช่น +1, -1 เป็นต้น

F = ค่าคงที่ Faraday = 9.65×10^4 coulomb/mole

ความหนาของชั้น double layer หรือ Debye-Huckel screening length เป็นความยาวที่วัดจากผิวของอนุภาคไปยังบริเวณที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ $\psi = \psi_0/2.718$

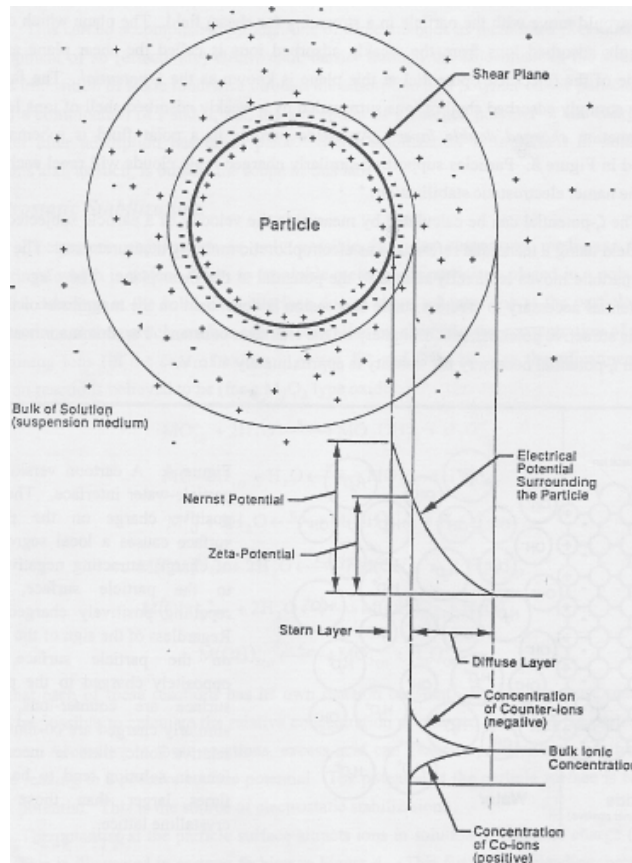


Figure 7. A schematic illustration of an oxide particle in a polar fluid. Identified are the double-layer, the shear plane, and an idealized representation of the surface potential as it decays to zero into the bulk fluid. Also note that the zeta-potential is not the potential at the particle surface, but the potential at the shear plane. (Adapted from Carty, 1998)

เพื่อให้เกิดความเข้าใจในทฤษฎี DLVO มาทำความเข้าใจกับ electrical double layer กันก่อน

The Electrical Double Layer

เมื่อเกิดประจุที่ผิวอนุภาคตามที่กล่าวมาข้างต้น อนุภาคก็จะพยายามดูดซับ ไอออนที่มีประจุตรงกันข้าม (counter-ion) มาไว้เพื่อสมดุลประจุที่ผิวของมัน หากในน้ำสลิปไม่มีไอออนของอิเล็กโทรไลต์ อนุภาคก็จะดูดซับเอาแต่หมู่ไอออนของโมเลกุลของตัวกลางที่มีขั้วมาสมดุลประจุที่ผิว ดังตัวอย่าง

เช่น อนุภาค $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ $\text{pH} > 9$ ซึ่งมีประจุเป็นบวกที่ผิวดูดซับเอาหมู่ OH^- และ H_3O^+ ของน้ำมาไว้ที่ผิวตามในรูปที่ 6 ทฤษฎี DLVO แบ่งชั้นไอออนที่ดูดซับไปพอรอบ ๆ ผิวอนุภาคออกเป็น 2 ชั้น เรียกว่า double layer รูปที่ 7 เป็นรูปแสดง double layer ของอนุภาคที่มีประจุบวกที่ผิว เช่น $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ $\text{pH} > 9$ จากรูปจะเห็นได้ว่าอนุภาคจะดูดซับเอาไอออนซึ่งในที่นี้คือหมู่ OH^- และ H_3O^+ ของน้ำไปพอไว้รอบ ๆ ตัวเองไว้เป็น 2 ชั้น ชั้นในสุดคือชั้นที่อยู่ติดกับผิวของอนุภาคเรียกว่า "Stern

layer" เป็นชั้นที่มีความหนาแน่นของ counter-ion (ในที่นี้คือ OH⁻) มาก และ co-ion (ในที่นี้คือ H₃O⁺) น้อย ๆ ไอออนใน stern layer ดูดจับกับผิวของอนุภาคไว้อย่างเหนียวแน่นชนิดที่ว่าอนุภาคไปไหน ไอออนไปด้วย ชั้นที่สองเรียกว่า "Diffuse layer" มีความหนาแน่นของ counter-ion น้อยลงแต่จะมี co-ion มากขึ้น ไอออนใน diffuse layer จะยึดเกาะกับอนุภาคอย่างหลวม ๆ กล่าวคือเมื่ออนุภาคไปไหนไอออนไม่ไปด้วย ชั้นบาง ๆ ที่เป็นตัวแบ่งระหว่าง stern layer กับ diffuse layer เรียกว่า "Shear plane" ได้ลงมาจากภาพของอนุภาคเป็นกราฟของศักย์ไฟฟ้า (electrical potential) ที่ระยะต่างจากผิวของอนุภาค จากภาพจะเห็นได้ว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาคซึ่งเรียกว่า "Nernst potential" เป็นศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงสุด เพราะว่าประจุของ counter-ion ซึ่งมาเกาะที่ผิวของอนุภาคเพื่อสมดุลประจุยังคงมีค่ามากกว่าประจุของไอออนบวกของผิวอนุภาคมาก แต่ที่ระยะห่างจากผิวของอนุภาคออกไปจำนวนของ counter-ion มีมากขึ้น จึงหักล้างกับไอออนบวกของผิวอนุภาคได้มากขึ้น ศักย์ไฟฟ้าจึงมีค่าลดลงไปเรื่อย ๆ ตามระยะทางที่ห่างออกไปจากผิวของอนุภาค กล่าวอีกอย่างได้ว่า ยิ่งห่างออกไปจากผิวของอนุภาคออกไปเท่าใดจำนวน counter-ion ที่ดูดจับที่ผิวของอนุภาคยังมีมากขึ้น ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าจึงมีค่าน้อยลง ศักย์ไฟฟ้าที่ shear plane ซึ่งกั้นอยู่ระหว่าง stern layer กับ diffuse layer เรียกว่า "Zeta potential (ζ)" ได้จากกราฟศักย์ไฟฟ้าเป็นกราฟแสดงความหนาแน่นของไอออนชนิดต่าง ๆ ที่ถูกดูดจับไว้ที่ผิวของอนุภาค จากกราฟจะเห็นว่าที่บริเวณใกล้ ๆ กับผิวของอนุภาคจะมีความหนาแน่นของ counter-ions มากและความหนาแน่นของ co-ions น้อย แต่ความหนาแน่นของ counter-ion จะลดน้อยลงไปตามระยะที่ห่างออกไปจากผิวของอนุภาค ขณะที่ความหนาแน่นของ co-ion จะกลับมีมากขึ้นตามระยะที่ห่างออกไปจากผิวของอนุภาค ที่ขอบ

ของ diffuse layer กับตัวกลาง (ในที่นี้คือน้ำ) ความหนาแน่นของทั้ง counter-ion และ co-ion จะเท่ากันพอดี

หากในน้ำมีไอออนละลายอยู่ประจุบนผิวของอนุภาคก็จะดูดจับเอาไอออนที่ละลายอยู่ในตัวกลางไปสมดุลประจุที่ผิวของมันพร้อม ๆ กับการดูดจับ OH⁻ และ H₃O⁺ ของน้ำที่กล่าวมาแล้ว ในย่อน้ำก่อนได้เป็น double layer เช่นกัน Reed (1995) ได้แสดงการคำนวณหาความหนาแน่นของ double layer (κ^{-1}) ของน้ำและไอออนที่ดูดจับบนผิวอนุภาคในน้ำสลิปซึ่งมีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวให้ประจุ +1 และ -1 ความเข้มข้น 0.01 โมล ละลายอยู่พบว่า κ^{-1} มีค่าประมาณ 3 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับโมเลกุลของน้ำที่มีขนาดประมาณ 0.2 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าใน double layer มีโมเลกุลของน้ำและไอออนถูกดูดจับอยู่หลายชั้น

Electrostatic Stabilization

จากสมการ (5) เราอาจจะประมาณได้ว่า $V_T = V_A + V_R$ เพราะว่า V_S มีค่าน้อยมาก ถ้าแทนที่ V_A และ V_R จากสมการที่ (1) และ สมการที่ (6) เข้าไป เราสามารถคำนวณ V_T ได้ และหากเราเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง V_R , V_A และ V_T กับระยะห่างระหว่างอนุภาค (h) จะได้รูปที่ 8 เมื่อ $V_R =$ DLVO repulsive potential, $V_A =$ Van der Waals attractive potential และ $V_T =$ total interaction potential = $V_A + V_R$ จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่ออนุภาคอยู่ใกล้กันมาก ๆ (h มีค่าใกล้ ๆ ศูนย์) พลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) จะมีอิทธิพลต่อ V_T มากกว่า V_R ทำให้ V_T มีค่าติดลบ แต่เมื่ออนุภาคอยู่ห่างกันมากขึ้น (h มีค่ามากขึ้น) V_R มีอิทธิพลต่อ V_T มากขึ้นจึงทำให้ V_T มีค่าเป็นบวกจนกระทั่งมีค่าเป็นบวกสูงสุด และเมื่ออนุภาคอยู่ห่างจากกันออกไปอีก (h มีค่ามากขึ้นไปอีก) V_R และ V_A มีอิทธิพลต่อ V_T เท่ากัน ดังนั้น V_T จึงเท่ากับศูนย์ ทฤษฎี DLVO อธิบายว่าหากอนุภาค 2 อนุภาคเคลื่อนที่แบบ Brownian เข้ามาชนกันด้วยพลังงานจลน์ (kinetic energy) ที่มีค่ามากพอ

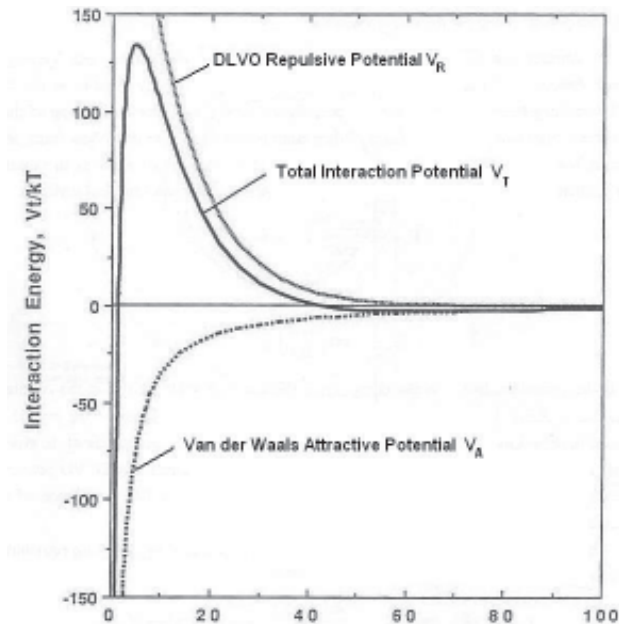


Figure 8. The total interaction potential (V_T) for alumina particles in aqueous medium. Also shown are the V_A (attraction) and V_R (repulsion) curves. The ionic strength and zeta-potential values assumed for the calculations are listed. (Adapted from Carty, 1998)

พลังงานจลน์นั้นจะเอาชนะพลังงานศักย์ผลึก (V_R) ทำให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาอยู่ใกล้กันมากพอที่พลังงานศักย์ดึงดูด (V_A) ดึงให้อนุภาคทั้ง 2 เข้ามาชิดกันแล้วเกิดการดูดจับกันคือเกิด agglomeration เมื่อหลาย ๆ อนุภาคเข้ามาดูดจับกันมากเข้าก็ จะเกิดการ flocculation หรือ coagulation ของกลุ่มอนุภาคตกตะกอนลงสู่ก้นภาชนะ ข้อแตกต่างระหว่างคำว่า flocculation กับ coagulation คือ flocculation มักจะหมายถึงการตกตะกอนที่สามารถเปลี่ยนกลับมาแขวนลอยอยู่ในสมดุอีกครั้งได้ (คือ reversible) ขณะที่ coagulation เป็นการตกตะกอนที่ไม่สามารถเปลี่ยนกลับมาแขวนลอยได้ (คือ irreversible) ("Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes", 2005) ส่วนคำว่า agglomeration เป็นคำกลาง ๆ ซึ่งหมายถึงการที่อนุภาคตั้งแต่สองอนุภาคเข้ามาดูดจับกัน

ได้กล่าวมาแล้วตอนต้นว่าเราสามารถป้องกัน

ไม่ให้อนุภาคดูดจับกันได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่ใช้กันมากคือการทำให้มีประจุไฟฟ้าอยู่รอบ ๆ ผิวของอนุภาค เรียกวิธีนี้ว่า electrostatic stabilization วิธีการดังกล่าวจะส่งผลให้พลังงานศักย์ผลึก (V_R) มีค่าสูง จากสมการที่ (6) จะเห็นได้เราสามารถทำให้มีค่าสูง ๆ ได้โดยทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวอนุภาค (Nernst potential; ψ_0) มีค่าสูง ๆ และจากรูปที่ 7 จะเห็นว่า ψ_0 มีความสัมพันธ์โดยตรงกับ zeta potential (ζ) กล่าวคือ ถ้า ψ_0 มีค่าสูง ๆ จะทำให้ ζ มีค่าสูง ๆ ไปด้วย ดังนั้นจึงอาจจะกล่าวได้ว่าเราอาจจะควบคุมให้อนุภาคแขวนลอยได้อย่างเสถียรมากขึ้นโดยการควบคุม zeta potential (ζ) ของอนุภาคให้มีค่าสูง ๆ เพราะว่าการที่มี zeta potential สูง ๆ เท่ากับการมี V_R สูง ๆ และการที่มี V_R สูง ๆ ทำให้อนุภาคผลึกกันได้น้อย อนุภาคจึงไม่ดูดจับกัน (agglomeration)

References

- Carty, W.M. (1998). Ceramic Laboratory III Manual CES205 Introduction to Ceramic Powder Processing. New York State College of Ceramics at Alfred University, p. 1-35
- Lewis, J.A. (2000). Colloidal Processing of Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 83(10): 2,341-2,359.
- Malvern Instruments Ltd. (2005). Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes. Available from: www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf. Accessed date: Aug 10, 2005.
- Reed, J.S. (1995). Principles of Ceramics Processing. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 658 p.