



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมเมสโซพอร์รัสคาร์บอนซีโรเจลจากกรีซอร์ซินอล
และฟอร์มัลดีไฮด์

Preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and
formaldehyde

โดย

ผศ.ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ และคณะ

เสร็จสิ้นโครงการเมื่อเดือนตุลาคม พ.ศ. 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมเมสโซพอร์รัสคาร์บอนซีโรเจลจากกรีซอร์ซินอล
และฟอร์มัลดีไฮด์

Preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and
formaldehyde

คณะผู้วิจัย

สังกัด

ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์
(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม
(นักวิจัยที่ปรึกษา)

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

ชื่อโครงการ การเตรียมเมสโซพอร์รัสคาร์บอนซีโรเจลจากกรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์
ชื่อผู้วิจัย ผศ.ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย จำนวนเงิน 480,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ 15 พ.ค. 2551 ถึง 15 พ.ค. 2553

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการเพื่อใช้ในการเตรียมคาร์บอนเจลที่มีความพรุนสูงดังนี้ 1) การเตรียมคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 2) การเตรียมคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล และ 3) การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลทำให้แห้งด้วยสุญญากาศ คาร์บอนไครโอเจลและคาร์บอนซีโรเจลจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องดูดซับก๊าซในโตรเจนและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด จากผลการทดลองพบว่า การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถปรับปรุงคุณสมบัติความพรุนของคาร์บอนไครโอเจลได้โดยทำให้รูพรุนมีความสม่ำเสมอมากขึ้นในขณะที่ขนาดของรูพรุนไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ปริมาตรเมสโซพอร์ของคาร์บอนไครโอเจลสามารถเพิ่มได้ดีแต่จำเป็นต้องใช้เวลาอย่างเหมาะสม การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยการทำให้แห้งแบบสุญญากาศสามารถสังเคราะห์เมสโซพอร์รัสคาร์บอนซีโรเจลได้สูงถึง $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$

คำสำคัญ: Mesopore; HCl treatment; Adsorption; Vacuum drying; Hydrothermal

Project Preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde
Researcher Asst. Dr. Kriangsak Kraiwattanawong
 Granted by TRF and MUA for 480,000 Baht
 Researched for 2 year from 15 May 2008 to 15 May 2010

Abstract

This research is to study the process for preparation of high porosity of carbon gels: 1) the preparation of carbon cryogels by HCl solution treatment and 2) the preparation of carbon cryogels by hydrothermal process and 3) the synthesis of carbon xerogels dried by vacuum drying. Carbon cryogels and carbon xerogels are analyzed by nitrogen adsorption apparatus and scanning electron microscope. The results show that the HCl solution can be improve the porosity of carbon cryogels for the more uniform pore size distribution, but not change the average mesopore size. When the hydrothermal process is applied, the mesopore volumes of carbon xerogels can increase significantly under the use of appropriate time. The synthesis of carbon xerogels dried by vacuum drying can be prepared by the high mesopore volume. The mesopore volume of carbon xerogel is up to $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Keyword: Mesopore; HCl treatment; Adsorption; Vacuum drying; Hydrothermal

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนแอโรเจล (Resorcinol-formaldehyde carbon aerogels) หรืออาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล (RF carbon aerogel) เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีความพรุน (Porosity) มาก มีพื้นที่ผิว (Surface area) ตั้งแต่ 500 - 1,200 ตร.ม. ต่อกรัม และมีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า 0.89 - 2.81 ลบ.ซม. ต่อกรัม เนื่องจากคุณลักษณะพิเศษของคาร์บอนแอโรเจล จึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น วัสดุดูดซับในหลอดดูดซับ (packing column) ใน HPLC ตัวดูดซับ (adsorbents) ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้วไฟฟ้า (electrode material) สำหรับ EDLC (electric double layer capacitors) อย่างไรก็ตาม กระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลลต้องทำงานที่ความดันสูง จึงต้องใช้ภาชนะและปั๊มสำหรับความดันสูงอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้และมีการทำงานที่ยุ่งยากซับซ้อน

กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เป็นกระบวนการที่มีต้นทุนถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล และสามารถประยุกต์ใช้สังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอน (Mesoporous carbon) หรือเรียกว่าคาร์บอนไครโอเจล (Carbon cryogel) ซึ่งมีพื้นที่ผิวตั้งแต่ 800 - 1,200 ตร.ม.ต่อกรัม มีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า 0.55 - 1.30 ลบ.ซม.ต่อกรัม

กระบวนการที่ทำให้แห้งแบบซับคริติคอลเป็นวิธีการที่มีราคาถูก สะดวกและใช้เวลาน้อย เช่น การทำให้แห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟ การทำให้แห้งด้วยสุญญากาศ การทำให้แห้งด้วยการพาของอากาศร้อน เป็นต้น จะได้คาร์บอนซีโรเจล โดยมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า 365 ตร.ม.ต่อกรัม มีปริมาตรเมโซพอร์ 0.2 - 0.76 ลบ.ซม.ต่อกรัม

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลที่มีปริมาตรเมโซพอร์สูงด้วยวิธีการที่ไม่ซับซ้อน และการปรับปรุงคุณสมบัติความพรุนของคาร์บอนไครโอเจลด้วย

2. ผลสัมฤทธิ์ของโครงการ

ผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลที่มีปริมาตรเมโซพอร์สูง 0.41 - 1.51 ลบ.ซม.ต่อกรัม และมีพื้นที่ผิว 600 - 800 ตร.ม.ต่อกรัม ด้วยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายและการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ ผู้วิจัยยังสามารถปรับปรุงคุณลักษณะของคาร์บอนไครโอเจลได้โดยการใส่สารละลายกรดไฮโดรคลอริกและกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยทั้งสองวิธีใช้

ผลลัพธ์คล้ายๆ กัน กล่าวคือ สามารถปรับปรุงการกระจายตัวของรูพรุนแคบลงหรือมีรูพรุนขนาดสม่ำเสมอมากขึ้นโดยไม่ส่งผลกระทบต่อเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของเมโซพอร์สคาร์บอน ทำให้เราสามารถปรับปรุงวัสดุคาร์บอนนี้ได้ง่ายยิ่งขึ้น

จากผลงานวิจัยของโครงการนี้ ผู้วิจัยยังไม่สามารถต่อยอดไปในระดับโรงงานต้นแบบ (Pilot plant) ได้เนื่องจากงบประมาณที่จำกัด แต่มีความน่าสนใจในการจะพัฒนาต่อไปในเชิงพาณิชย์ได้ ผู้วิจัยได้เผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 เรื่อง คือ

Kriangsak Kraiwattanawong, Prakob Kitchaiya, Piyasan Prasertthdam, Enhancement for Mesoporous Properties of Carbon Xerogels by Chemical Treatment, International Conference on Science, Technology and Innovation for Sustainable Well-Being, 23-24 July 2009, Mahasarakham University, Khon Kaen, Thailand, 2009.

โดยสามารถพิจารณาได้ตามเอกสารแนบในภาคผนวก

ในปัจจุบัน ผู้วิจัยอยู่ระหว่างการเขียนผลงานวิจัยเพื่อเผยแพร่งานผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติตามที่ สกอ. และ สกว. กำหนด

(ผศ.ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์)
หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)	III
สารบัญ	V
สารบัญตาราง	VI
สารบัญรูป	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 หลักการและเหตุผล	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	3
1.3 รายละเอียดผลงานการดำเนินการของโครงการ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน	4
2.2 เมโซพอร์สคาร์บอน	7
2.3 กระบวนการโซลเจล	8
2.4 รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล	10
2.5 การอบแห้ง	19
2.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะของเมโซพอร์สคาร์บอน	20
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	27
บทที่ 3 การทดลอง	30
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้	30
3.2 วิธีการทดลอง	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย	37
4.1 การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ	37
4.2 การปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้สารละลายกรด	44
4.3 การปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้น้ำ	58
บทที่ 5 สรุปผล	61
เอกสารอ้างอิง	62
ภาคผนวก	64

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 ตารางแผนงานวิจัย.....	3
ตารางที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูพรุนตาม International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).....	7
ตารางที่ 2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจล.....	13
ตารางที่ 2.3 ค่าแรงดึงผิวของตัวละลายที่อุณหภูมิ 50 °C	14
ตารางที่ 2.4 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิโพโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล.....	18
ตารางที่ 2.5 พื้นที่ในการดูดซับต่อ 1 โมเลกุลของก๊าซต่าง ๆ.....	22
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจลและคาร์บอนซีโรเจล.....	32
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจลที่ผ่านการทรีทเมนต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก	34
ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจลที่ผ่านการทรีทเมนต์ด้วยน้ำ	35
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอน	38
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงผลของอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลต่อคุณสมบัติความพรุน.....	41
ตารางที่ 4.3 ความพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	54
ตารางที่ 4.4 ความพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้น้ำเปรียบเทียบกับออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก	60

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเจล.....	12
รูปที่ 2.2 การเติบโตของรีซอร์ซินอลฟอร์มาลดีไฮด์มอนอเมอร์	10
รูปที่ 2.3 กลไกการอบแห้ง.....	20
รูปที่ 2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุที่มีรูพรุน	21
รูปที่ 2.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC	24
รูปที่ 2.6 การหา point B ของกราฟไอโซเทอร์มที่มีความโค้งมาก	25
รูปที่ 4.1 กราฟแสดงคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลและเมโซพอร์สคาร์บอน โครีโอเจลที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนของสารตั้งต้น $R/C = 200$ โมล/โมล $R/W =$ 0.25 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ $R/F = 0.5$ โมล/โมล a) ไอโซเทอร์มการดูดซับ ก๊าซไนโตรเจน b) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์	39
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลและเมโซพอร์สคาร์บอน โครีโอเจลที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนของสารตั้งต้น $R/C = 500$ โมล/โมล $R/W =$ 0.25 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ $R/F = 0.5$ โมล/โมล a) ไอโซเทอร์มการดูดซับ ก๊าซไนโตรเจน b) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์	39
รูปที่ 4.3 กราฟไอโซเทอร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลด้วย อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ กัน.....	42
รูปที่ 4.4 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลด้วย อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ กัน.....	42
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนซีโรเจลที่ใช้อัตราส่วนการสังเคราะห์ต่างๆกัน	43
รูปที่ 4.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกโครีโอเจลและคาร์บอนโครีโอเจลที่ อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] and $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	45
รูปที่ 4.7 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกโครีโอเจลและคาร์บอนโครีโอเจลที่ อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] and $R/W = 0.25$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	46
รูปที่ 4.8 ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกโครีโอเจลและคาร์บอนโครีโอเจลที่ อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] and $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	47
รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครีโอเจลและคาร์บอนโครีโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	49

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.10 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.25$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	50
รูปที่ 4.11 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	51
รูปที่ 4.12 สันฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	55
รูปที่ 4.13 สันฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.25$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	56
รูปที่ 4.14 สันฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm ³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	57
รูปที่ 4.15 ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนบนคาร์บอนไครโอเจล ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน พร้อมทั้งการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์	59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

คาร์บอนเจล (Carbon gels) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel method) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเด่น เช่น มีพื้นที่ผิวสูง มากกว่า 500 ตารางเมตรต่อกรัม มีปริมาณเมสโซพอร์มากกว่า 0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม สามารถนำไฟฟ้าได้ จึงได้มีการนำคาร์บอนเจลมาใช้งานต่างๆ เช่น สารดูดซับในเครื่อง High performance liquid chromatography (HPLC) ขั้วแบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium battery) ขั้วไฟฟ้าสำหรับฟิวเอลเซลล์ (Fuel cell) ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) เป็นต้น คาร์บอนเจลมีราคาสูง เนื่องจากระบวนการทำให้แห้งมีต้นทุนสูง นอกจากนี้ กระบวนการทำให้แห้ง ยังมีความสำคัญต่อการรักษาโครงสร้างของวัสดุที่มีรูพรุน (Porous materials) ที่ใช้วิธีโซลเจล (Sol-gel method) เช่น คาร์บอนเจล ซิลิกาเจล เป็นต้น กระบวนการทำให้แห้ง แบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ กระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล (Supercritical drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) และกระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล (Subcritical drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล เป็นวิธีที่มีต้นทุนน้อย สะดวก รวดเร็ว และมีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์ เมื่อเปรียบเทียบกับ กระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล (Supercritical drying) และกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล ซึ่งเรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) มักจะมีความพรุนน้อย เนื่องจากการยุบตัวของโครงสร้าง เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล และกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง คณะผู้ทำวิจัยจึงให้ความสนใจที่จะศึกษา วิจัย และพัฒนากระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลเพื่อรักษาความพรุนของคาร์บอนซีโรเจล คณะผู้วิจัยคาดว่า จะได้รับความรู้เกี่ยวกับการรักษาโครงสร้างของรูพรุนด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล อันจะเป็นการลดต้นทุนของกระบวนการทำให้แห้ง และจะได้รับองค์ความรู้ที่สามารถรักษาโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ผ่านกระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลได้ รวมถึงการนำ

ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการทำให้แห้งนี้ มาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมภายในประเทศอีกทางหนึ่งด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 พัฒนามะพร้าวโรซิดีของคาร์บอนซีโรเจล (Carbon xerogel) ด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (ขอบเขตเดิม)

1.2.2 ปรับปรุงมะพร้าวโรซิดีของคาร์บอนไครโอเจล (Carbon cryogel) ด้วยการใช้สารละลายกรด หรือ Acid treatment

1.2.3 ปรับปรุงมะพร้าวโรซิดีของคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้น้ำ หรือ Hydrothermal treatment

1.3 รายละเอียดผลงานการดำเนินงานของโครงการ

ตารางที่ 1.1 ตารางแผนงานวิจัย

กิจกรรม	ปีที่ 1 (เดือน 1-12)		ปีที่ 2 (เดือน 1-12)	
	1-6	7-12	1-6	7-12
1. สังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ เพื่อให้มีเมโซพอร์สูง				
2. พัฒนากระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศเพื่อสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลในมีเมโซพอร์มากยิ่งขึ้น				
3.วิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนซีโรเจล ในข้อ 1 และ 2 โดยเครื่องมือวิเคราะห์				
4 ปรับปรุงเมโซพอร์สคาร์บอนไครโอเจลด้วยสารละลายกรด (Acid treatment)				
5 วิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนไครโอเจลในข้อ 4 โดยเครื่องมือวิเคราะห์				
6 ปรับปรุงเมโซพอร์สคาร์บอนไครโอเจลด้วยน้ำ (Hydrothermal treatment)				
7 วิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนไครโอเจลในข้อ 6 โดยเครื่องมือวิเคราะห์				
8 ทำการสรุปโครงการและจัดทำรายงาน				

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์ของธาตุสูง ซึ่งเป็นวัสดุที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางทั้งในงานการดูดซับ อิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงและตัวเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพสูง ในการใช้งานต่างๆ เหล่านี้จึงจำเป็นต้องใช้วัสดุที่มีรูพรุนที่เจาะจง มีความบริสุทธิ์สูงและมีลักษณะเฉพาะ ซึ่งการจำแนกวัสดุเหล่านี้สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ความพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุนและขนาดของรูพรุน ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญ โดยตรงต่อคุณภาพการทำงานของอุปกรณ์หรือเครื่องมือที่ใช้ จากการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร มีความเป็นระเบียบของรูพรุนและความสม่ำเสมอในโครงสร้างสูงนั้น จะช่วยเพิ่มคุณสมบัติเด่นในด้านต่างๆ เช่น เพิ่มพื้นที่ผิว เพิ่มความสามารถในการเก็บประจุ เพิ่มความสามารถในการเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มความสามารถในการคัดแยกขนาดโมเลกุลของสารที่จะผ่านเข้าไปในโครงสร้าง เป็นต้น ซึ่งวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น คาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbons) ซีโอไลต์ (Zeolite) คาร์บอนแอโรเจล (Carbon aerogel) เป็นต้น

วัสดุคาร์บอนนี้มีราคาแพงเนื่องจากต้นทุนการผลิตมีราคาสูง ทั้งราคาของสารตั้งต้น และกระบวนการทำให้แห้ง (Drying) เนื่องจากวิธีการทำวัสดุคาร์บอนให้แห้งมีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ กระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล (Supercritical drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง และ กระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล โดยแต่ละวิธีจะทำให้ได้วัสดุที่ผ่านกระบวนการทำให้แห้ง ซึ่งจะมีชื่อเรียกเป็น แอร์โรเจล (Aerogel) ไครโอเจล (Cryogel) และ ซีโรเจล (Xerogel) ตามลำดับ หลังจากนั้น วัสดุนี้จะผ่านกระบวนการเผาภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อยเพื่อจะได้รับวัสดุคาร์บอน ด้วยกระบวนการทำให้แห้งที่แตกต่างกัน ลักษณะและปริมาณของรูพรุนรวมถึงต้นทุนของวัสดุคาร์บอนที่ได้จึงแตกต่างกัน [1] สำหรับกระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล เป็นวิธีการทำให้เจลแห้งได้ดีที่สุดเนื่องจากเชื่อว่า ระหว่างกระบวนการทำให้แห้งนี้ ไม่มีเฟสระหว่างก๊าซและของเหลว (Gas-liquid interface) เนื่องจากจะ

ทำให้เห็นที่อุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤต ทำให้ไม่มีแรงคาร์ปิลลารี (Capillary force) เกิดขึ้น หากมีแรงคาร์ปิลลารีเกิดขึ้น แรงนี้จะทำลายโครงสร้างของรูพรุน [2] ทำให้ได้คาร์บอนที่ไม่มีรูพรุน (non porous carbon) กระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลเป็นวิธีการทำให้แห้งที่มีราคาสูง เนื่องจากต้องใช้ภาชนะทนแรงดันสูง (High pressure vessel) และปั๊มแรงดันสูง (High pressure pump) นอกจากนี้ ยังมีขั้นตอนที่ซับซ้อน ในเวลานานและยากต่อการใช้งาน กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับกระบวนการทำให้แห้งซึ่งอาศัยหลักการของการระเหิด โดยหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลว แต่มีราคาสูงกว่าวิธีแรก โดยใช้งานที่ความดันต่ำ ดังนั้น กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถทำให้แห้งได้ ถึงแม้ว่าโครงสร้างของเจลจะเสียหายเล็กน้อยจากการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้ อย่างไรก็ตาม เพราะต้องใช้เครื่องทำความเย็นและปั๊มสุญญากาศต่ำมาก (High vacuum pump) จึงมีต้นทุนสูงในระดับหนึ่ง อีกทั้งต้องใช้เวลาในการทำให้แห้ง

กระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล เป็นวิธีที่มีวิธีการทำให้แห้งที่มีราคาถูก ง่าย สะดวกรวดเร็ว เพราะจะทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าจุดวิกฤต การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้มีหลายวิธี เช่น การเป่าด้วยลมร้อน การใช้คลื่นไมโครเวฟ การใช้ความดันต่ำ (Vacuum pressure) และการระเหิดด้วยวิธีอื่นๆ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้ จะมีเฟสระหว่างก๊าซและของเหลวเกิดขึ้นอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ และทำให้เกิดแรงคาร์ปิลลารีซึ่งจะทำให้โครงสร้างของเจลเสียหายได้ง่าย วัสดุคาร์บอนที่ได้จากวิธีนี้ (ซึ่งเรียกว่า คาร์บอนซีโรเจล) จึงมักไม่มีรูพรุนหรือมีค่าความพรุนไม่สูงนัก ทำให้ยากต่อการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนด้วยวิธีนี้ ถึงแม้ว่า การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะทำได้ แต่มีข้อจำกัดบางประการ เช่น การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะมีผลต่อเงื่อนไขการสังเคราะห์ (Synthesis condition) โดยตรง เพราะเงื่อนไขการสังเคราะห์จะแคบมากเพื่อให้ได้วัสดุที่มีความพรุนสูง มีความซับซ้อนในการออกแบบขั้นตอนการทำให้แห้ง และระหว่างกระบวนการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลเจลก่อนทำให้แห้งจะมีความอ่อนไหวต่อปัจจัยแวดล้อมมาก เช่น ความชื้นในอากาศ อุณหภูมิที่ใช้ การออกแบบการอบแห้ง อัตราการทำให้แห้ง เป็นต้น

ถึงแม้ว่าต้นทุนของวัสดุคาร์บอนชนิดนี้คือสารตั้งต้น ซึ่งมีราคาประมาณ 80% ของต้นทุนทั้งสิ้น แต่การทดแทนด้วยสารตั้งต้นตัวอื่น ให้คุณสมบัติของรูพรุนที่แตกต่างออกไป เช่น การใช้ฟีนอล (Phenol) แทนริซอร์ซินอล จะทำให้ได้วัสดุที่มีแต่ไมโครพอร์ ถ้าสังเคราะห์คาร์บอนจากฟีนอลและเฟอร์ฟูรอล (Furfural) ซึ่งได้เมโซพอร์แต่ยากที่จะควบคุมขนาดของรู

พรุนได้ เป็นต้น ดังนั้น การแทนสารตั้งต้นด้วยสารอื่นเพื่อลดต้นทุนจึงไม่เหมาะสม เมื่อพิจารณาการทำให้แห้ง กระบวนการทำให้แห้งแบบขับเคลื่อนด้วยอากาศ เช่น การระเหย ซึ่งมีราคาถูกกว่าและใช้เวลาน้อยในการเตรียมคาร์บอนซีโรเจลที่มีรูพรุน

2.1.1 สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนจะมีผลต่อการถ่ายเทมวลสารและพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการนำไปใช้งานที่หลากหลาย สมบัตินี้ประกอบด้วยขนาดอนุภาค ความหนาแน่น ความพรุน ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area) จากการที่วัสดุชนิดนี้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนให้มีลักษณะตรงต่อการใช้งานจึงเป็นเรื่องสำคัญ โดยเฉพาะในเรื่องขนาดของรูพรุน ซึ่งขนาดของรูพรุนที่ต่างกันจะมีประโยชน์และเหมาะสมสำหรับการใช้งานที่ต่างกัน โดยสามารถแบ่งขนาดของรูพรุนได้ดังตารางที่ 2.1

สำหรับความหนาแน่นนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน [2] คือ 1) ความหนาแน่นเชิงปริมาตร (Bulk density, ρ_b) ซึ่งเป็นความหนาแน่นของเบด (Bed) 2) ความหนาแน่นของอนุภาค (Particle density, ρ_p) เป็นความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) และ 3) ความหนาแน่นของแข็ง (Solid density, ρ_s) เป็นความหนาแน่นส่วนที่เป็นโครงสร้างของแข็ง (Skeletal) ความหนาแน่นอนุภาคจะได้อาจจากการคำนวณของความหนาแน่นเชิงปริมาตรและความพรุนของเบด (ϵ_b) ดังสมการต่อไปนี้

$$\epsilon_b = \frac{V_{\text{Void}}}{V_{\text{total}}} \quad (2.1)$$

หรือ

$$1 - \epsilon_b = 1 - \frac{V_{\text{void}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{total}} - V_{\text{void}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_p}{V_{\text{total}}} = \frac{\rho_p}{\frac{1}{\rho_b}} = \frac{\rho_b}{\rho_p}$$

ดังนั้น

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \epsilon_b} \quad (2.2)$$

ตารางที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูพรุนตามInternational Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [3]

ประเภทของรูพรุน	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (นาโนเมตร)
ไมโครพอร์ (Micropore)	< 2
เมโซพอร์ (Mesopore)	2-50
มาโครพอร์ (Macropore)	> 50

2.2 เมโซพอร์สคาร์บอน (Mesoporous carbons)

เมโซพอร์สคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีลักษณะเฉพาะ มีขนาดของรูพรุนตั้งแต่ 2-50 nm มีพื้นที่ผิวและปริมาตรมาก จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่มีความพิเศษได้แก่ อุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์หรืออุปกรณ์ที่ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูง ตัวอย่างการใช้งานวัสดุเหล่านี้ เช่น ใช้เป็นอิเล็กโทรดตัวเก็บประจุแบบ 2 ชั้น (Electric Double Layer Capacitors) ตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) สารดูดซับที่เลือกจับหรือปล่อยโมเลกุลเฉพาะขนาดที่ต้องการ ใช้ในระบบการควบคุมการส่งยาและการนำส่งยาตรงเป้าหมาย เป็นต้น

ในศึกษาและพัฒนาตัวเก็บประจุแบบสองชั้น [4] มีวัตถุประสงค์ไปที่การพัฒนาวัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุ ซึ่งวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้นั้น เช่น ตัวเก็บประจุแบบสองชั้นของแกรไฟต์ (Graphite) มีความสามารถในการเก็บประจุประมาณ $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ และ คาร์บอนกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิว $200 \text{ m}^2/\text{g}$ มีความสามารถในการเก็บประจุ 400 F/g แต่ในการใช้งานจริง คาร์บอนกัมมันต์สามารถเก็บประจุได้เพียง 40 F/g ประมาณหนึ่งในสิบของทฤษฎีเท่านั้น ด้วยลักษณะทั่วไปของคาร์บอนกัมมันต์ที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์เป็นส่วนใหญ่ เมื่อนำไปใช้งานในการเก็บประจุจะถูกจำกัดด้วยขนาดของรูพรุนแบบไมโครพอร์ เนื่องจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถแพร่เข้าไปได้ถึงทั้งรูพรุนแบบไมโครพอร์ ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนาขนาดของรูพรุนให้มีขนาดมากกว่า 2 nm สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Aqueous electrolyte) และขนาดของรูพรุนมากกว่า 5 nm สำหรับออร์แกนิกอิเล็กโทรไลต์ (Organic electrolyte) ซึ่งเป็นขนาดรูพรุนแบบเมโซพอร์

จากการศึกษาตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่ง [5] คือการมีพื้นที่ผิวสูงและมีความพรุนมาก ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน โดยในการใช้งานนั้น โมเลกุลของสารตั้งต้นจะดูดซับและแพร่ไปถึงตำแหน่งกระตุ้นที่อยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าหากรูพรุนมีขนาดเล็กเกินไปหรือมีรูพรุนแบบไมโครพอร์ จะทำให้เกิดการอุดตันของโมเลกุลของสารตั้งต้นในรูพรุน ดังนั้นความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยชนิดของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับ ดังนั้น การมีรูพรุนแบบเมโซพอร์จะทำให้ความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของสารตั้งต้นได้มากขึ้น

จากการนำมาใช้งานดังกล่าว ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนให้มีคุณสมบัติตามต้องการนั้น เทคนิคการสังเคราะห์จึงเป็นเรื่องที่สำคัญ ซึ่งคุณสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุนจะขึ้นกับเทคนิคการสังเคราะห์และในการสังเคราะห์ควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพของวัสดุ รวมถึงความยากง่าย และต้นทุนในการสังเคราะห์ด้วย

2.3 กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel Processing) [6]

กระบวนการโซลเจลเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์และความพรุนสูง [4] เป็นวิธีที่สามารถหลีกเลี่ยงการสังเคราะห์วัสดุที่ต้องใช้ความดันและอุณหภูมิสูง โดยสามารถสังเคราะห์วัสดุที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง ซึ่งกระบวนการโซลเจลมีประโยชน์ต่อการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนหลายประการ [7] เช่น

- สามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเฉพาะตัว เนื่องจากเป็นการเตรียม
- สารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่าง ๆ ที่ต้องการได้ง่าย
- สามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อควบคุม การเรียงตัวของโมเลกุลของสารขนาดเล็ก
- สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการด้วยการปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้น
- สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม
- ฯลฯ

โดยกระบวนการโซลเจลประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ การเตรียมเจล (Preparation of gel) การทำให้เกิดเจล (Gelation) และการทำให้แห้ง (Drying of the wet gel) ตามลำดับ

2.3.1 การเตรียมเจล

ขั้นตอนกระบวนการโซลเจล คือ การผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับสารตัวทำละลาย โดยคุณสมบัติและโครงสร้างของเจลที่ได้จะขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้นและตัวทำละลาย โดยสามารถแบ่งชนิดของเจลตามชนิดของสารตั้งต้นและชนิดของสารตัวทำละลายได้ดังนี้

ก. การแบ่งชนิดของเจลตามชนิดของสารตั้งต้น

- เจลอนินทรีย์ (Inorganic gel) [5] เตรียมได้จากสารจำพวกเมทัลอัลคอกไซด์ (Metal Alkoxide) ที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น เตตระเมทอกซีไซเลน (Tetramethoxysilane) เตตระเอทอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum oxide) โครเมียมออกไซด์ (Chromium oxide) ทินออกไซด์ (Tin oxide) เป็นต้น

- เจลอินทรีย์ (Organic gel) [8] เตรียมได้จากสารประกอบของไฮดรอกซีเลทเบนซีน (Hydroxylated benzene) และสารประกอบของอัลดีไฮด์ (Aldehyde) สารประกอบของไฮดรอกซีเลทเบนซีน เช่น ฟีนอล (Phenol) แคทชอล (Catechol) รีซอร์ซินอล (Resorcinol) ฟลอโรกลูซินอล (Phloroglucinol) เป็นต้น และสารประกอบของอัลดีไฮด์ เช่น ฟอรัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เฟอรัลฟูรัล (Furfural) เป็นต้น

ข. การแบ่งชนิดของเจลตามชนิดของสารตัวทำละลาย [2]

- ไฮโดรเจล (Hydrogel) เป็นเจลที่ได้จากการผสมสารตั้งต้นกับน้ำ

- ไลโอเจล (Lyogel) เป็นเจลที่ได้จากการผสมสารตั้งต้นกับสารละลายอินทรีย์ (Organic solvent) เช่น อะซิโตน (Acetone) เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) นอร์มัลโพรพานอล (N-propanol) ไอโซโพรพานอล (Iso-propanol) เป็นต้น

2.3.2 การทำให้เกิดเจล

หลังจากการผสมสารตั้งต้นกับตัวทำละลาย สารละลายจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation) สารประกอบที่เกิดขึ้นจะอยู่ในลักษณะของโซล (Sol) ซึ่งเป็นอนุภาคคอลลอยด์ (Colloid) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1-1000 นาโนเมตร เมื่อโซลเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างต่อเนื่องทำให้เกิดเป็นเจล (Gel)

2.3.3 การทำเจลให้แห้ง

การทำให้แห้งเป็นกระบวนการกำจัดน้ำที่มีอยู่มากในไฮโดรเจล ผลของการทำให้แห้งนั้นอาจทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัวลง (Collapse) ในการควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้สามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุน ปัจจัยที่มีผลต่อการทำให้แห้ง เช่น วิธีการทำให้แห้ง อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการไหลของอากาศบนผิวหน้า ขนาดของตะกอน เป็นต้น ซึ่งมีวิธีการทำให้แห้ง[1-2] ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล (Supercritical drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่าแอโรเจล (Aerogel) การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่าไครโอเจล (Cryogel) และการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล (Subcritical drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่าซีโรเจล (Xerogel)

2.4 รีซอร์ซินอลฟอर्मัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Resorcinol-formaldehyde carbon gel)

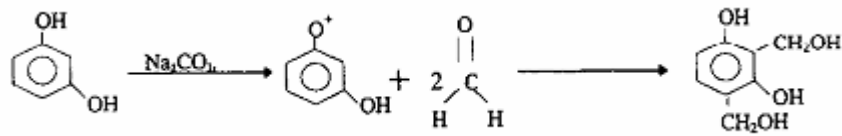
รีซอร์ซินอลฟอर्मัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (RF carbon gel) เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเตรียมได้จากรีซอร์ซินอลและฟอर्मัลดีไฮด์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังเตรียมในภาวะที่ไม่รุนแรง โดยการเตรียมคาร์บอนเจลเริ่มจากการผสมสารละลายตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ไฮโดรเจล จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการทำให้แห้ง และตามด้วยการไพโรไลซิสจะกลายเป็นอนุภาคคาร์บอนในที่สุด ด้วยคุณสมบัติที่มีความพรุนมากและมีปริมาตรแบบเมโซพอร์ คาร์บอนเจลจึงเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับทั้งในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography) ใช้เป็นอิเล็กโทรดตัวเก็บประจุแบบ 2 ชั้น [4, 9-10] ฉนวนกันความร้อน ขั้วแบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium battery) และตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยการเปลี่ยนภาวะการสังเคราะห์ โดย

ปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างของรูปพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอน เช่น อัตราส่วนสารตั้งต้น [1, 11] ค่า pH [4, 8] วิธีการทำให้แห้ง [1, 12-13] อุณหภูมิของการไพโรไลซิส [4, 13-14] เป็นต้น ถ้าหากสามารถควบคุมปัจจัยเหล่านี้และออกแบบกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อโครงสร้างอย่างเหมาะสมก็จะสามารถป้องกันการถูกทำลายของโครงสร้างของรูปพรุนได้ ซึ่งการสังเคราะห์คาร์บอนเจล มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

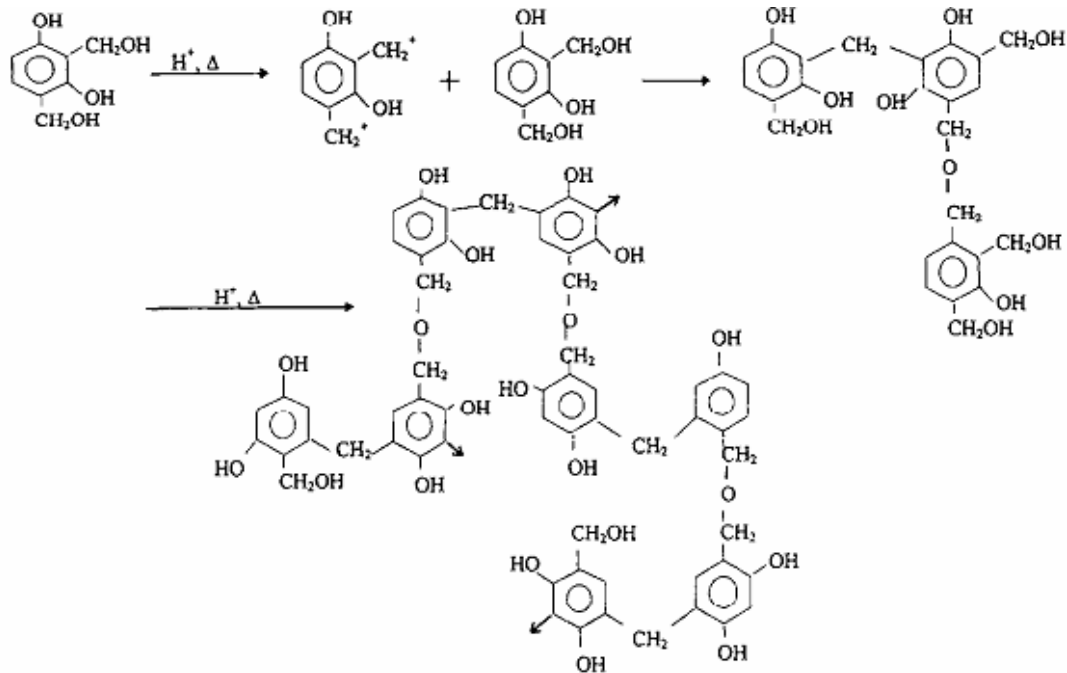
2.4.1 การเตรียมเมโซพอร์สคาร์บอนเจล [2]

รีซอร์ซินอล (1,3-dihydroxybenzene, $C_6H_4(OH)_2$) เป็นสารประกอบฟีนอลิก (Phenolic) ไตรฟังก์ชันนอล (Tri-functional) จะเกิดปฏิกิริยาการเพิ่ม (Addition reaction) ด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ (HCHO) ในตำแหน่งที่ 2, 4 หรือ 6 ของวงอะโรมาติก (Aromatic) เกิดเป็นรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์มอนอเมอร์ (Resorcinol-formaldehyde monomer) หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาcondensation reaction โดยการรวมตัวกับมอนอเมอร์อื่น ด้วยพันธะเมทิลีนบริดจ์ (Methylene bridges, $-CH_2-$) และเมทิลีน อีเทอร์บริดจ์ (Methylene ether bridges, $-CH_2OCH_2-$) จากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหของพอลิเมอร์ (Polymer) และเติบโตเป็นคอลลอยด์ที่เรียกว่า โซล และจะฟอร์มตัวกลายเป็นเจล ซึ่งเจลที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นโซ่และวงแสดงดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจลแสดงดังตารางที่ 2.2

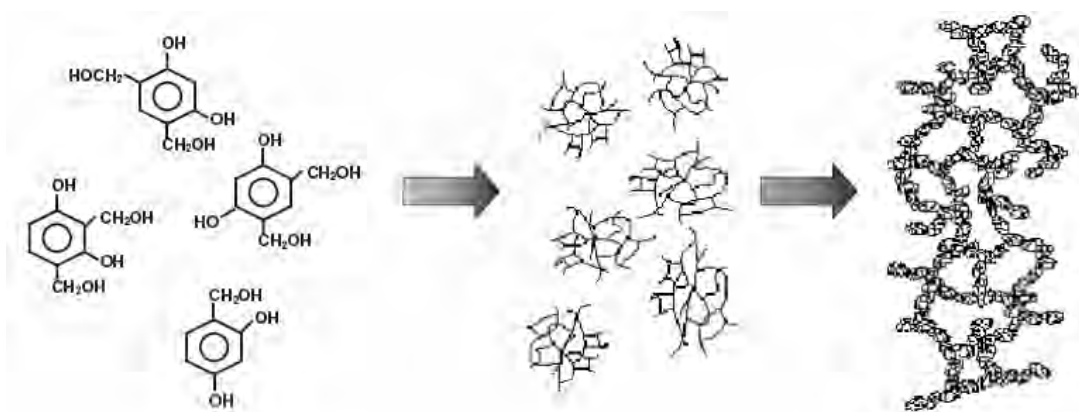
1. Addition Reaction.



2. Condensation Reaction



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของเจล [2]



รูปที่ 2.2 การเติบโตของรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์มอนอเมอร์ [2]

ตารางที่ 2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจล [2]

ปัจจัย	ผลกระทบ
การลดความเข้มข้นสารตั้งต้น (เช่น ลค อัตรา ส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ (R/F) ลคอัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อตัวทำละลาย (R/W) ลคอัตราส่วนโมล ของส่วนรีซอร์ซินอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C))	- ขนาดของอนุภาคและรูพรุนเล็กลง - เพิ่มพื้นที่ผิวของซีโรเจล - เพิ่ม ความจุทางไฟฟ้า (Electrochemical capacitance) - ปริมาตรของรูพรุนของซีโรเจลจะขึ้นกับค่า pH
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด	- เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ (Low RF) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนจะกว้าง - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง (High RF) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนจะแคบมาก
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส	- เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ เจลที่ได้จะมีพื้นที่ผิวต่ำ อนุภาคมีขนาดใหญ่และมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงเจลที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูง อนุภาคมีขนาดเล็กและมีความแข็งแรงเชิงกลสูง
การเพิ่มค่า pH	- เพิ่มพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และความจุทางไฟฟ้าของคาร์บอนแอโรเจล - ไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวของคาร์บอนซีโรเจล - เพิ่มปริมาตรของรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่มีค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง - ความจุทางไฟฟ้าของคาร์บอนซีโรเจลจะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา
เพิ่มอุณหภูมิ	- ทำให้การเกิดเจลเร็วขึ้น

2.4.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญของการสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอน การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้งนั้น จะช่วยลดแรงคาปิลลารีที่เกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการทำให้แห้งได้ การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายทำได้โดยการเลือกตัวทำละลายอื่นที่มีค่าแรงตึงผิวที่มีค่าน้อยกว่าตัวทำละลายที่อยู่ภายในรูพรุนของเจล ตัวอย่างตัวทำละลายที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย แสดงดังตารางที่ 2.3 อย่างไรก็ตามในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะเกิดแรงจากการแลกเปลี่ยนที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของเจลได้เช่นกัน

ตารางที่ 2.3 ค่าแรงตึงผิวของตัวละลายที่อุณหภูมิ 50 °C (จากโปรแกรม Hysys 3.3)

สารตัวทำละลาย	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ค่าแรงตึงผิว (dyn/cm)
น้ำ	988.2	67.94
อะซีโตน	751.6	20.66
เอทานอล	764.0	19.89
เทอร์เชียรี-บิวทานอล	780.9	17.71

2.4.3 กระบวนการทำให้แห้ง (Drying Process)

จากกระบวนการข้างต้นจะได้ไฮโดรเจล คือเจลที่ยังคงมีน้ำอยู่ในโครงสร้าง จึงต้องผ่านกระบวนการทำให้แห้ง เพื่อให้ได้เจลที่ปราศจากน้ำภายในโครงสร้าง ซึ่งกระบวนการทำให้แห้งมีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง และการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล ด้วยกระบวนการทำให้แห้งที่แตกต่างกัน ลักษณะโครงสร้างของรูพรุน รวมถึงราคาต้นทุนของวัสดุคาร์บอนที่ได้จึงมีความแตกต่างกันด้วย ซึ่งแต่ละกระบวนการมีหลักการทำให้แห้งดังนี้

2.4.3.1 การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล

การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล เป็นวิธีการทำให้แห้งที่ภาวะเหนือวิกฤติ ทำให้สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลว โดยมีขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง หากใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำต้องทำการแลกเปลี่ยนน้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ที่มีจุดเยือกแข็งต่ำทำให้ไม่เกิดการแข็งตัวเมื่อทำการแลกเปลี่ยนกับคาร์บอนไดออกไซด์เหลว และสามารถละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์ได้สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์อื่น เช่น อะซิโตน ($T_c=235^{\circ}\text{C}$, $P_c=4.7\text{MPa}$) [2] หลังจากนั้นจึงทำให้แห้งด้วยการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เหลวและทำการเปลี่ยนภาวะให้เข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤติของคาร์บอนไดออกไซด์ ($T_c=31^{\circ}\text{C}$, $P_c=7.4\text{MPa}$)

2.4.3.2 การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เป็นวิธีการทำให้แห้งโดยการทำให้ตัวทำละลายถึงจุดเยือกแข็ง แล้วลดความดันลงจนเกิดการระเหิดของตัวทำละลายออกไป ซึ่งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างของเหลวและก๊าซ แต่จะเกิดปัญหากับโครงสร้าง หากตัวทำละลายที่ใช้ มีการขยายตัวสูงเมื่อเป็นของแข็งจะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการพังทลายได้ จึงต้องทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนที่จะทำให้แห้งแบบแช่แข็ง ซึ่งสารที่มักใช้ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น เทอร์เชียรีบิวทานอล [1, 15] ซึ่งเกิดการขยายตัวที่ต่ำกว่าน้ำ

2.4.3.3 การทำให้แห้งแบบซับคริติคอล

การทำให้แห้งแบบซับคริติคอล เป็นวิธีการทำให้แห้งที่ภาวะต่ำกว่าวิกฤติ ทำให้เกิดเฟสก๊าซและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ตัวอย่างของการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้ เช่น การอบแห้ง (Evaporative drying) [1] การทำให้แห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave drying) [16] การทำให้แห้งด้วยสุญญากาศ (Vacuum drying) [8] และการทำให้แห้งด้วยการพาของอากาศ (Convective air drying) [17-18] เป็นต้น

จากการปรับปรุงโครงสร้างของคาร์บอนเจล พบว่า การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลจะได้แอโรเจลที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีปริมาตรรูพรุนมาก เนื่องจากไม่เกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลว ทำให้ไม่มีแรงคาปิลลารีเกิดขึ้นซึ่งแรงนี้จะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัว การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลจึงเป็นวิธีการที่สามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุน

ได้ แต่เนื่องด้วยเป็นวิธีที่มีราคาสูง เพราะต้องใช้ภาชนะทนแรงดันสูง (High pressure vessel) และปั๊มแรงดันสูง (High pressure pump) นอกจากนี้ยังใช้เวลานานในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย จากเหตุผลดังกล่าวการทำให้แห้งแบบแช่แข็งจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ที่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลวได้เช่นเดียวกัน และมีราคาถูกกว่าวิธีแรก แต่อย่างไรก็ตามยังมีราคาต้นทุนที่ค่อนข้างสูง เพราะต้องใช้เครื่องทำความเย็นและปั๊มสุญญากาศต่ำมาก (High vacuum pump) อีกทั้งยังต้องใช้เวลานานในการทำให้แห้ง

การทำให้แห้งแบบแช่แข็งจะได้น้ำคาร์บอนที่มีความพรุนต่ำ เมื่อเทียบกับการทำให้แห้งแบบแช่แข็งและการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เนื่องจากเกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างของรูพรุน อันเนื่องมาจากแรงตึงผิวของตัวทำละลาย ซึ่งแรงตึงผิวนี้อาจทำให้เกิดแรงคาปิลลารีในรูพรุนที่มีขนาดเล็กและทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุนเสียหาย แต่เนื่องจากเป็นวิธีที่มีราคาถูก ง่าย และสะดวก จึงเป็นที่สนใจในการศึกษาและปรับปรุงวิธีการให้มีประสิทธิภาพเทียบเท่าวิธีการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

2.4.4 การไฟโรไลซิส

การไฟโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายสารอินทรีย์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงในที่อับอากาศ เป็นกระบวนการทางเคมีที่ผันกลับไม่ได้ การไฟโรไลซิสของสารชีวมวลโดยทั่วไปเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ คือ การหลุดออกของน้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และการสลายสารประกอบอินทรีย์ต่างๆที่ตกค้าง ซึ่งขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาดรูพรุน การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อน เจลที่ผ่านการทำไฟโรไลซิสจะเรียกว่าคาร์บอนเจล (Carbon gel) โดยส่วนใหญ่การทำไฟโรไลซิสนั้นจะใช้เตาปฏิกรณ์ โดยขั้นตอนแรกจะให้ก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน หรือ ฮีเลียม ผ่านเข้าไปในเตาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง เพื่อทำการไล่อากาศออกจากเตาปฏิกรณ์ หลังจากนั้นจะเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 600-2100 °C [2] ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการไฟโรไลซิสนั้นจะส่งผลต่อคุณสมบัติของคาร์บอนเจล แสดงดังตารางที่ 2.4

การไฟโรไลซิสวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเป็นปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ของถ่านคาร์บอน ซึ่งการไฟโรไลซิสในที่อับอากาศที่ได้

คาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก เรียกว่า คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) โดยปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิส มีดังนี้

2.4.4.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการไพโรไลซิส โดยจะทำให้ส่วนประกอบของคาร์บอน และปริมาณสารระเหยเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอุณหภูมิการไพโรไลซิสนั้นสามารถแบ่งออก เป็น 3 ช่วง [4, 14] คือ ช่วงแรกเป็นช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 80 °C ในช่วงนี้ปริมาณสารระเหยจะยังไม่มาก และสารส่วนใหญ่ที่ระเหยออกมาจะเป็นความชื้นที่มีอยู่ในวัสดุ ซึ่งจะทำให้น้ำหนักลดลง 7% โดยมวล ช่วงที่สองเป็นช่วงอุณหภูมิระหว่าง 80-300 °C ในช่วงอุณหภูมินี้สารประกอบอินทรีย์ที่ตกค้างจะถูกปลดปล่อยออกมาทำให้น้ำหนักลดลง 5% โดยมวล และสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 300-750 °C น้ำหนักลดลง 36% โดยมวล จากกระบวนการผลิตคาร์บอน การสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O bond) จะใช้พลังงานประมาณ 200~300 kJ/mol และการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H bond) จะใช้พลังงานประมาณ 400~500 kJ/mol

2.4.4.2 ขนาดของวัสดุ

ขนาดของวัสดุจะมีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส คือ วัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก และการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเกิดได้เร็ว และในกรณีที่วัสดุมีขนาดใหญ่ การให้ความร้อนจะช้าทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยต่ำกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็ก การกระจายของอุณหภูมิจะไม่สม่ำเสมอทำให้อัตราการสลายของสารอินทรีย์ไม่คงที่

ส่วนการทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะส่งผลให้ปริมาณของมาโครพอร์ลดลง ซึ่งเกิดจากการหดตัวของโครงสร้างส่งผลให้เกิดการเพิ่มจำนวนของไมโครพอร์และเมโซพอร์ขึ้น ทำให้พื้นที่หน้าผิวมีค่าเพิ่มขึ้น การทำไพโรไลซิสของซีโรเจลจะทำให้เกิดการหดตัวเพิ่มขึ้น 20 % โดยมวล และมวลสารลดลง 50 % โดยมวล

ตารางที่ 2.4 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล [2]

ปัจจัย	ผลกระทบที่เกิดขึ้น
การเพิ่มอุณหภูมิของการทำไฟโรไลซิส	-ลดองค์ประกอบของคาร์บอนที่เป็นออกซิเจน -พื้นที่ผิวหน้าของคาร์บอนแอโรเจลและซีโรเจลลดลง -ปริมาตรของคาร์บอนแอโรเจลและซีโรเจลลดลง -ทำให้เกิดการกระจายตัวของไมโครพอร์มากขึ้น -ทำให้เกิดการกระจายตัวไมโครพอร์ มากขึ้นเมื่อเป็นคาร์บอนที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนของสารตั้งต้น/ตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) มีค่าน้อย
การเพิ่มเวลาการกระตุ้น	- ขนาดของรูพรุน ปริมาตร และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น - เพิ่มความจุไฟฟ้า (electrochemical capacitance)

2.4.5 การกระตุ้น (Activation) [2]

การสังเคราะห์ออร์แกนิกแอโรเจลและออร์แกนิกซีโรเจลสามารถกระตุ้น (Activation) ได้ หลังจากการไฟโรไลซิส ด้วยก๊าซ เช่น อากาศ ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น การกระตุ้นของออร์แกนิกเจลนั้นเป็นการประยุกต์จากการกระตุ้นของคาร์บอนกัมมันต์ เช่น การกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ (Thermal Activation) โดยการไหลผ่านของอากาศด้วยก๊าซดังกล่าวที่อุณหภูมิ 750-1000 °C หรืออุณหภูมิที่ใช้ในการไฟโรไลซิส เป็นเวลา 1-7 ชั่วโมง หลังจากนั้นผ่านไนโตรเจนบริสุทธิ์เข้าไปในสารตัวอย่างเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเข้าไปแทนที่คาร์บอนไดออกไซด์ และลดอุณหภูมิลงให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง การเพิ่มเวลาในการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการเพิ่มปริมาตรของรูพรุน เพิ่มช่วงของไมโครพอร์ และเมโซพอร์ เช่น คาร์บอนแอโรเจล ที่กระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จะมีพื้นที่ผิว 2600 m²/g และเมื่อกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุแบบสองชั้นมีปริมาณมาก โดยสรุปแล้วผลกระทบและคุณสมบัติของคาร์บอนเจลกับการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นแสดงดังตารางที่ 2.4

2.5 การอบแห้ง

การอบแห้งเป็นกระบวนการ การกำจัดน้ำซึ่งมีอยู่มากในไฮโดรเจล ผลของการทำให้แห้งจะทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้าง และจากการควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้ได้ขนาดรูพรุนตามความต้องการ โดยอาศัยการควบคุมปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการทำให้แห้ง เช่น อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการไหลของอากาศบนผิวหน้า และขนาดของตะกอนของโซล เป็นต้น การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้เป็นวิธีทางความร้อน โดยการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการระเหยน้ำออกจากตัวกลางซึ่งส่วนใหญ่เป็นอากาศร้อนและแห้ง โดยอากาศดังกล่าวนอกจากจะเป็นแหล่งความร้อนเพื่อการระเหยแล้วยังทำหน้าที่พาความชื้นจากการระเหยออกจากห้องอบอีกด้วย

2.5.1 กลไกการอบแห้ง

กลไกการอบแห้งสามารถแบ่งเป็นช่วงใหญ่ๆ ได้ 2 ช่วงดังนี้

2.5.1.1 ช่วงที่มีอัตราการระเหยคงที่ (Constant Rate Period)

การอบแห้งในช่วงนี้เป็นช่วงที่มีอัตราการระเหยต่อพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นกับเวลา ซึ่งการระเหยของน้ำจะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของของแข็ง เมื่อน้ำที่ผิวของของแข็งระเหยไป น้ำในรูพรุนจะเคลื่อนตัวมาแทนที่กระบวนการนี้เป็นไปอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งที่ผิวของแข็งเริ่มแห้ง ซึ่งปริมาณของเจลที่ลดลงในช่วงนี้จะเท่ากับปริมาณของของเหลวที่ระเหยออกไป

2.5.1.2 ช่วงที่มีอัตราการระเหยลดลง (Falling Rate Period)

การอบแห้งในช่วงนี้เป็นช่วงที่ปริมาณน้ำที่ผิววัสดุแห้งลง เมื่อน้ำระเหยมาที่ผิวหน้าวัสดุไม่ทัน อัตราการระเหยต่อหน่วยพื้นที่และเวลาก็จะลดลง ในช่วงนี้อุณหภูมิที่ผิวอาจค่อยๆ เพิ่มขึ้น และอัตราการระเหยอาจจะแปรผันตรงกับค่าความชื้นที่เหลืออยู่ หรือถูกควบคุมด้วยแรงคาปิลลารี อันเนื่องมาจากความต่างศักย์ของความดันในรูพรุนซึ่งต่อเนื่องกันแบบหลอดเล็กๆ ซึ่งแรงดันนี้จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนและแรงดึงดูดผิวของของเหลว [7] ดังสมการต่อไปนี้

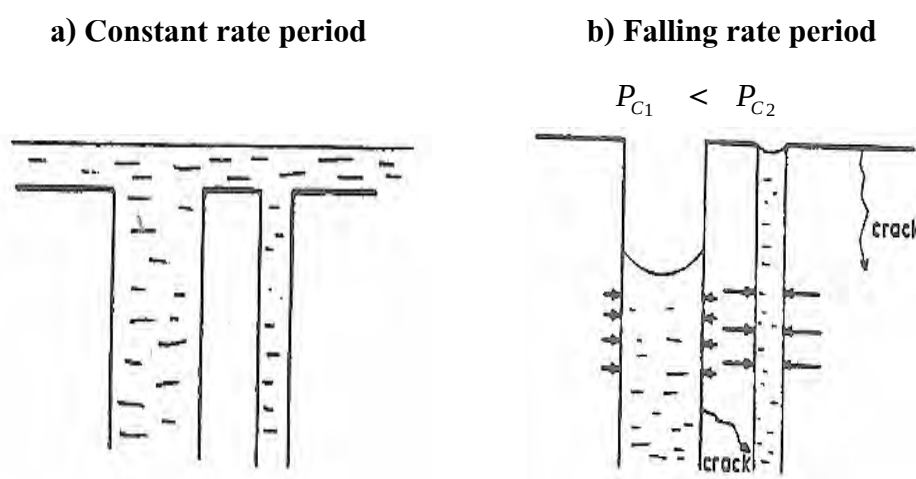
$$P_c = -\frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{a} \quad (2.3)$$

โดยที่ a = ค่ารัศมีของท่อ

γ_{LV} = แรงจำเพาะที่เกิดที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและไอหรือค่าแรงตึงผิวของของเหลว

θ = มุมสัมผัส

จากสมการเครื่องหมายลบในสมการหมายถึงของเหลวตกอยู่ภายใต้แรงดึง และพบว่าแรงคาปิลลารีจะลดลงเมื่อรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น และเมื่อมีค่าแรงตึงผิวของของเหลวลดลง จากรูปที่ 2.3 (b) แสดงแรงดันในเฟสของเหลวที่กระทำต่อรูพรุนขนาดเล็ก (P_{C2}) ซึ่งจะมีค่ามากกว่าแรงที่กระทำต่อรูพรุนขนาดใหญ่ (P_{C1}) ทำให้เกิดการไม่สมดุลระหว่างความดันในเฟสของเหลวกับแรงดึงที่กระทำต่อเนื้อวัสดุ และเมื่อแรงดังกล่าวที่เกิดขึ้นมีค่ามากกว่าค่าความแข็งแรงของวัสดุจะทำให้ผนังระหว่างรูพรุนแตกจนทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัว



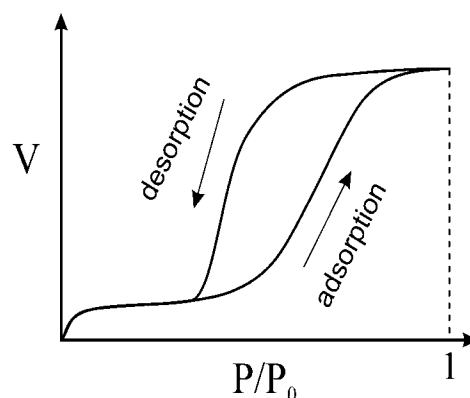
รูปที่ 2.3 กลไกการอบแห้ง [7]

2.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะของเมโซพอร์สคาร์บอน

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน เป็นสิ่งสำคัญในการอธิบายคุณสมบัติของเมโซพอร์สคาร์บอน และจากการวิเคราะห์คุณสมบัติดังกล่าวจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพเหมาะสมตามความต้องการ

2.6.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว

การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุน ทำได้โดยการศึกษาการดูดซับก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน คริปตอน ซีนอน เป็นต้น โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลว ดังตารางที่ 2.5 ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยปกติจะใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่จุดสมดุล ณ ภาวะมาตรฐาน (จุดเดือด -195.8°C) ดังรูปที่ 2.4 ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ จากการเพิ่มความดันของก๊าซไนโตรเจน (P) จนมีความดันเท่ากับความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน (P_0) ตามอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ ทำให้เกิดการดูดซับ จากนั้นจะค่อยๆ ลดความดันของก๊าซไนโตรเจนทำให้เกิดการคายซับขึ้น จะได้ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของก๊าซไนโตรเจน โดยจะแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่ปริมาณของสารดูดซับมีผลอย่างไรต่อความดันที่ภาวะสมดุล



รูปที่ 2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุที่มีรูพรุน [3]

ตารางที่ 2.5 พื้นที่ในการดูดซับต่อ 1 โมเลกุลของก๊าซต่าง ๆ [5]

สารดูดซับ	อุณหภูมิ (K)	พื้นที่หน้าตัดการดูดซับของสาร ควบแน่นที่กระทำบนผิวชั้นเดียว (nm ²)
ไนโตรเจน(N ₂)	77	0.162
อาร์กอน (Ar)	77	0.138
คริปตอน (Kr)	77	0.152
ซีนอน (Xe)	77	0.168
ออกซิเจน (O ₂)	77	0.141
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	195 273	0.163 0.321
บิวเทน (n-C ₄ H ₁₀)	293	0.307
เบนซีน (C ₆ H ₆)		

วัสดุที่มีความพรุนที่มีขนาดรูพรุน 5-50 นาโนเมตรนั้นจะให้กราฟการดูดซับและการคายซับของอาร์กอนและไนโตรเจนที่ 195 °C และของนอร์มัลเพนเทนที่ 0 °C มีลักษณะของฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) คือเส้นกราฟสองเส้นไม่ทับกันในช่วง เนื่องจากการควบแน่นในรูขนาดเล็ก (Capillary condensation) กระบวนการที่เกิดขึ้นจะเป็นกระบวนการที่ย้อนกลับก็ต่อเมื่อปลายทั้งสองข้างของเส้นกราฟทั้งสองทับกัน

ไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพมีความหลากหลาย ขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ ตามหลักการแบ่งของ IUPAC แบ่งออกได้เป็น 6 ชนิด คือ

1. ชนิดที่ 1 (Type I) เรียกว่าไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) เป็นรูปแบบการดูดซับ ของรูพรุนขนาดเล็กหรือไมโครพอร์ทั่วไป ซึ่งเป็นการดูดซับเชิงเคมี มักจะพบในวัสดุที่มีความพรุน แต่ผิวหน้ามีพื้นที่ผิวภายนอกต่ำ เช่น ซีโอไลต์ ถ่านกัมมันต์บางชนิด ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วในตอนต้น และเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการดูดซับคงที่ กรณีเช่นนี้ปริมาตรของรูพรุน จะมีค่ามากกว่าปริมาตรที่ทำให้เกิดการดูดซับชั้นเดียวมาก การดูดซับแบบนี้จะพบได้ในการดูดซับที่ย้อนกลับได้

2. ชนิดที่ 2 (Type II) บางครั้งจะเรียกว่าไอโซเทอร์มรูปตัวเอส (S-Shaped isotherm) เป็นรูปแบบการดูดซับเชิงกายภาพ ของของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous solid) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ หรือมาโครพอร์ส ซึ่งการดูดซับเกิดย้อนกลับได้

3. ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกแก้ว และไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข้า ไอโซเทอร์มแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย จะเกิดกับการดูดซับที่อ่อน เกิดเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับ และตัวดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับของสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากที่มีผิวหน้าถูกคลุมหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองมีค่าสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ได้แก่ การดูดซับของไอน้ำบนแกรไฟต์

4. ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ส การดูดซับในช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำจะเหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อค่า P/P_0 มาก ซึ่งทำให้เกิดฮิสเทอรีซิสลูป ซึ่งเกิดจากเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายซับไม่ทับกัน เนื่องจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี เพราะการคายเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงคาปิลลารี ขนาดของการเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุนได้

5. ชนิดที่ 5 (Type V) เหมือนกับชนิดที่ 4 ต่างกันเพียงการควบแน่นในรูพรุนในกรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อค่า P/P_0 สูงกว่า เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับมีค่าต่ำ ส่วนฮิสเทอรีซิสลูปจากการดูดซับและการคายซับก็เกิดจากการเอาชนะแรงคาปิลลารีในการดึงตัวถูกดูดซับออกมาไอโซเทอร์มชนิดนี้จะพบไม่บ่อยนัก

6. ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่า ไอโซเทอร์มแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ซึ่งพบได้ไม่บ่อยนัก เกิดจากการดูดซับทีละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและความเป็นระเบียบสูง ความชันของเส้นกราฟจะขึ้นกับอุณหภูมิ

จากไอโซเทอมแบบที่ 1 การดูดซับสามารถอธิบายได้โดยสมการของแลงเมียร์

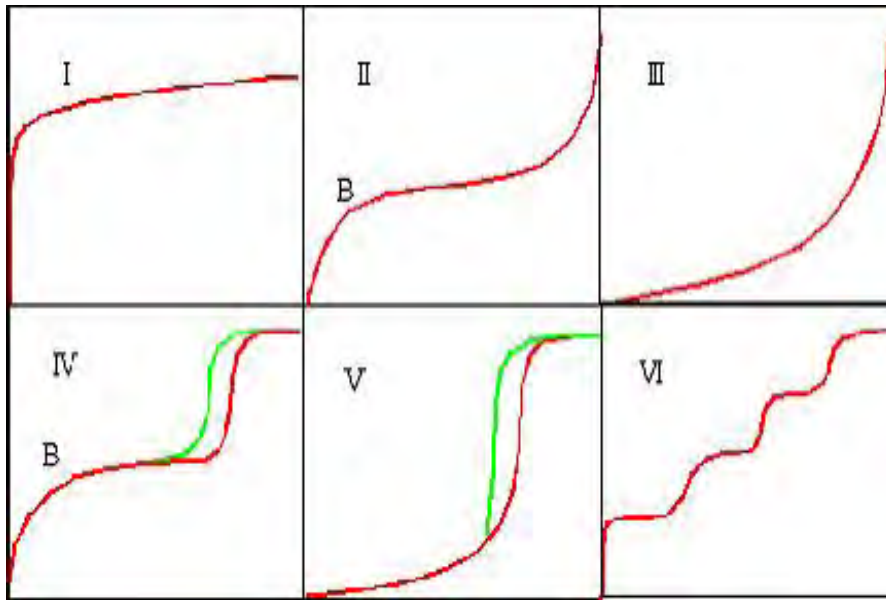
$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP_A}{1 + bP_A} \quad (2.4)$$

เมื่อ V = ปริมาตรสารดูดซับ (cm^3)

V_m = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุนแบบโมเลกุลชั้นเดียว (Mono-molecule Layer) ปกคลุมทั่วผิวรูพรุน (cm^3)

b = อุณหภูมิ (function of temperature) (K)

P_A = ความดันของก๊าซ A ที่มาดูดซับบนผิวหน้า (mmHg)

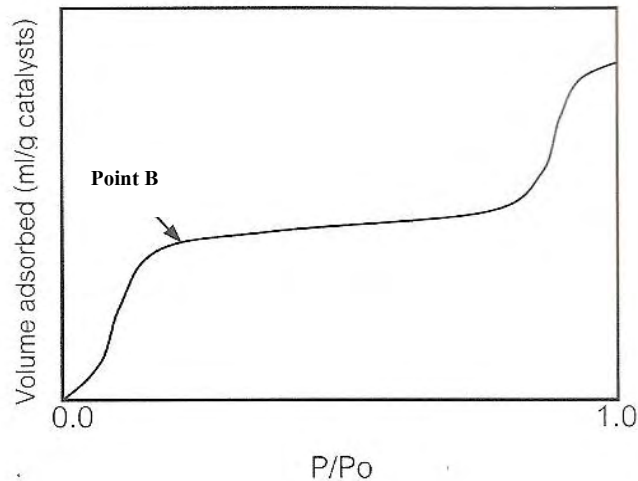


รูปที่ 2.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC [3]

แม้ว่าสมการนี้จะไม่เป็นไปตามทฤษฎีของแลงเมียร์ แต่ก็มีสมการอย่างง่ายในรูปแบบเดียวกันที่เหมาะสมสำหรับไอโซเทอร์มของการดูดซับชนิดที่ 1 คือ

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (2.5)$$

ทำการเขียนกราฟระหว่าง P/V กับ P จะได้กราฟเส้นตรง และความชันจะเท่ากับค่า V_m สำหรับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 และชนิดที่ 4 ความสามารถในการดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียวอาจถูกระบุได้ในแต่ละแบบโดยใช้จุดของค่าปริมาตร เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง V กับ P กราฟไอโซเทอร์มจะโค้งมาก หรืออาจใช้สมการของบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET) วิธีการในสมัยก่อนจะใช้วิธีที่เรียกว่า “point B” เป็นวิธีการเดียวที่มีความน่าเชื่อถือ เมื่อกราฟไอโซเทอร์มมีลักษณะชัดเจน



รูปที่ 2.6 การหา point B ของกราฟไอโซเทอรั่มที่มีความโค้งมาก [5]

จากรูปเมื่อจุด B เป็นจุดที่ชัดเจนปริมาณที่อ่านได้จะเป็นปริมาณของการดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียว (V_m) อีกวิธีหนึ่งคือใช้สมการของบีอีที ซึ่งมีสมการดังนี้ [5]

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_o} \quad (2.6)$$

เมื่อ V = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุน (cm^3)

V_m = ปริมาตรของก๊าซในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุนแบบ โมเลกุลชั้นเดียว (Mono molecule Layer) ปกคลุมทั่วผิวรูพรุน (cm^3)

P = ความดันที่ภาวะใดๆ (mmHg)

P_o = ความดันไอหรือความดันอิ่มตัว (Vapor Pressure or Saturated Vapor) (mmHg)

c = ค่าจำเพาะสำหรับการดูดซับของก๊าซแต่ละชนิด

เมื่อ H_1 เป็นความร้อนของการดูดซับ และ H_L เป็นความร้อนแฝงของการระเหย ค่า c จากสมการของบีอีที จะคำนวณได้จาก

$$c = \frac{\exp H_1 - H_L}{RT} \quad (2.7)$$

สมการนี้สามารถนำไปใช้ได้ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $(P/V)(P_0 - P)$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง และความชันและจุดตัดจะทำให้รู้ค่า V_m

ปริมาตรจำเพาะในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีหน่วยเป็นลูกบาศก์เมตรต่อกรัมที่ภาวะมาตรฐาน และจำนวนโมลของสารดูดซับในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีค่าเท่ากับ $V_m/0.0224$ คูณด้วยเลขอวอกาโดร (Avogadro number = 6.023×10^{23}) จะทำให้รู้จำนวนโมเลกุลที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะในหน่วยตารางเมตรต่อกรัมได้จากสมการ [5]

$$\begin{aligned} S &= \frac{V_m}{0.0224} \times 6.023 \times 10^{23} \times A \\ &= 2.69 \times 10^{25} V_m A \end{aligned} \quad (2.8)$$

เมื่อ V_m = ปริมาตรจำเพาะในการดูดซับแบบชั้นเดียว (m^3/g)
 S = พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2)
 A = พื้นที่ที่เกิดการดูดซับโดยโมเลกุลสารถูกดูดซับ (m^2)

2.6.2 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน

ขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน สามารถคำนวณได้โดยวิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) และสมการเคลวิน (Kelvin) ซึ่งสมการเคลวินนั้นจะใช้หาขนาดในช่วง 2 – 6.5 นาโนเมตร เมื่อมีการใช้สมการเคลวิน ในการศึกษาการดูดซับและคายซับในโตรเจน โดยจะตั้งสมมติฐานให้รูปร่างของรูพรุนเป็นทรงกระบอก ที่ถูกเติมเต็มด้วยไนโตรเจนเหลว ซึ่งสมการ [3] เป็นดังนี้

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\gamma V_L}{rRT} \quad (2.9)$$

เมื่อ p_0 = ความดันไออิ่มตัว
 p = ความดันที่ภาวะสมดุล
 V_L = ปริมาตรของของเหลว
 γ = ค่าแรงตึงผิว

โดยปกติแล้ว การดูดซับแบบหลายชั้นจะเกิดการควบแน่นแบบคาปิลลารีในรูพรุนร่วมด้วย ดังนั้นสมการเคลวินจะไม่ให้ค่ารัศมีของรูพรุนที่ถูกต้อง เพราะขนาดของรูพรุนจะลดลงเนื่องจากความหนาของชั้นของสารดูดซับ ดังนั้นจึงต้องมีการคิดค่าการควบแน่นคาปิลลารีที่ความดันใดๆ จากสมการ [19]

$$r_p = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln p_o / p} + t \quad (2.10)$$

เมื่อ t = ความหนาของชั้นของสารดูดซับ

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์แอโรเจล หรือคาร์บอนแอโรเจล [2, 19] เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีความพรุนมาก มีพื้นที่ผิวทั้งหมดหรือพื้นที่ผิวแบบบีอีที ตั้งแต่ 500 – 1200 m²/g และมีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า 0.89 cm³/g ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้สามารถเปลี่ยนแปลงด้วยการเปลี่ยนภาวะการสังเคราะห์ คาร์บอนแอโรเจลสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ ที่มีสารละลายเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อได้เจลแล้วจึงทำให้แห้งด้วยการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล หลังจากนั้นเผาในที่อับอากาศหรืออากาศเฉื่อย จะได้เมโซพอร์สคาร์บอนแอโรเจล

Nathalie Job และคณะ [1] ศึกษาโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล โดยศึกษากระบวนการที่เหมาะสมกับการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน พบว่าโครงสร้างของรูพรุนจะขึ้นกับวิธีการทำให้แห้ง ซึ่งวิธีการทำให้แห้งที่มีผลต่อโครงสร้าง ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง และการอบแห้ง การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล จะทำให้ได้คาร์บอนแอโรเจลที่มีปริมาตรรูพรุนสูงสุดแต่จะยังคงมีแรงคาปิลลารีเกิดขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างเมื่อมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ ($R/C = 50$, $D=20$) หรือมีขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก ($< 20\text{nm}$) การทำให้แห้งแบบแช่แข็งโดยไม่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง ($R/C=1000, D=5.7$) จะได้ขนาดของรูพรุนที่มีขนาดเล็ก ($<40\text{ nm}$) ซึ่งจะทำให้สารตัวทำละลายภายในรูพรุนหลอมละลายก่อนถึงจุดระเหิด ทำให้เกิดแรงตึงผิวและการหดตัวของโครงสร้าง ส่วนการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้งจะได้คาร์บอนซีโรเจลที่มีความพรุนต่ำ เนื่องจากเฟสก๊าซและของเหลวระหว่างการทำให้แห้งอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้าง ซึ่งการหดตัวของโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจลจะขึ้นอยู่กับ

กับขนาดอนุภาค (nodule) และจะลดลงเมื่ออัตราส่วน โมลของรีซอร์ซินอลต่อโซเดียมคาร์บอเนต (R/C) เพิ่มขึ้น โดยลดลงจาก 68% เป็น 33% โดยปริมาตรจากการเพิ่ม R/C เท่ากับ 50 เป็น 1000 ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการหดตัวของโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล อธิบายได้ดังนี้ 1) แรงคาปิลลารีที่กระทำต่อรูพรุนขนาดเล็กกว่ามีค่ามากกว่าที่กระทำต่อรูพรุนขนาดใหญ่กว่า [7] 2) อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าจะต่อต้านการหดตัวของโครงสร้างได้ดีกว่าอนุภาคขนาดเล็ก 3) เกิดการอัดแน่นของอนุภาคสูงสุดเมื่อมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งการที่มีอนุภาคขนาดใหญ่จะทำให้รูพรุนระหว่างอนุภาคมีขนาดใหญ่หรือรัศมีของรูพรุนมาก นอกจากนี้การหดตัวของโครงสร้างหลังการทำให้แห้งจะขึ้นกับภาวะของการอบแห้งด้วย

T. Yamamoto และคณะ [12] สังเคราะห์ออร์แกนิกไครโอเจลด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เซอริบิวทานอลก่อนการทำให้แห้งพบว่าออร์แกนิกไครโอเจลที่ได้มีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า $58 \text{ cm}^3/\text{g}$ และหลังจากการไพโรไลซิสจะได้คาร์บอนไครโอเจลที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า $800 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า $55 \text{ cm}^3/\text{g}$ และเมื่อเปรียบเทียบกับ การทำให้แห้งด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล พบว่าทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรเมโซพอร์ของคาร์บอนไครโอเจลจะน้อยกว่าคาร์บอนแอโรเจล และเมื่อเปรียบเทียบกับ การทำให้แห้งด้วยการพาสเจอร์ร้อน (Hot-air drying) และการทำให้แห้งด้วยสูญญากาศ (Vacuum drying) พบว่าการหดตัวของโครงสร้างของเจลระหว่างการทำให้แห้งด้วยวิธีดังกล่าวจะมากกว่าการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เนื่องจากการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลมีเฟสระหว่างก๊าซและของเหลว ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะทำลายโครงสร้างของรูพรุน ทำให้คาร์บอนซีโรเจลที่ได้มีความพรุนไม่มาก หรือไม่มีความพรุน

Leonard และคณะ [17] เตรียมออร์แกนิกซีโรเจลที่ปราศจากการหดตัวของโครงสร้าง โดยการทำเจลให้แห้งการด้วยการพาของอากาศ (Convective air drying) ซึ่งสามารถเตรียมซีโรเจลที่มีอัตราส่วนโมล ของตัวทำละลายต่อสารตั้งต้นทั้งหมดกับตัวเร่งปฏิกิริยา (D) เท่ากับ 5.7 จะได้ความหนาแน่นเชิงปริมาตร (q_{bulk}) = 0.35 g/cm^3 และปริมาตรรูพรุนเท่ากับ $2.4 \text{ cm}^3/\text{g}$

C. Lin และ J.A. Ritter [4] สังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล จากกระบวนการโซลเจลตามด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชัน โดยศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายตั้งต้นที่มีผลต่อโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล และควบคุมค่า pH โดยการเติมกรดไนตริกเจือจาง (Dilute HNO_3) พบว่าค่า pH ที่เหมาะสมกับการเตรียมสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 5.4-7.6 nm ซึ่งคาร์บอนซีโรเจลจะ

ไม่มีทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน [4,8] เมื่อค่า pH ของสารละลายตั้งต้นสูงกว่า 7.0 อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสามารถเพิ่มได้โดยลดค่า pH ซึ่งจะทำให้อัตราของปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเพิ่มขึ้น ซึ่งจากการสังเคราะห์สามารถเตรียมคาร์บอนซีโรเจลที่มีพื้นที่ผิวมากเท่ากับ $620 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ และมีปริมาตรเมโซพอร์ 80% ของปริมาตรทั้งหมด โดยการควบคุมค่า pH ของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 5.5 และ 6.0 และการจากศึกษาโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล [14] โดยการเปรียบเทียบอุณหภูมิของการคาร์บอนในเซชัน พบว่าน้ำหนักของคาร์บอนซีโรเจลจะลดลง 50 % ในช่วงอุณหภูมิ 750-1200 °C ซึ่งปริมาตรและพื้นที่ผิวของรูพรุนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิของการคาร์บอนในเซชันเพิ่มขึ้น โดยส่วนใหญ่จะมีผลต่อรูพรุนแบบไมโครพอร์ในช่วงรัศมีรูพรุนเท่ากับ 0.4-0.7 nm ส่วน รูพรุนแบบเมโซพอร์การเพิ่มอุณหภูมิดังกล่าวจะมีผลต่อปริมาตรและพื้นที่ผิวเพียงเล็กน้อย

Mayer และคณะ [4] ได้สังเคราะห์คาร์บอนแอโรเจลจากกระบวนการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันของริซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์และตามด้วยการเผาในที่อับอากาศ พบว่าคาร์บอนแอโรเจล ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นที่ผิว $100\text{-}700 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ มีความสามารถพิเศษในการนำไฟฟ้า $5\text{-}40 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และมีขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 1-50 nm ซึ่งเป็นช่วงขนาดรูพรุนแบบเมโซพอร์ ด้วยคุณสมบัติของคาร์บอนแอโรเจลจึงเหมาะสำหรับใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ตัวเก็บประจุแบบสองชั้น

Kriangsak Kraiwattanawong และคณะ [20] ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติเมโซพอร์ ของเมโซพอร์คาร์บอนไครโอเจลที่สังเคราะห์จากอวทเทิลแทนนินและเฟอร์ฟูรอล พบว่า สามารถเพิ่มปริมาตรเมโซพอร์ จาก $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ เป็น $0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อมวลที่สูญเสียจากการเผา ปริมาตรของไมโครพอร์ พื้นที่ผิวแบบบีอีที และพื้นที่ผิวไมโครพอร์ และขนาดของรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์สัมพัทธ์แคบลงและมีความสม่ำเสมอมากขึ้น

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

1. เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Micromeritics, ASAP 2020, Surface area and porosity analyzer)
2. ตู้อบ
3. เตาเผา
4. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
5. เครื่องแก้ว เช่น ปีกเกอร์ หลอดหยด เป็นต้น
6. เครื่องทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze dryer)

3.1.2 สารเคมี

1. รีซอร์ซินอล 99% โดยน้ำหนัก (99% Resorcinol)
2. ฟอรั่มัลดีไฮด์ 37% โดยน้ำหนัก (37% Formaldehyde)
3. โซเดียมคาร์บอเนต 99.7% โดยน้ำหนัก (99.7% Sodium carbonate)
4. น้ำกลั่น (Distilled water)
5. เอทานอล (Ethanol)
6. อะซิโตน (Acetone)

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลโดยใช้กระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ซึ่งใช้สารละลายผสมของรีซอร์ซินอลและฟอรั่มัลดีไฮด์ โดยมีโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำให้แห้งแบบสุญญากาศ ซึ่งจากการศึกษาโครงสร้างวัสดุที่มีความพรุนพบว่าโครงสร้างของวัสดุจะขึ้นกับอัตราส่วนของสารตั้งต้น ดังต่อไปนี้ [3]

1. อัตราส่วนโมลรีซอร์ซินอลต่อโมลฟอร์มาลดีไฮด์: (R/F)
2. อัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อโมลของน้ำ: (R/W)
3. อัตราส่วนโมลรีซอร์ซินอลต่อโมลโซเดียมคาร์บอเนต: (R/C)
4. อัตราส่วนโมลโซเดียมคาร์บอเนตต่อโมลน้ำ: (C/W)

การทดลองนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีผลต่อความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจล อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์จะมี 5 อัตราส่วนและมีชื่อย่อสำหรับเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลแต่ละสถานะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

1. เริ่มจากการผสมรีซอร์ซินอล 99% กับโซเดียมคาร์บอเนต 99.7% ในน้ำกลั่น (Distilled water) และเติมฟอร์มาลดีไฮด์ (Aldrich, 37%โดยมวลในน้ำ) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนของสารตั้งต้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 และผสมให้เข้ากันจนเป็นสารละลาย

2. เทสารละลายที่ได้ในขวดแก้วภายในขวดแก้วบรรจุหลอดแก้วที่เป็นแม่พิมพ์ทรงกระบอก แล้วปิดฝาให้สนิท

3. นำสารละลายในข้อ 2 ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน และหลังจากที่เจลแข็งตัวนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 วัน ตามลำดับเมื่อครบกำหนดจะได้ไฮโดรเจล

4. นำเจล มาแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เทียรี-บิวทานอล (TBA) โดยในการเติม TBA ลงในขวดแก้ว ทำการปิดฝาให้สนิทและนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. เมื่อครบกำหนดเวลา 24 ชั่วโมง ริน TBA เดิมทิ้งไป ทำการเติม TBA ใหม่ลงไปแทน ซึ่งจะทำให้การเปลี่ยนตัวทำละลาย TBA 1 ครั้งต่อ 24 ชั่วโมงเป็นเวลา 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 50 °C

6. จากนั้นนำเจลที่ผ่านขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเรียบร้อยแล้ว นำไปทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ จะได้ออร์แกนิกซีโรเจล (Organic xerogel)

7. นำออร์แกนิกซีโรเจลไปทำการไพโรไลซิส โดยเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C ซึ่งจะได้คาร์บอนซีโรเจล

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจล และคาร์บอนซีโรเจล

Sample	R/F (mol/mol)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cm ³)	Solvent	Drying method
CC1	0.5	200	0.25	TBA	Freeze
CC2	0.5	500	0.25	TBA	Freeze
CX1	0.5	200	0.25	TBA	Vacuum
CX2	0.5	500	0.25	TBA	Vacuum
CX3	0.5	1000	0.25	TBA	Vacuum
CX4	0.5	200	0.5	TBA	Vacuum
CX5	0.5	500	0.5	TBA	Vacuum

3.2.2 การปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนไครโอเจล (Carbon cryogel) ด้วยการใส่สารละลายกรด

การทดลองนี้ศึกษาผลของการทรีทเมนต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อเพิ่มคุณสมบัติเมโซพอร์ของคาร์บอนไครโอเจล โดยทำการศึกษาสถานะเงื่อนไขในการทรีทเมนต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์จะมี 3 อัตราส่วนและมีชื่อย่อสำหรับเมโซพอร์สคาร์บอนไครโอเจลแต่ละสถานะ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

1. เริ่มจากการผสมรีซอร์ซินอล 99% กับโซเดียมคาร์บอเนต 99.7% ในน้ำกลั่น (Distilled water) และเติมฟอร์มาลดีไฮด์ (Aldrich, 37%โดยมวลในน้ำ) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนของสารตั้งต้น เช่น ตัวอย่าง AO2 (และตัวอื่นๆที่ขึ้นต้นด้วยอักษร A) จะใช้อัตราส่วน R/C = 500 โดยโมล R/F = 0.5 โดยโมล และ R/W = 0.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และผสมให้เข้ากันจนเป็นสารละลาย

2. เทสารละลายที่ได้ในขวดแก้วภายในขวดแก้วบรรจุหลอดแก้วที่เป็นแม่พิมพ์ทรงกระบอก แล้วปิดฝาให้สนิท

3. นำสารละลายในข้อ 2 ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน และหลังจากที่เจลแข็งตัวนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 วัน ตามลำดับ

เมื่อครบกำหนดจะได้ไฮโดรเจล

4. นำเจลที่ได้มาแช่ในกรดไฮโดรคลอริกที่สถานะต่างๆ กันดังตารางที่ 3.2 จากนั้น ล้างด้วยน้ำกลั่นจะได้เจลที่ผ่านการทรีทเมนต์

5. นำเจล มาแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เทียรี-บิวทานอล โดยในการเติมเทอร์เทียรี-บิวทานอลลงในขวดแก้ว ทำการปิดฝาให้สนิทและนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6. เมื่อครบกำหนดเวลา 24 ชั่วโมง รินตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอลเดิมทิ้งไป ทำการเติมตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอลใหม่ลงไปแทน ซึ่งจะทำให้การเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอล 1 ครั้งต่อ 24 ชั่วโมงเป็นเวลา 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 50 °C

7. จากนั้นนำเจลที่ผ่านขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเรียบร้อยแล้ว นำไปทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง โดยแช่แข็งที่ -10 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และจึงทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งแบบแช่แข็ง จะได้ออร์แกนิกโครโอเจล (Organic cryogel) AO2

8. นำออร์แกนิกโครโอเจลทั้งหมดไปทำการไพโรไลซิส โดยเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C ซึ่งจะได้คาร์บอนโครโอเจล AC2

9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-8 ด้วยการเปลี่ยนเงื่อนไขการสังเคราะห์ดังในตารางที่ 3.2

3.2.3 การปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนโครโอเจล (Carbon cryogel) ด้วยการใช้น้ำ (Hydrothermal treatment)

ในส่วนนี้ จะใช้เพียงอัตราส่วนของสารตั้งต้นเพียงอัตราส่วนเดียว 3 โดยจะทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ที่อุณหภูมิ 90 °C สถานะเงื่อนไขในการทรีทเมนต์ด้วยน้ำและชื่อย่อสำหรับเมโซพอร์คาร์บอนโครโอเจลแต่ละสถานะแสดงดังตารางที่ 3.3 และเปรียบเทียบกับการใช้สารละลายกรด

1. เริ่มจากการผสมรีซอร์ซินอล 99% กับโซเดียมคาร์บอเนต 99.7% ในน้ำกลั่น (Distilled water) และเติมฟอร์มัลดีไฮด์ (Aldrich, 37%โดยมวลในน้ำ) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนของสารตั้งต้น เช่น ตัวอย่าง AO2 (และตัวอื่นๆที่ขึ้นต้นด้วยอักษร A) จะใช้อัตราส่วน $R/C = 200$ โดยโมล $R/F = 0.25$ โดยโมล และ $R/W = 0.5$ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และผสมให้เข้ากันจนเป็นสารละลาย

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจลที่ผ่านการทรีทเมนต์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก

Sample	R/F (mol/mol)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cm ³)	HCl concentration (mol/dm ³)	Time (day)	Temperature (°C)
AO1 AC1	0.5	500	0.5	0	1	25
AO2 AC2	0.5	500	0.5	1	1	25
AO3 AC3	0.5	500	0.5	1	1	90
BO1 BC1	0.5	200	0.25	0	1	25
BO2 BC2	0.5	200	0.25	1	1	25
BO3 BC3	0.5	200	0.25	1	1	90
CO1 CC1	0.5	200	0.5	0	1	25
CO2 CC2	0.5	200	0.5	1	1	25
CO3 CC3	0.5	200	0.5	1	1	90

AO, BO, CO = symbol representing the organic cryogel prepared by different synthesis condition

AC, BC, CC = symbol representing the carbon cryogel prepared by different synthesis condition

1, 2, 3 = symbol representing the no treatment or the HCl treatment condition

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และชื่อย่อในการสังเคราะห์คาร์บอนไครโอเจลที่ผ่านการทรีทเมนต์ด้วยน้ำ

Sample	R/F (mol/mol)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cm ³)	Time (day)	Type of media	Temperature (°C)
CB	0.5	200	0.25	0	-	25
CW1	0.5	200	0.25	7	W	90
CW2	0.5	200	0.25	14	W	90
CA1	0.5	200	0.25	7	HCl	90
CA2	0.5	200	0.25	14	HCl	90

CB = carbon cryogel without treatment as blank sample

CW1 and CW2 = carbon cryogel treated hydrothermal treatment for 7 days and 14 days, respectively

CA1 and CA2 = carbon cryogel treatment acid treatment (HCl) for 7 days and 14 days, respectively

W = distill water

HCl = 1 mol/dm³ of hydrochloric acid solution

2. เทสารละลายที่ได้ในขวดแก้วภายในขวดแก้วบรรจุหลอดแก้วที่เป็นแม่พิมพ์ทรงกระบอก แล้วปิดฝาให้สนิท

3. นำสารละลายในข้อ 2 ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน และหลังจากที่เจลแข็งตัวนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 วัน ตามลำดับ เมื่อครบกำหนดจะได้ไฮโดรเจล

4. นำเจลที่ได้มาแช่ในกรดไฮโดรคลอริกที่สถานะต่างๆ กันดังตารางที่ 3.2 จากนั้น ล้างด้วยน้ำกลั่นจะได้เจลที่ผ่านการทรีทเมนต์

5. นำเจล มาแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เทียรี-บิวทานอล โดยในการเติมเทอร์เทียรี-บิวทานอลลงในขวดแก้ว ทำการปิดฝาให้สนิทและนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6. เมื่อครบกำหนดเวลา 24 ชั่วโมง รินตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอลเดิมทิ้งไป ทำการเติมตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอลใหม่ลงไปแทน ซึ่งจะทำให้การเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เทียรี-บิวทานอล 1 ครั้งต่อ 24 ชั่วโมงเป็นเวลา 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 50 °C

7. จากนั้นนำเจลที่ผ่านขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเรียบร้อยแล้ว นำไปทำให้แห้งโดยการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง โดยแช่แข็งที่ -10°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และจึงทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งแบบแช่แข็ง จะได้ออร์แกนิกโครโอเจล (Organic cryogel) AO2
8. นำออร์แกนิกโครโอเจลทั้งหมดไปทำการไพโรไลซิส โดยเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000°C ซึ่งจะได้คาร์บอนโครโอเจล AC2
9. ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-8 ด้วยการเปลี่ยนเงื่อนไขการสังเคราะห์ดังในตารางที่ 3.2

3.2.4 การศึกษาคุณลักษณะของออร์แกนิกเจลและคาร์บอนเจล

ในการหาขนาดของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของขนาดรูพรุน สามารถวิเคราะห์โดยใช้ไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน โดยใช้เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Micromeritics ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer) โดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการบีอีที (BET) หาปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ (V_{mes}) และหาการกระจายตัวของรูพรุนจากไอโซเทอร์มการคายซับ แล้วคำนวณด้วยสมการของบีเจเอช (Barrett-Joyner-Halenda method) และหาปริมาตรรูพรุนแบบไมโครพอร์ (V_{mic}) ด้วยวิธีดีอาร์ (Dubinin-Radushkevich method)

3.2.5 การศึกษาสัณฐานวิทยาของคาร์บอนเจล

เพื่อศึกษาลักษณะของอนุภาคและลักษณะของโครงสร้างของคาร์บอนเจลที่สังเคราะห์ โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (JOEL; JSM-6400)

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปราย

4.1 การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ

ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า กระบวนการทำให้แห้ง และ อัตราส่วนของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของเมโซพอร์ ปริมาตรรูพรุนของไมโครพอร์ ขนาดเฉลี่ยของรูพรุน และลักษณะการกระจายตัวของรูพรุน ดังนั้น ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนซึ่งทำให้แห้ง ด้วยวิธีการแบบสุญญากาศ (Vacuum drying) วิธีนี้เป็นวิธีการที่สะดวกและรวดเร็ว โดยจะ เรียกว่า คาร์บอนซีโรเจล (Carbon xerogels)

ผู้วิจัยจะทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของคาร์บอนซีโรเจลกับคาร์บอนไครโอเจล (Carbon cryogel) ซึ่งทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง นี้ สามารถใช้สังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนได้ดีและมีปริมาตรของเมโซพอร์ที่ดี ถึงแม้ว่าจะมีความพรุนน้อยกว่าคาร์บอนแอโรเจล (Carbon aerogel) ซึ่งทำให้แห้งแบบเหนือวิกฤติ (Supercritical drying) แต่กระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และยังมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่ากระบวนการทำให้แห้งแบบเหนือวิกฤติ

4.1.1 การเปรียบเทียบกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศและกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

การทำวิจัยในหัวข้อนี้ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลซึ่งมี ปริมาตรรูพรุนขนาดเมโซพอร์ที่สูงด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ กระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศนี้ เป็นกระบวนการทำให้แห้งแบบใต้วิกฤติ (Subcritical drying) ซึ่งจะ เกิดผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลวในขณะที่ทำให้แห้ง และจะทำให้เกิดโอกาสของการหดตัวของโครงสร้างมากกว่ากระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งและกระบวนการทำให้แห้งแบบเหนือวิกฤติ ผู้วิจัยจึงทำการวิจัยเพื่อประเมินโอกาสดังกล่าว โดยจะสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล และคาร์บอนไครโอเจล 2 อัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 4.1

รูปที่ 4.1a) แสดงถึงไอโซเทอร์มของก๊าซไนโตรเจนที่ดูดซับลงบนคาร์บอนซีโรเจลซึ่งทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (CX1) และคาร์บอนไครโอเจลที่ทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (CC1) คาร์บอนทั้งสองสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นเดียวกันดังตารางที่ 4.1 และมีขั้นตอนการสังเคราะห์ต่างๆ เหมือนกัน โดยจะต่างกันที่กระบวนการทำให้แห้งเท่านั้น จากรูป 4.1a) ทำให้ทราบว่า คาร์บอนทั้งสองเป็นเมโซพอร์สคาร์บอนแต่มีรูปร่างของไอโซเทอร์มที่ต่างกัน

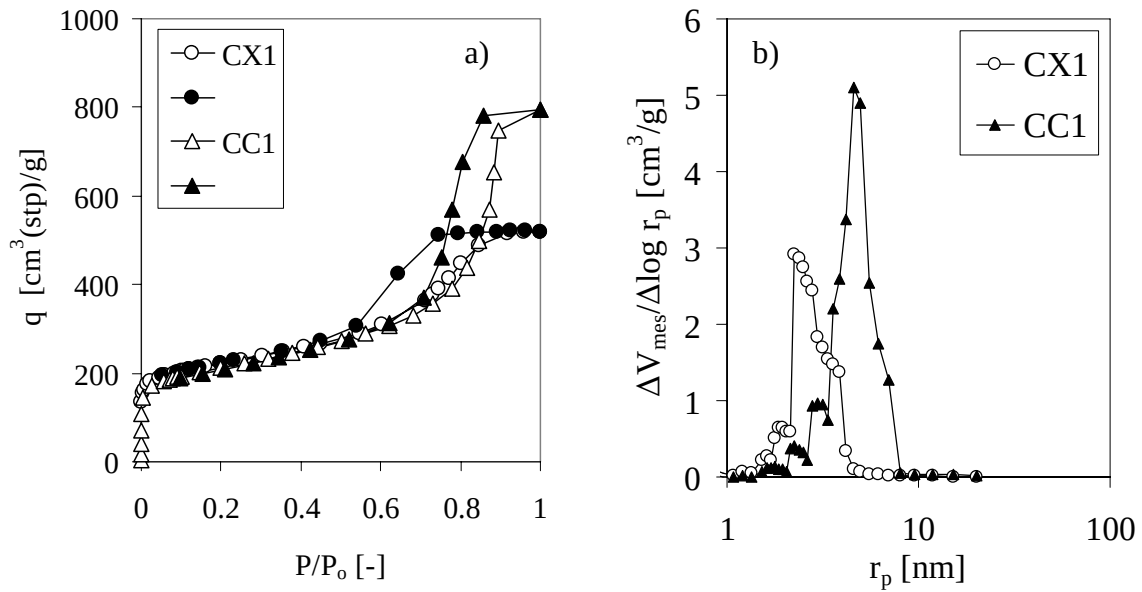
รูปที่ 4.1b) เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนของ CX1 และ CC1 การกระจายตัวของรูพรุนของ CX1 และ CC1 ค่อนข้างจะสม่ำเสมอ แต่รูพรุนของ CX1 จะมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของ CC1 เนื่องจากกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศทำให้เกิดผิวสัมผัสระหว่างก๊าซและของเหลวในขณะที่ทำให้แห้ง จึงเกิดการหดตัวของโครงสร้างของรูพรุนเนื่องจากแรงคาปิลารีได้ง่ายกว่า และสอดคล้องกันกับความพรุนที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ในตารางที่ 4.1 CX1 และ CC1 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ใกล้เคียงกัน แต่ CX1 มีปริมาตรรูพรุนขนาดเมโซพอร์ (V_{mes}) น้อยกว่า V_{mes} ของ CC1 ซึ่งเกิดจากการหดตัวระหว่างการทำให้แห้งที่ต่างกัน

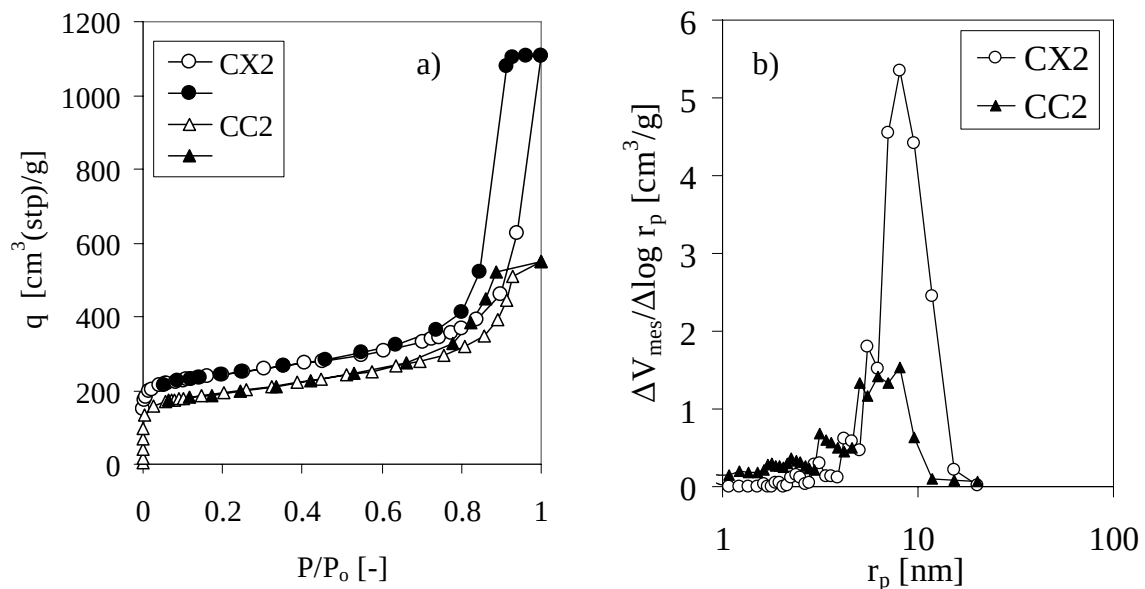
รูปที่ 4.2a) แสดงถึงไอโซเทอร์มของก๊าซไนโตรเจนที่ดูดซับลงบนคาร์บอนซีโรเจลซึ่งทำให้แห้งแบบสุญญากาศ (CX2) และคาร์บอนไครโอเจลที่ทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (CC2) โดยคาร์บอนทั้งสองเป็นเมโซพอร์สคาร์บอน ซึ่งสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นเดียวกันแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์และคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอน

Sample	R/F (mol/mol)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cm ³)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	r_{Peak} (nm)
CX1	0.5	200	0.25	780	0.81	0.26	3.2
CC1	0.5	200	0.25	770	1.11	0.25	4.6
CX2	0.5	500	0.25	590	1.51	0.19	12.2
CC2	0.5	500	0.25	710	0.66	0.23	6.2



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลและเมโซพอร์สคาร์บอนไครโอเจลที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนของสารตั้งต้น $R/C = 200$ โมล/โมล $R/W = 0.25$ กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ $R/F = 0.5$ โมล/โมล a) ไอโซเทอรั่มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจน b) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงคุณสมบัติความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลและเมโซพอร์สคาร์บอนไครโอเจลที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราส่วนของสารตั้งต้น $R/C = 500$ โมล/โมล $R/W = 0.25$ กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และ $R/F = 0.5$ โมล/โมล a) ไอโซเทอรั่มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจน b) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์

รูปที่ 4.2b) เป็นกราฟการกระจายตัวของรูพรุนของ CX2 และ CC2 รูพรุนของ CC2 กระจายตัวค่อนข้างกว้าง ในขณะที่รูพรุนของ CX2 กระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอเมื่อเทียบกับ CC2 แต่รูพรุนของ CX1 จะมีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของ CC1 ซึ่งให้ผลตรงข้ามกับ CX1 และ CC1

ในตารางที่ 4.1 CX2 และ มี S_{BET} และ V_{mes} มากกว่าของ CC2 อย่างเห็นได้ชัดเจน จะเห็นได้ว่า การสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลจะขึ้นอยู่กับกระบวนการทำให้แห้งแล้ว ยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารตั้งต้นอีกด้วย ดังนั้น เราจึงสามารถสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลที่ทำให้แห้งแบบสุญญากาศให้มี V_{mes} สูงได้ด้วยการปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้นให้เหมาะสม

4.1.2 อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.1.1 พบว่า คาร์บอนซีโรเจลมีปริมาตรของเมโซพอร์ได้มากถึง $1.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ ในขณะที่คาร์บอนไครโอเจลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบแช่แข็งมีปริมาตรของเมโซพอร์ได้ถึง $1.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ [1] ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงจะสังเคราะห์เมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจลที่มีความพรุนสูงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ

ในหัวข้อนี้ คณะผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล เพื่อจะได้เมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจลที่มีคุณสมบัติความพรุนต่างกัน จึงได้ทำการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น 5 อัตราส่วนดังตารางที่ 4.2

รูปที่ 4.3 แสดงถึงกราฟไอโซเทอร์มของการดูดซับในโตรเจนบนเมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจล โดย CX1 ถึง CX5 มีไอโซเทอร์มแบบที่ IV (Type IV) ซึ่งมีทั้งไมโครพอร์และเมโซพอร์ เนื่องจากการใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ดังนั้น จะได้เมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจลที่มีลักษณะของรูพรุนแตกต่างกัน

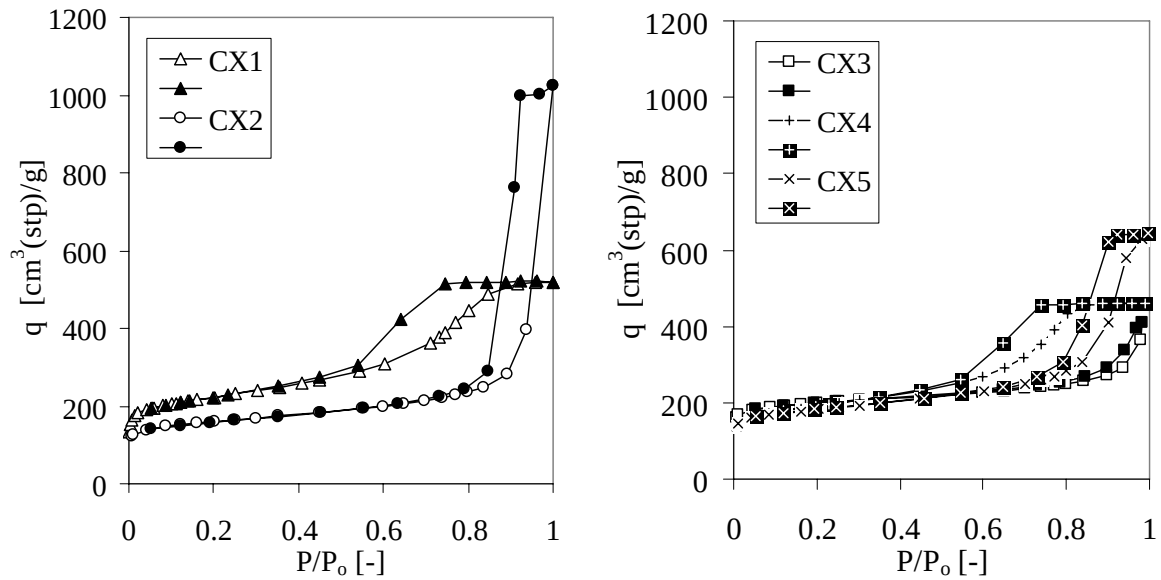
รูปที่ 4.4 แสดงถึงการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์บนเมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจล จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วน R/C โดยกำหนดให้อัตราส่วน R/W เท่ากันที่ 0.25 g/cm^3 หรือ 0.50 g/cm^3 ขนาดของรูพรุน (r_{Peak}) จะมีขนาดใหญ่ขึ้นและกราฟจะเลื่อนไปทางขวา ดังนั้น เราสามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ด้วยการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้น สำหรับ CX3 นั้นไม่สามารถสังเกตเห็นการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ได้อย่างชัดเจน จึงเป็นไปได้ว่า CX3 มีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นมากจนกระทั่งมีขนาดอยู่ในช่วงของมาโครพอร์

ตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า คาร์บอนซีโรเจลที่ได้มีความพรุน (S_{BET} , V_{mes} , V_{mic} และ r_{Peak}) ต่างๆ คาร์บอนซีโรเจลทั้งหมดจะมี V_{mic} ใกล้เคียงกันและอยู่ในช่วง 0.19- 0.26 g/cm^3 โดย CX2 มี V_{mes} มากที่สุด ดังนั้น เราสามารถที่จะสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลให้มีคุณสมบัติความพรุนที่ต่างกันได้

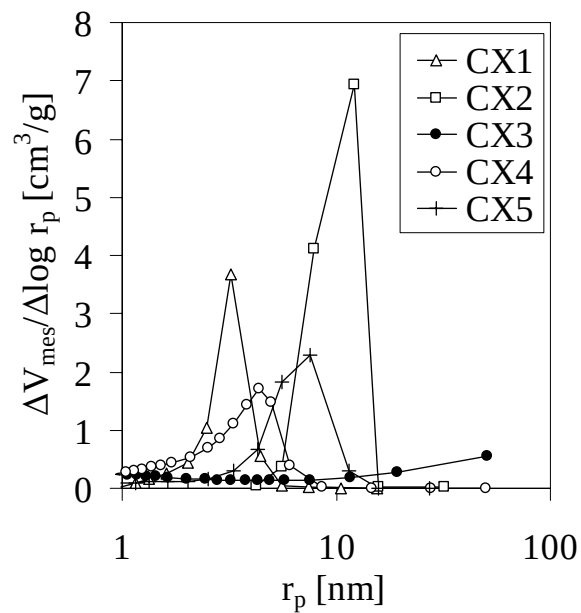
รูปที่ 4.5 แสดงถึงสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง โดยพบว่า สารตัวอย่างทุกตัวมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนรูปทรงกลมขนาด 20-30 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาสารตัวอย่าง CX1, CX2 และ CX3 ที่มีค่าอัตราส่วน R/W เท่ากัน จะสังเกตได้ว่า ขนาดของอนุภาคสัมพันธ์กับค่าอัตราส่วน R/C โดยเมื่อค่าอัตราส่วน R/C เพิ่มขึ้นแล้วขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นเช่นเดียวกันกับสารตัวอย่าง CX4 และ CX5 เมื่อพิจารณาช่องว่างระหว่างอนุภาคซึ่งแสดงถึงรูพรุนของเมโซพอร์ จะเห็นได้ว่า เมื่อสารตัวอย่างที่ใช้ R/W มากขึ้น อนุภาคจะอัดเรียงกันกันหนาแน่นมากกว่าสารตัวอย่างที่ใช้ R/W น้อย เนื่องจากการใช้น้ำมาก (R/W น้อย) จะทำให้เกิดที่ว่างซึ่งเป็นปริมาตรของรูพรุนได้มากกว่าการใช้น้ำน้อย

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงผลของอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลต่อคุณสมบัติความพรุน

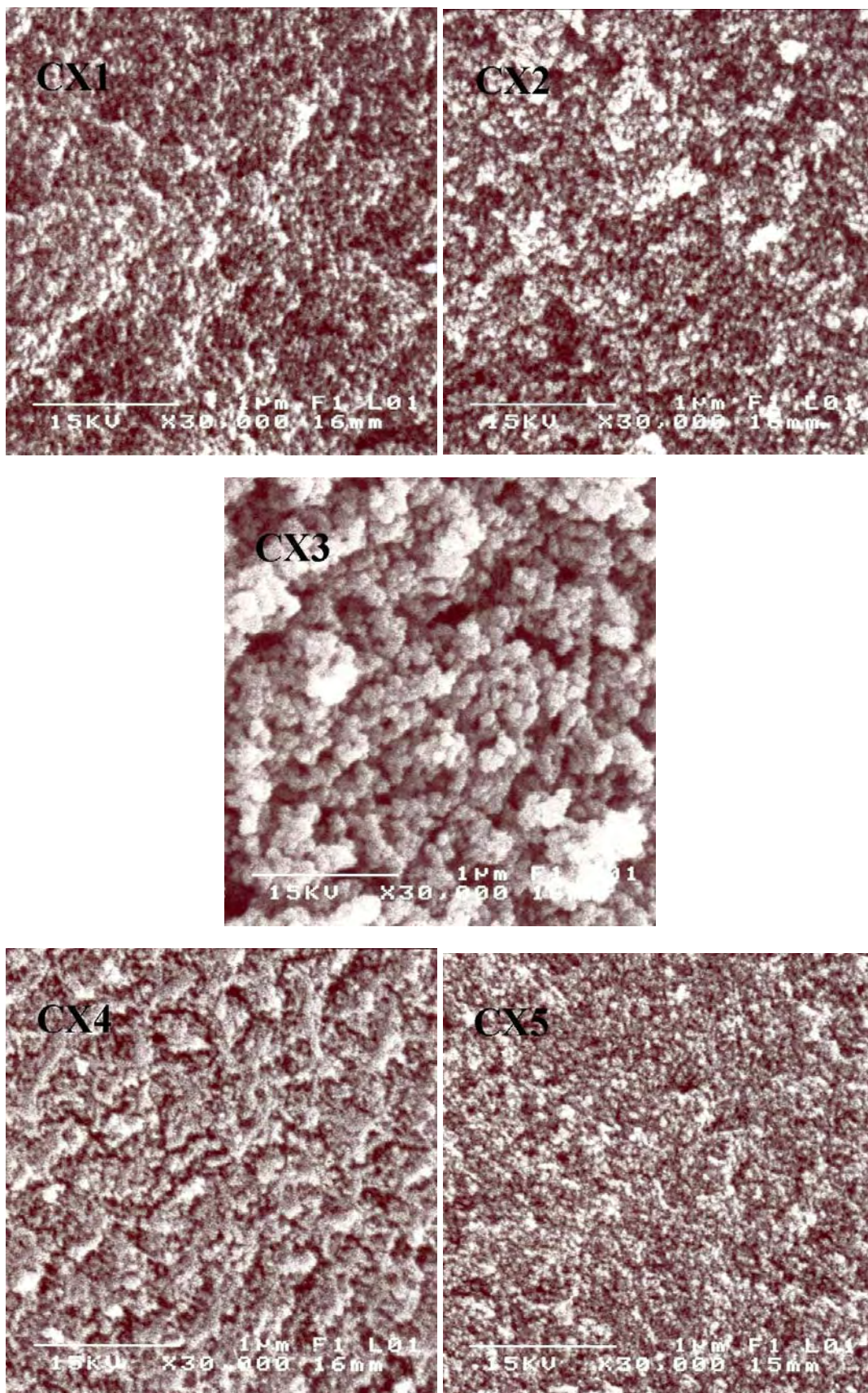
Sample	R/F (mol/mol)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cm^3)	S_{BET} (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	r_{Peak} (nm)
CX1	0.5	200	0.25	780	0.81	0.26	3.2
CX2	0.5	500	0.25	590	1.51	0.19	12.2
CX3	0.5	1000	0.25	750	0.41	0.24	nd
CX4	0.5	200	0.50	690	0.65	0.22	4.4
CX5	0.5	500	0.50	670	0.87	0.21	7.5



รูปที่ 4.3 กราฟไอโซเทอรั่มของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ กัน



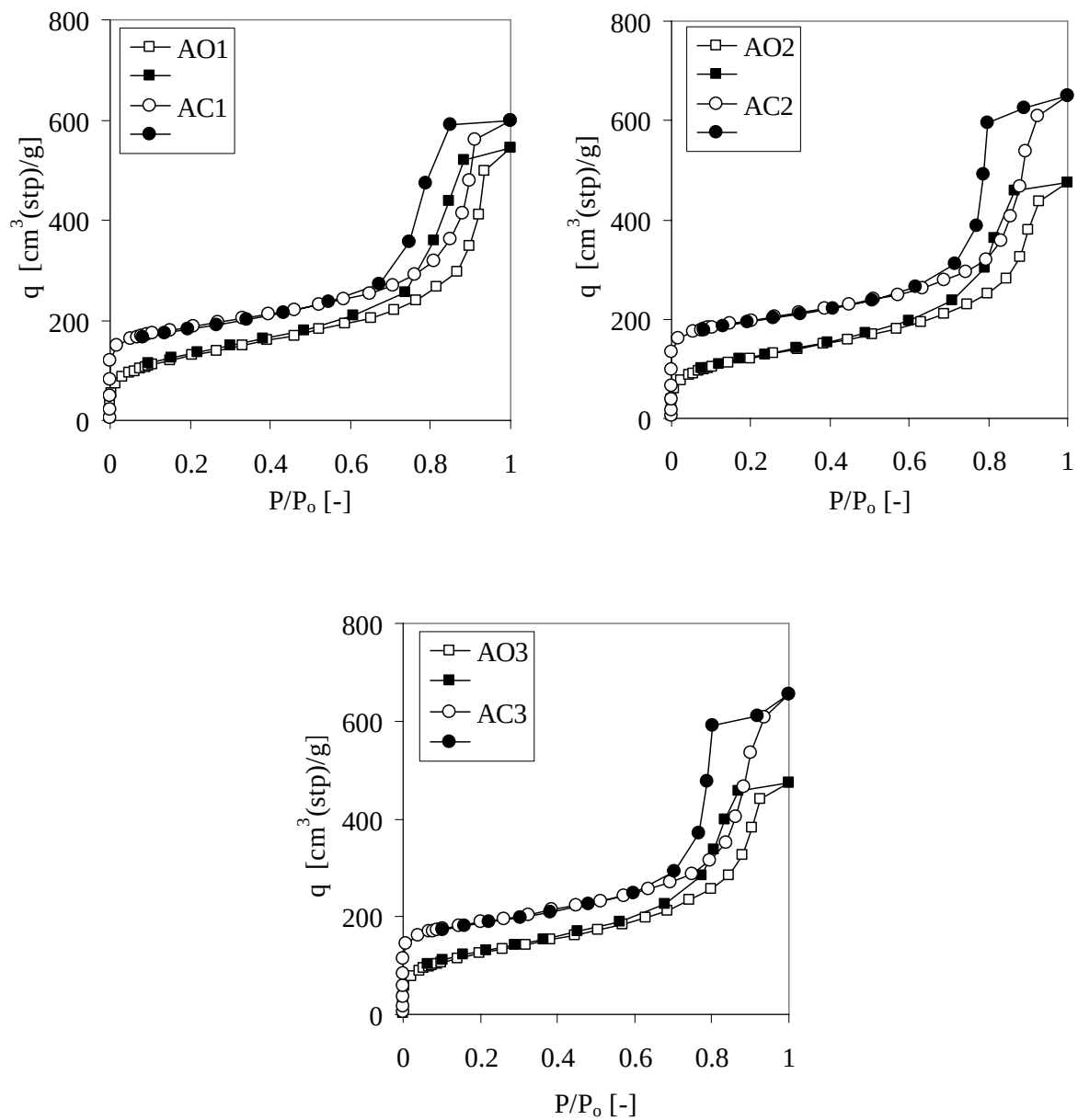
รูปที่ 4.4 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงเมโซพอร์ของเมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ กัน



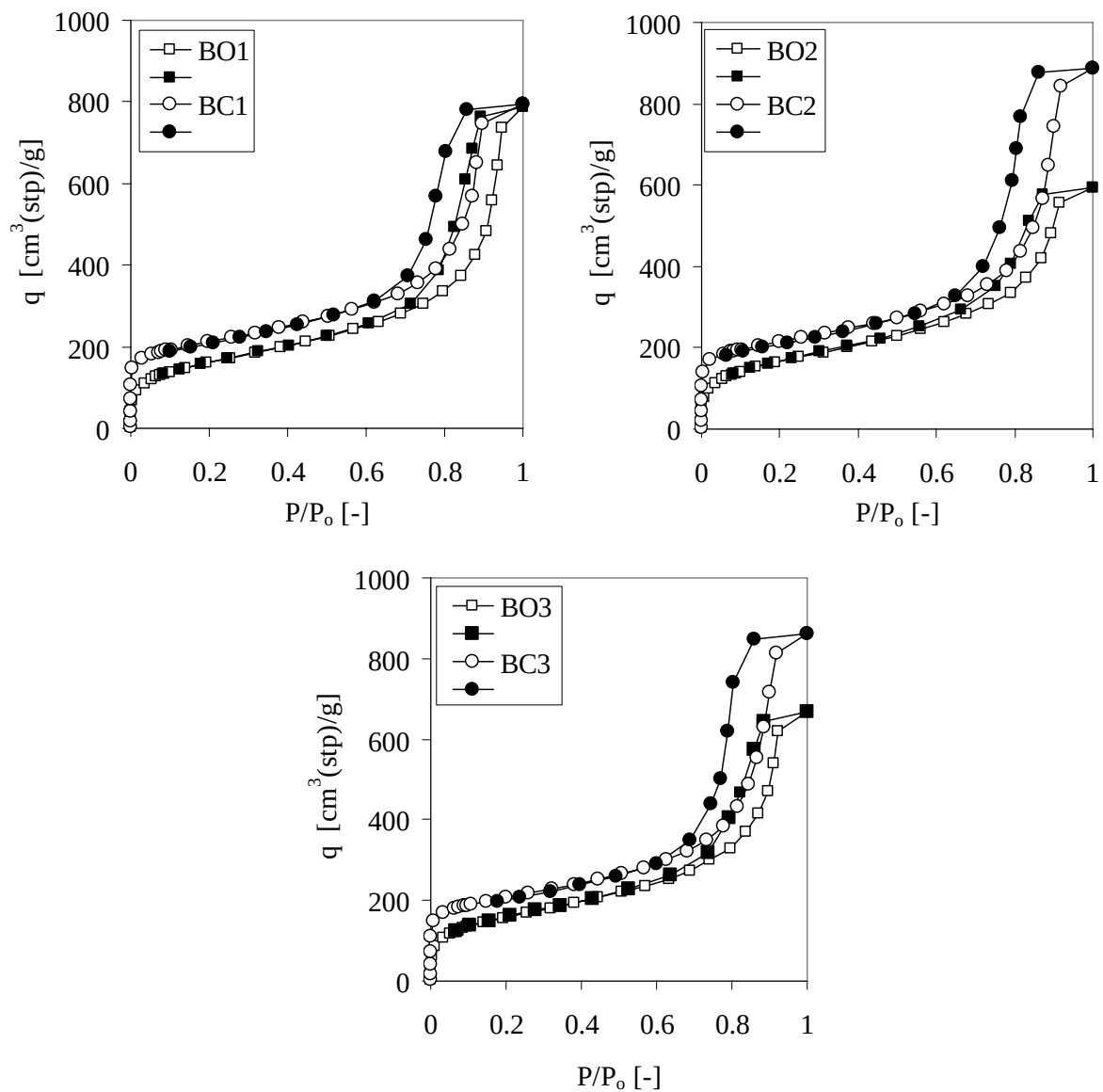
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนซีโรเจลที่ใช้อัตราส่วนการสังเคราะห์ต่างกัน

4.2 การปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้สารละลายกรด

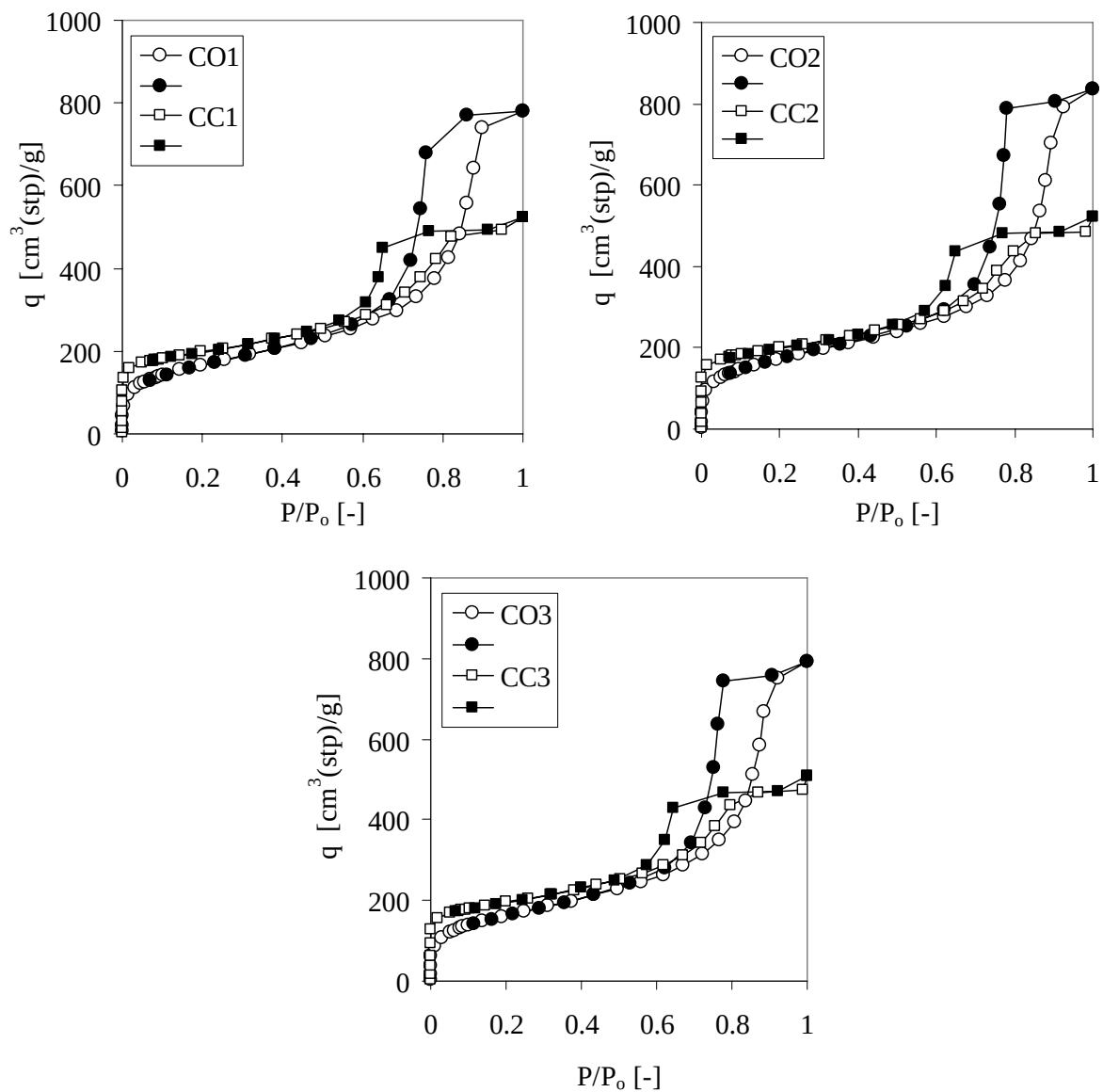
รูปที่ 4.6-4.8 แสดงถึงไอโซเทอร์มของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจล ที่ใช้อัตราส่วนการสังเคราะห์ที่ต่างกัน 3 อัตราส่วน และ แต่ละอัตราส่วน ได้รับการแช่ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิห้อง และ 90°C เป็นระยะเวลา 1 วัน ออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลทั้งหมดมีไอโซเทอร์มแบบ IV ซึ่งมีรูพรุนในขนาดไมโครพอร์และเมโซพอร์ จากรูปที่ 4.6-4.8 และตารางที่ 4.3 ปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยสัมพัทธ์ (Relative partial pressure) ต่ำของคาร์บอนไครโอเจลทุกตัวอย่างจะมีค่ามากกว่าค่าของออร์แกนิกไครโอเจล ดังนั้น ปริมาณไมโครพอร์ของคาร์บอนไครโอเจลจะเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับการเผา เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณไมโครพอร์ที่สังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้นเดียวกัน เช่น AO1 AO2 และ AO3 หรือ AC1 AC2 และ AC3 พบว่า ปริมาณไมโครพอร์ของออร์แกนิกไครโอเจล AO1 AO2 และ AO3 มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อได้รับการเผา ปริมาณไมโครพอร์ของคาร์บอนไครโอเจล AC1 AC2 และ AC3 ยังมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นมี 2 อัตราส่วน พบว่า ทั้ง 2 อัตราส่วนยังให้ผลในแบบเดียวกันกับสารตัวอย่างข้างต้น ดังนั้น การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของไมโครพอร์ของออร์แกนิกไครโอเจลและไมโครพอร์ของคาร์บอนไครโอเจล ถ้าพิจารณาถึงเมโซพอร์โดยสังเกตจากความดันย่อยสัมพัทธ์ประมาณ 0.95-1.00 พบว่า คาร์บอนไครโอเจลชุด A (ที่ใช้อัตราส่วน $R/C = 500 \text{ mol/mol}$ และ $R/W = 0.5 \text{ g/cm}^3$) และคาร์บอนไครโอเจลชุด B (ที่ใช้อัตราส่วน $R/C = 200 \text{ mol/mol}$ และ $R/W = 0.25 \text{ g/cm}^3$) มีปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นจากออร์แกนิกไครโอเจลหลังจากได้รับการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก แต่ปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับของคาร์บอนไครโอเจลเปลี่ยนแปลงอย่างไม่สำคัญเมื่อไม่ได้รับการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ดังนั้น การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกน่าจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ ส่วนในข้อมูลชุด C (ที่ใช้อัตราส่วน $R/C = 200 \text{ mol/mol}$ และ $R/W = 0.5 \text{ g/cm}^3$) พบว่า มีการเพิ่มขึ้นของปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนคาร์บอนไครโอเจลเปรียบเทียบกับออร์แกนิกไครโอเจลทั้งที่ได้รับการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก และไม่ได้รับการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก เพราะว่า ที่อัตราส่วนของสารตั้งต้นนี้ โครงสร้างเกิดการหดตัวได้มากเนื่องจากประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีขนาดเล็ก (เมื่อ R/C มีค่าน้อย อนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็ก) และมี



รูปที่ 4.6 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจล ที่อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] and $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน



รูปที่ 4.7 ไอโซเทอรัมของการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจล ที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] and $R/W = 0.25$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

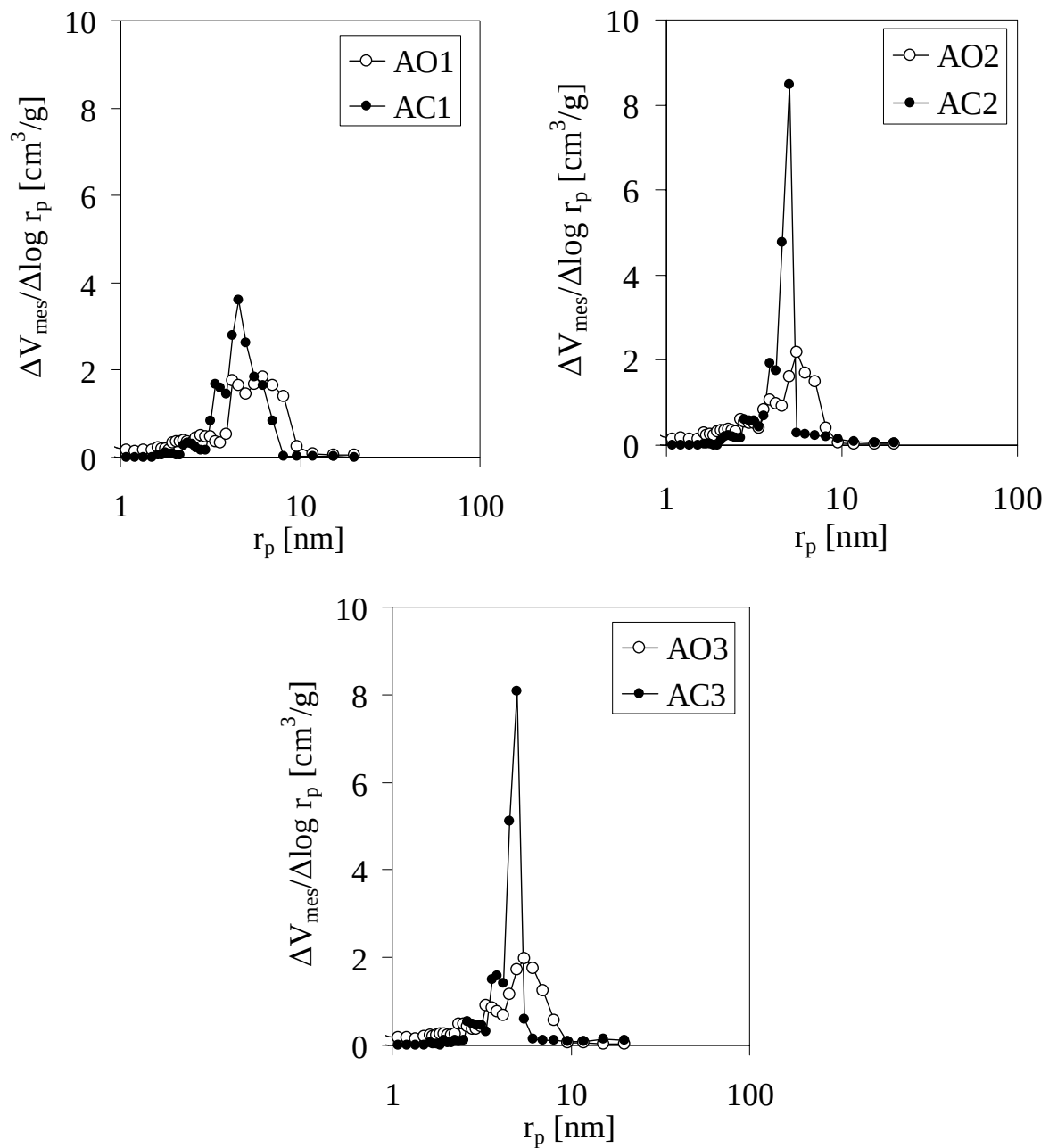


รูปที่ 4.8 ไอโซเทอรัมของการดูดซับไนโตรเจนบนออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจล
ที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] and $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

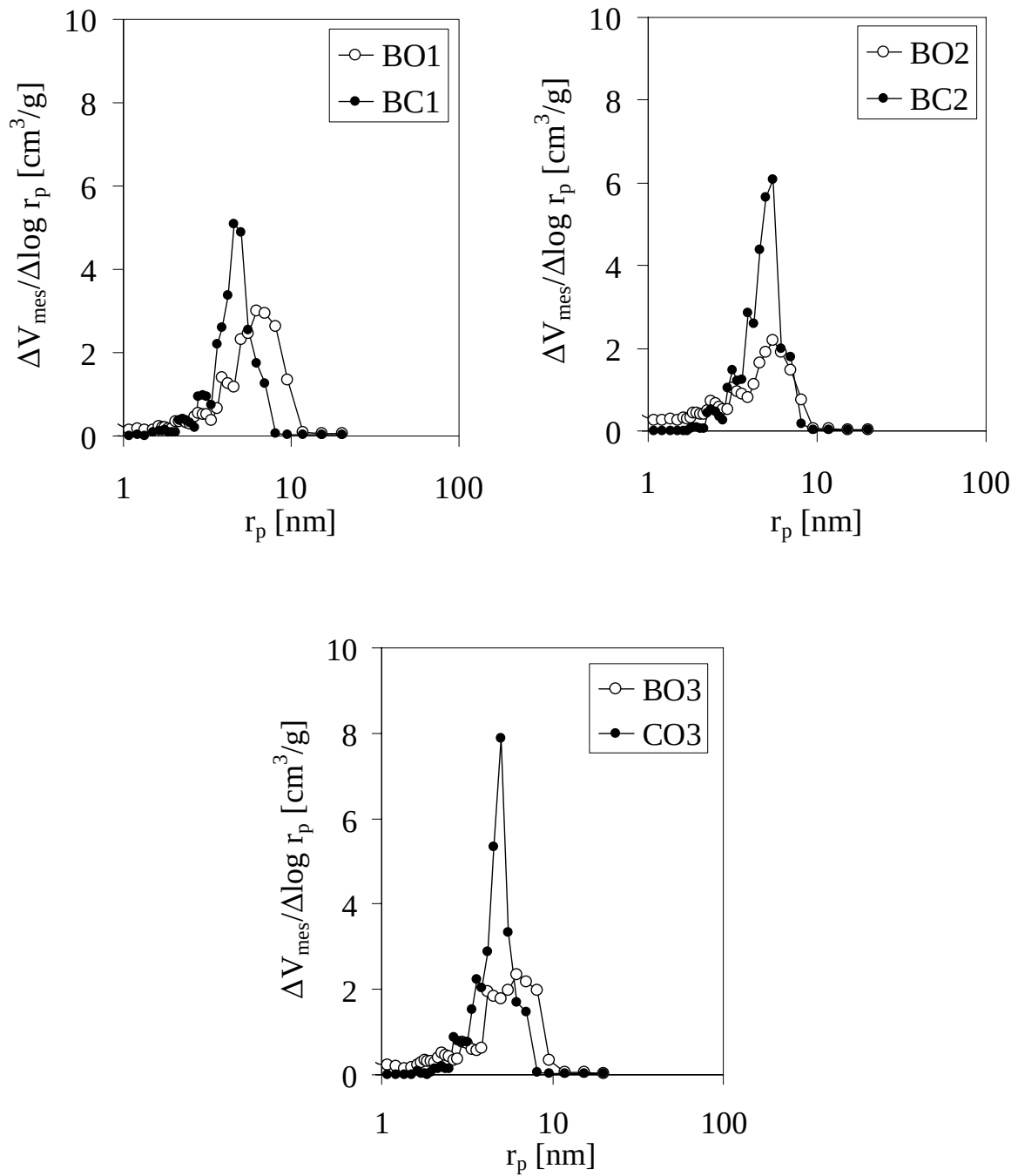
ช่องว่างมาก (เมื่อ R/W มีค่าน้อย ปริมาณน้ำจะมากและเพิ่มรูพรุนให้กับไฮโดรเจล) เมื่อเกิดการเผา เจลเกิดการสูญเสียมวล คือ ออกซิเจน ไฮโดรเจน และคาร์บอน ทำให้เจลเกิดการหดตัว อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะจัดเรียงหนาแน่นมากขึ้น ส่งผลให้ดูดซับปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น

รูป 4.9-4.11 แสดงถึงการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ (Mesopore size distribution) ของออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจล จากรูปที่ 4.9 และ 4.10 พบว่าการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของออร์แกนิกโครโอเจลที่ไม่ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกในสารตัวอย่างชุด A และชุด B มีการกระจายตัวกว้างเหมือนกับการกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก และจากรูปที่ 4.11 การกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์ของออร์แกนิกโครโอเจลที่ไม่ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกในสารตัวอย่างชุด C มีการกระจายตัวที่แคบเหมือนกับการกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก การที่สารตัวอย่างทั้ง 3 ชุด มีลักษณะการกระจายตัวไม่เหมือนกันนั้น เนื่องจากอัตราส่วนของสารตั้งต้นมีผลต่อลักษณะการกระจายตัวของรูพรุน จากผลของการกระจายตัวของออร์แกนิกโครโอเจล แสดงว่า การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกไม่มีผลต่อลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจล

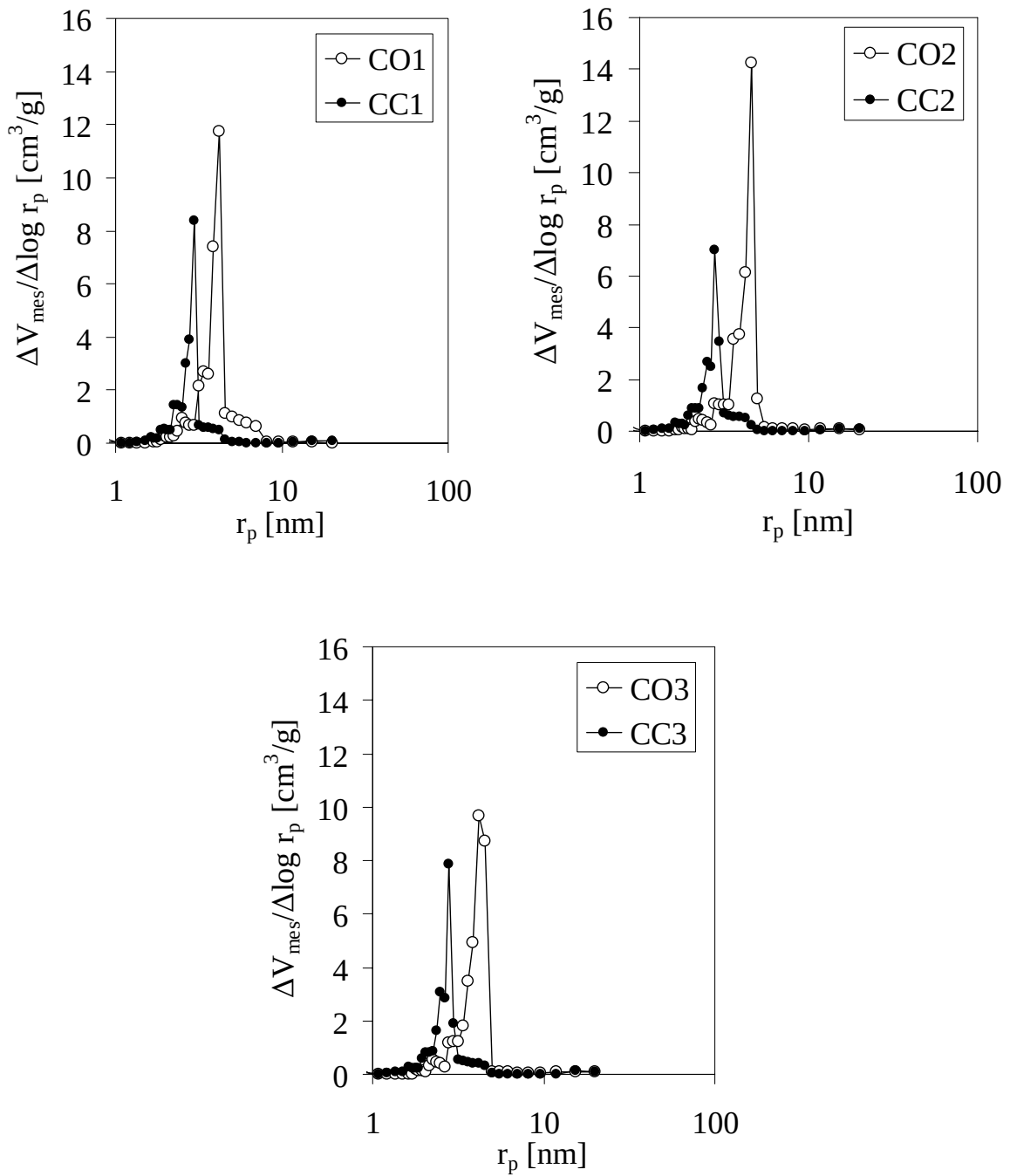
เมื่อเผาสารตัวอย่างชุด A ที่ 1,000 °C ดังรูปที่ 4.4 พบว่า การกระจายตัวของรูพรุนของคาร์บอนโครโอเจลที่ไม่ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (AC1) มีการกระจายตัวที่กว้าง ในขณะที่การกระจายตัวของรูพรุนของคาร์บอนโครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ทั้ง AC2 และ AC3) มีการกระจายตัวที่แคบกว่า แต่มีความสม่ำเสมอของรูพรุนที่ดีกว่า นอกจากนี้ การกระจายตัวของรูพรุนของคาร์บอนโครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (เช่น AC2) จะแคบและรูพรุนมีความสม่ำเสมอกว่าของการกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจล (เช่น AO2) สำหรับคาร์บอนโครโอเจลที่ไม่ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก AC1 การกระจายตัวของรูพรุนของ AC1 จะไม่แตกต่างกับการกระจายตัวของรูพรุนของ AO1 สำหรับสารตัวอย่างชุด B ในรูป 4.9 นั้น การกระจายตัวของรูพรุนของ BC1 ซึ่งไม่ได้ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะค่อนข้างแคบและค่อนข้างสม่ำเสมอ แต่ BC2 และ BC3 ที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะมีการกระจายตัวของรูพรุนที่แคบและสม่ำเสมอมากยิ่งขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับออร์แกนิกโครโอเจลแล้ว คาร์บอนโครโอเจลมีการกระจายตัวที่แคบและสม่ำเสมอกว่าของออร์แกนิกโครโอเจล ในกรณีของสารตัวอย่างชุด C ดังรูป 4.10 นั้น เนื่องจากการกระจายตัวของรูพรุนของ CO1 และ CC1 แคบและสม่ำเสมอตั้งแต่ต้น ดังนั้น จึงไม่สามารถ



รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน



รูปที่ 4.10 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.25$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน



รูปที่ 4.11 การกระจายตัวของรูพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

สังเกตเห็นผลของการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกเพื่อปรับปรุงลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของสารตัวอย่างชุด C ได้ อย่างไรก็ดี เราสามารถสังเกตได้ว่า ลักษณะขนาดของรูพรุนจะเลื่อนไปทางซ้ายของรูป หรือขนาดของรูพรุนมีขนาดเล็กลง ทั้งนี้ เนื่องจากเกิดการหดตัวระหว่างการเผาไหม้เอง ดังนั้น พอสรุปได้ว่า เราสามารถใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกในการปรับปรุงลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของคาร์บอนไครโอเจลให้แคบลงและรูพรุนมีขนาดสม่ำเสมอมากขึ้นได้

ตารางที่ 4.3 แสดงคุณสมบัติความพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้และไม่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากตาราง จะเห็นได้ว่า เมื่อเผาออร์แกนิกไครโอเจล พื้นที่ผิวแบบบีอีที (S_{BET}) และปริมาตรไมโครพอร์ (V_{mic}) ของคาร์บอนไครโอเจลมีค่ามากกว่า S_{BET} และ V_{mic} ออร์แกนิกไครโอเจล เนื่องจากความพรุนระดับไมโครพอร์เพิ่มขึ้นจากการเผา เมื่อพิจารณา V_{mic} พื้นที่ผิวไมโครพอร์ (S_{mic}) พิกของรัศมีรูพรุน (r_{Peak}) และ S_{BET} ค่าเหล่านี้ไม่แตกต่างกันมาก เมื่อเผาแล้ว V_{mic} S_{mic} r_{Peak} และ S_{BET} ของคาร์บอนไครโอเจลยังมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่า การใช้สารละลายกรดไม่มีผลต่อ V_{mic} S_{mic} r_{Peak} และ S_{BET} ของทั้งออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่เตรียมได้

เมื่อพิจารณาปริมาตรเมโซพอร์ (V_{mes}) ของสารตัวอย่างชุด A และสารตัวอย่างชุด B พบว่า V_{mes} ของออร์แกนิกไครโอเจลที่ไม่ได้ใช้กรดไฮโดรคลอริกมีค่ามากกว่า V_{mes} ออร์แกนิกไครโอเจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก แต่เมื่อเผาแล้ว พบว่า V_{mes} ของคาร์บอนไครโอเจลที่ไม่ได้ใช้กรดไฮโดรคลอริกกลับมีค่าน้อยกว่า V_{mes} ของคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก ในขณะเดียวกัน ปริมาตรมาโครพอร์ (V_{mac}) ของคาร์บอนไครโอเจลที่ไม่ได้ใช้กรดไฮโดรคลอริกยังคงปรากฏอยู่ (AC1 และ BC1) แต่ V_{mac} ของคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกมีค่าน้อยมาก (AC2 AC3 BC2 และ BC3) จึงเป็นไปได้ว่า V_{mes} ที่สามารถเพิ่มขึ้นได้เกิดจากการหดตัวของโครงสร้างที่เป็นมาโครพอร์ จากผลการทดลอง สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อออร์แกนิกไครโอเจลถูกเผาจะมีสูญเสียอะตอมของออกซิเจน และไฮโดรเจน รวมถึงคาร์บอนบางส่วนที่มีอยู่ในโครงสร้างของออร์แกนิกไครโอเจล ซึ่งจะทำให้เกิดการหดตัวขึ้นโดยจะขึ้นกับความแข็งแรงของการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาค (Interconnection of particles) เช่น AC1 มี V_{mes} เพิ่มขึ้นหลังจากการเผาเล็กน้อย แต่ BC1 และ CC1 จะเกิดการหดตัว และ V_{mes} ลดลง โดยเฉพาะ CC1 นั้น V_{mes} ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่า การหดตัวหลังเผาขึ้นกับอัตราส่วนของสารตั้งต้นสำหรับออร์แกนิกไครโอเจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกนั้น ความแข็งแรงของการเชื่อมต่อกัน

ระหว่างอนุภาคจะลดลง เมื่อถูกเผา โครงสร้างที่อ่อนแอลงจะเกิดการหดตัวได้ง่ายกว่าปกติ แต่เนื่องจาก V_{mac} ที่ปรากฏใน AC1 และ BC1 กลับหายไปเมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก V_{mes} ที่เพิ่มขึ้นของคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกจึงอาจเกิดจากการหดตัวของมาโครพอร์ ดังนั้น การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถเพิ่ม V_{mes} ของเมโซพอร์คาร์บอนได้ด้วยการลดปริมาตรมาโครพอร์

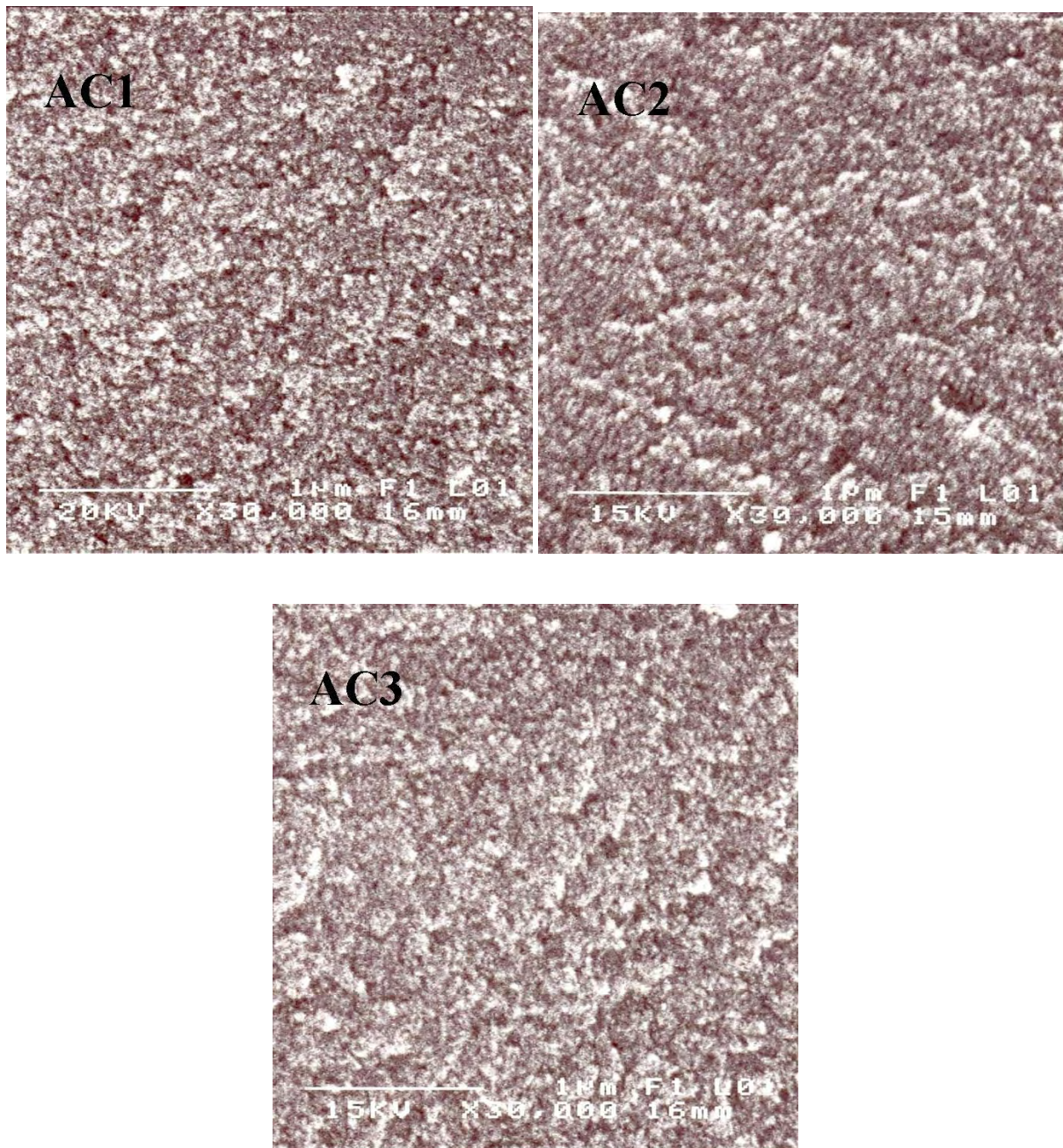
รูปที่ 4.12 - 4.14 แสดงถึงลักษณะพื้นฐานของสารตัวอย่างที่ใช้การปรับปรุงเมโซพอร์โรซิตีด้วยสารละลายกรด พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนรูปทรงกลมขนาด 20-30 นาโนเมตร ถึงแม้ว่าจะสังเกตได้ยาก แต่พอจะเห็นได้ว่า เมื่อสารตัวอย่างชุด A B และ C มีการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงว่า การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะช่วยเพิ่มขนาดของอนุภาคนาโน และยังเพิ่มปริมาตรเมโซพอร์ได้บางส่วน นอกจากนี้ สารตัวอย่างที่ได้รับการปรับปรุงเมโซพอร์โรซิตีด้วยสารละลายกรดแล้ว จะมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่แน่นมากยิ่งขึ้น จึงทำให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคหดตัวลงเล็กน้อย และส่งผลให้ปริมาตรเมโซพอร์เพิ่มขึ้นได้

ตารางที่ 4.3 ความพรุนของออร์แกนิกโครโอเจลและคาร์บอนโครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก

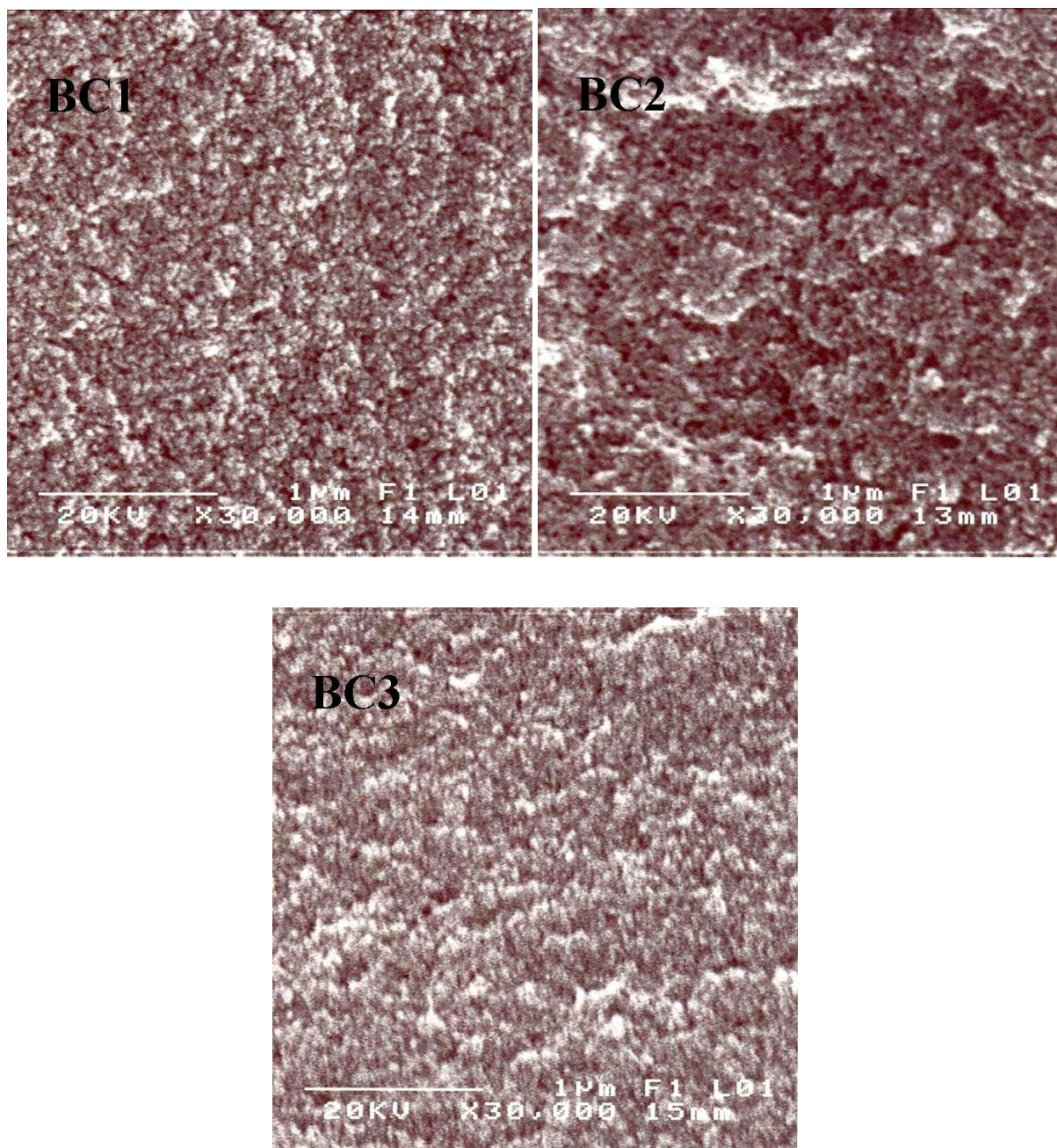
Sample	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	r_{peak} (nm)	ρ_{app} (g/cm^3)	ρ_{s} (g/cm^3)	V_{mac} (cm^3/g)	Burn-off (wt%)
AO1	480	120	0.76	0.13	5.2	0.54	nm	nm	-
AC1	680	460	0.78	0.21	4.6	0.65	2.06	0.06	55.4
AO2	450	80	0.67	0.11	5.5	0.55	nm	nm	-
AC2	720	510	0.85	0.23	5	0.7	2.06	nil	53.7
AO3	460	80	0.66	0.11	5.5	0.56	nm	nm	-
AC3	700	510	0.84	0.22	5	0.71	2.06	nil	53.8
BO1	590	120	1.14	0.13	6.6	0.35	nm	nm	-
BC1	770	340	1.11	0.25	4.6	0.51	2.06	0.12	52.4
BO2	610	150	0.83	0.15	5.5	0.39	nm	nm	-
BC2	710	360	1.28	0.25	5.5	0.51	2.06	nil	52.7
BO3	580	90	0.95	0.13	6.2	0.4	nm	nm	-
BC3	750	380	1.25	0.23	5	0.53	2.06	nil	52.5
CO1	590	40	1.2	0.15	4.2	0.55	nm	nm	-
CC1	720	400	0.67	0.23	3.0	0.76	2.06	nil	54.5
CO2	630	60	1.25	0.15	4.6	0.54	nm	nm	-
CC2	730	360	0.65	0.23	2.8	0.78	2.06	nil	53.7
CO3	600	70	1.19	0.14	4.2	0.56	nm	nm	-
CC3	710	410	0.63	0.22	2.8	0.78	2.06	nil	53.2

nm = not measured

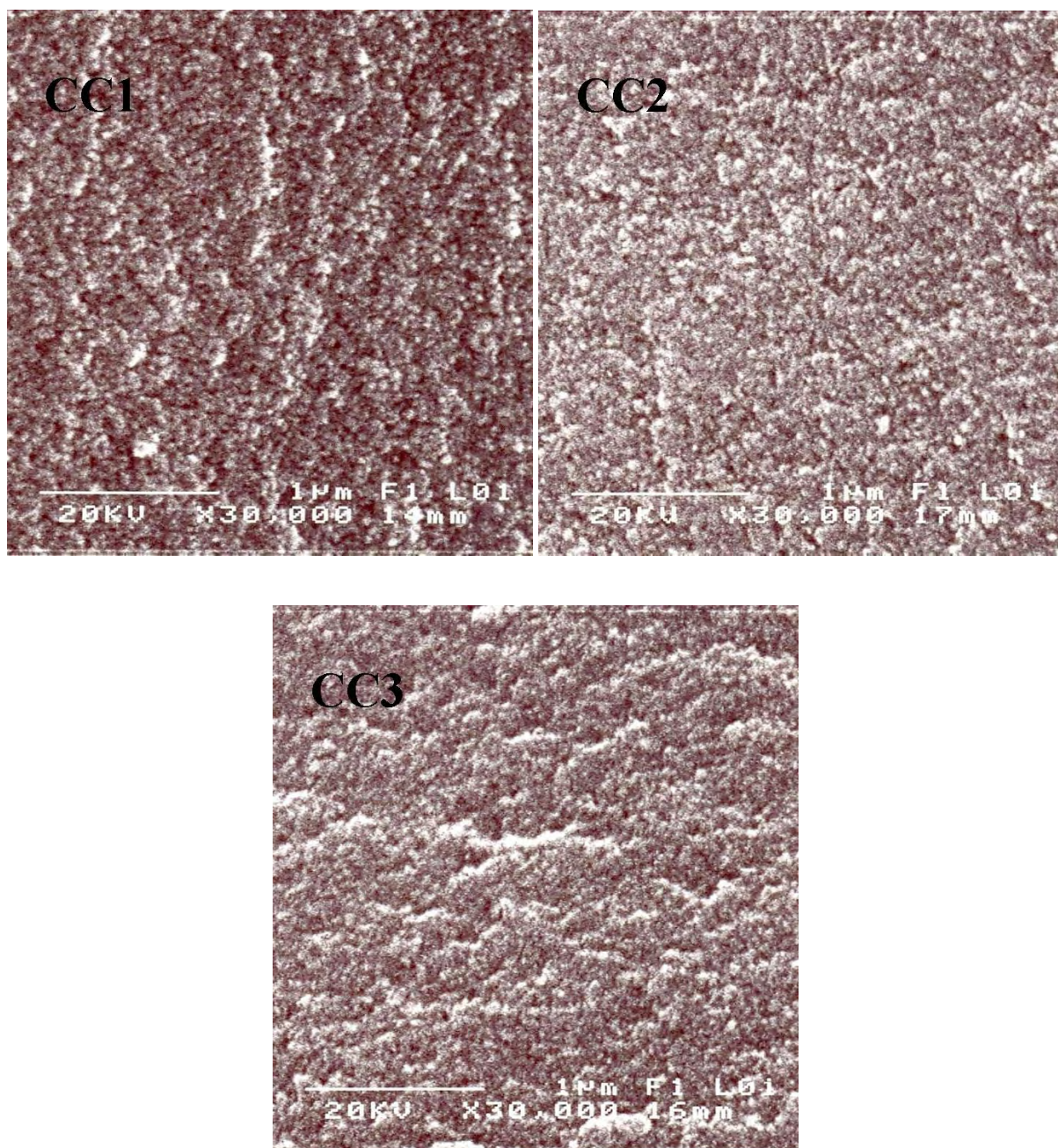
% burn off is the mass loss since pyrolysis



รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 500$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน



รูปที่ 4.13 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน R/C = 200 [mol/mol] และ R/W = 0.25 [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน



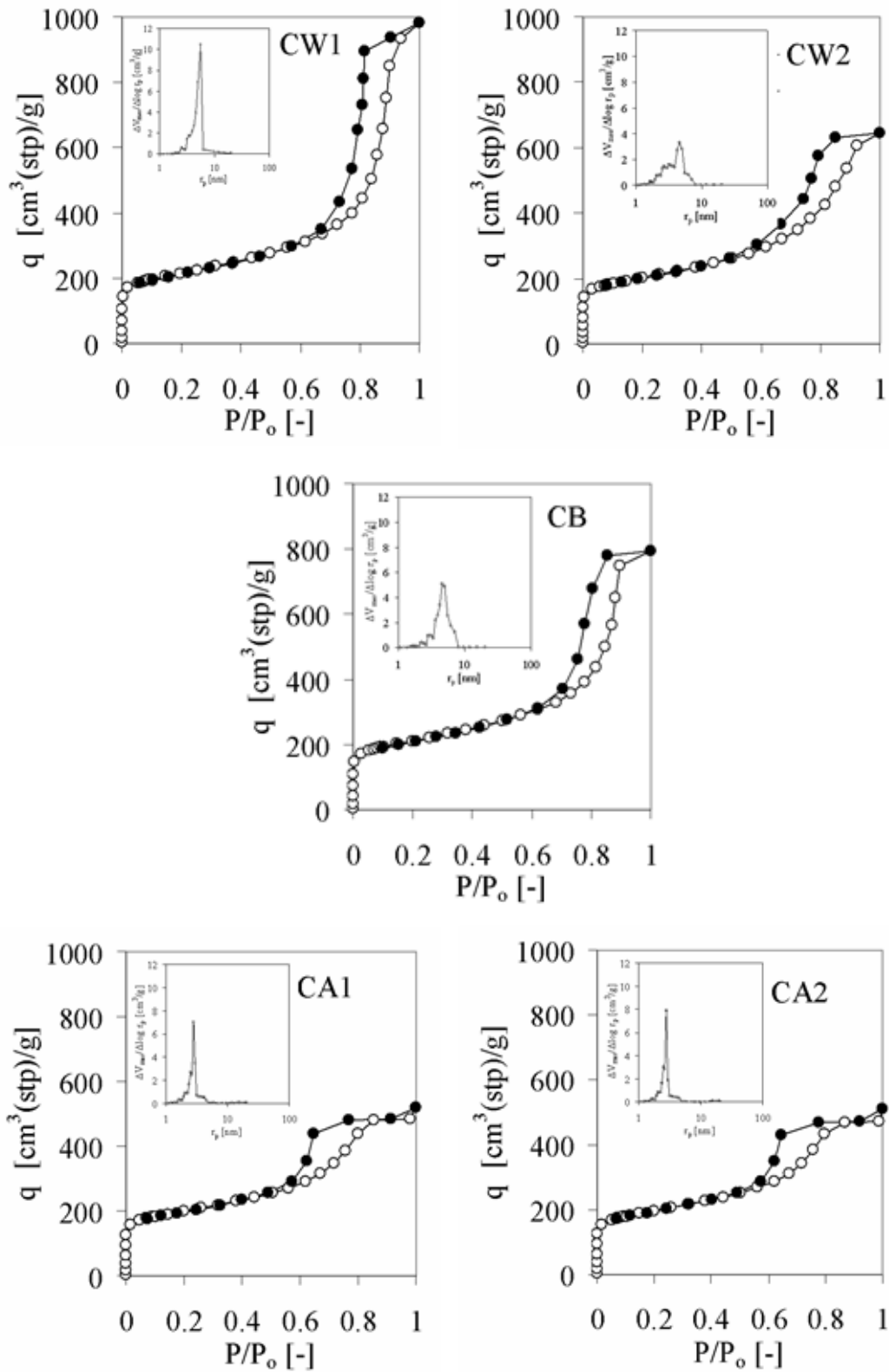
รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนไครโอเจลที่อัตราส่วน $R/C = 200$ [mol/mol] และ $R/W = 0.5$ [g/cm³] ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

4.3 การปรับปรุงเมโซพอโรซิตีของคาร์บอนโครีโอเจลด้วยการใช้น้ำ

รูปที่ 4.15 แสดงถึงไอโซเทอร์มของคาร์บอนโครีโอเจลที่ใช้อัตราส่วนการสังเคราะห์เดียวกันแต่ใช้วิธีการปรับปรุงและเวลาที่ใช้ปรับปรุงที่แตกต่างกัน เมื่อใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก จะเห็นได้ว่า AC1 และ AC2 มีปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.95 มีค่าน้อยกว่า CB ซึ่งไม่ได้รับการปรับปรุงใดๆ ย่อมแสดงว่า ปริมาตรความพรุนของ AC1 และ AC2 มีค่าน้อยกว่าปริมาตรความพรุนของ CB ด้วย แต่การใช้สารละลายกรด AC1 และ AC2 ช่วยทำให้ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนแคบและสม่ำเสมอมากขึ้นดังรูป

เมื่อใช้น้ำในการปรับปรุงเมโซพอโรซิตีของคาร์บอนโครีโอเจล (CW1 และ CW2) พบว่า CW1 และ CW2 ปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.95 ของ CW1 มีค่ามากกว่าทั้ง CW2 และ CB นอกจากนี้ CW1 มีลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนที่แคบและสม่ำเสมอกว่าทั้ง CW2 และ CB อย่างไรก็ตาม AC1 และ AC2 มีกระจายตัวของรูพรุนที่สม่ำเสมอและแคบกว่า CW1 ดังนั้น การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถปรับปรุงลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของคาร์บอนโครีโอเจลให้แคบและสม่ำเสมอ และใช้ได้ดีกว่าการใช้น้ำ การที่ใช้น้ำนั้น จะเห็นได้ว่า ลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนของ CW2 จะกว้างกว่าของ CW1 และ CB อย่างเห็นได้ชัด ย่อมแสดงให้เห็นว่า ระยะเวลาที่ใช้สำหรับการปรับปรุงเมโซพอโรซิตีขึ้นกับเวลาที่ใช้เป็นสำคัญ ซึ่งไม่เหมือนกับการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เวลาที่ใช้ไม่มีผลต่อลักษณะการกระจายตัวของรูพรุน ดังนั้น การใช้น้ำในการปรับปรุงเมโซพอโรซิตีของคาร์บอนโครีโอเจลจะซับซ้อนและอ่อนไหวต่อการเปลี่ยนแปลงของรูพรุนได้ง่ายกว่าการใช้สารละลายกรด

ตารางที่ 4.4 รายงานผลของความพรุนของคาร์บอนโครีโอเจล พบว่า S_{BET} S_{mic} r_{peak} V_{mac} และ V_{mic} ของคาร์บอนโครีโอเจลทั้งหมดมีความใกล้เคียงกัน แสดงว่า การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก และการใช้น้ำไม่มีผลต่อคุณสมบัติข้างต้น เมื่อพิจารณาการใช้สารละลายกรด ρ_{app} ของ CA1 และ CA2 จะมีค่ามากกว่า ρ_{app} ของ CB นั่นคือ การใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างและสัมพันธ์กับ V_{mes} ของคาร์บอนโครีโอเจลที่ลดลงอันเนื่องมาจากความหนาแน่นที่เพิ่มมากขึ้นและยังทำให้การกระจายตัวของรูพรุนของ CA1 และ CA2 แคบและสม่ำเสมอ เมื่อใช้น้ำในการปรับปรุงความพรุน จะพบว่า CW1 มีค่า V_{mes} เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.15 ไอโซเทอร์มของการดูดซับไนโตรเจนบนคาร์บอนโครีโอเจล ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน พร้อมทั้งการกระจายตัวของรูพรุนขนาดเมโซพอร์

ตารางที่ 4.4 ความพรุนของออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้น้ำเปรียบเทียบกับออร์แกนิกไครโอเจลและคาร์บอนไครโอเจลที่ใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก

Sample	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	r_{peak} (nm)	ρ_{app} (g/cm^3)	V_{mac} (cm^3/g)
CB	770	340	1.11	0.25	4.6	0.51	0.12
CW1	780	400	1.41	0.25	5.5	0.51	nil
CW2	740	370	0.88	0.24	4.6	0.67	nil
CA1	730	360	0.60	0.23	4.2	0.78	nil
CA2	710	410	0.58	0.22	4.2	0.78	nil

โดยยังมี ρ_{app} คงที่เมื่อเปรียบเทียบกับ CB ดังนั้น การใช้น้ำสามารถปรับปรุงเพิ่ม V_{mes} ของคาร์บอนไครโอเจลและทำให้การกระจายตัวของรูพรุนมีความสม่ำเสมอได้ อย่างไรก็ตาม CW2 มี ρ_{app} เพิ่มขึ้นกว่า ρ_{app} ของ CB และ CW1 จึงทำให้มี V_{mes} ลดลงและยังส่งผลต่อการกระจายตัวของรูพรุนที่กว้างมากขึ้นอีกด้วย ดังนั้น เวลาที่ใช้ในการปรับปรุงด้วยน้ำจึงค่อนข้างอ่อนไหวต่อการปรับปรุงเมโซพอร์ซิตีของคาร์บอนซีโรเจล ในการใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกสามารถเปลี่ยนแปลงลักษณะการกระจายตัวของรูพรุนให้แคบและสม่ำเสมอได้อย่างดียิ่งและยังมีความเสถียรต่อการสังเคราะห์ได้ดีกว่าการใช้น้ำอีกด้วย

บทที่ 5

สรุปผล

งานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาเมโซพอร์โรซิตีของคาร์บอนแอคทีฟด้วยวิธีการต่างๆ ได้ข้อสรุปดังนี้

1. การสังเคราะห์เมโซพอร์คาร์บอนซีโรเจลด้วยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เทียรีบิวทานอลและทำให้แห้งภายใต้ความดันสุญญากาศ สามารถสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลที่มีปริมาณเมโซพอร์ได้มากถึง $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$

2. การปรับปรุงเมโซพอร์โรซิตีของคาร์บอนไครโอเจลสามารถใช้สารละลายกรดไฮโดรคลอริกได้ โดยสามารถเพิ่มปริมาณเมโซพอร์ได้เพียงเล็กน้อยและสามารถทำให้รูพรุนมีความสม่ำเสมอมากขึ้นโดยไม่มีผลกระทบต่อขนาดของรูพรุน

3. การปรับปรุงเมโซพอร์โรซิตีของคาร์บอนไครโอเจลด้วยการใช้น้ำหรือ Hydrothermal treatment เป็นวิธีที่สามารถปรับปรุงความพรุนของคาร์บอนไครโอเจลได้โดยไม่ก่อให้เกิดของเสียจากกระบวนการสังเคราะห์โดยจำเป็นต้องเลือกใช้เวลาอย่างเหมาะสม

เอกสารอ้างอิง

- [1] N.Job,A. Thery, R. Pirard, J Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F.Begeuin, J.P. Pirard, **“Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials.”** Carbon, Vol **43**, pp. 2481-2494, 2005.
- [2] S.A. Al-Muhtaseb, and J.A. Ritter, **“Preparation and Properties of Resorcinol-Folmaldehyde Organic and Carbon Gels.”** Adv. Mater., Vol **15**, pp.101, 2003.
- [3] S.J. Gregg and K.S.W.Sing , **Adsorption Surface Area and Porosity.** 2nd ed. New York: Academic Press, A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich Publishers, 1982.
- [4] C. Lin, J.A. Ritter, **“Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels”** Carbon, Vol 35, pp.1271-1278 ,1997.
- [5] จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. **“การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์”** ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [6] C. J. Brinker and G.W. Scherer, **Sol-Gel Science.** Academic Press. San Diego, CA, 1990.
- [7] L. Larry, Hench and K. W. Jon, **“The Sol-Gel Process.”** Chem. Rev., Vol 90, pp.33-35 1990.
- [8] N. Job, R. Pirard, J. Marien and JP. Pirard, **“Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process.”** Carbon, Vol 42 , pp. 619-628, 2004.
- [9] R.W. Pakala, S. T. Mayer, J. L. Kaschmitte and F.M. Kong, **In The Sol-Gel Process and Applications.** ED: Y.A. Attia, New York, 1994.
- [10] Z .Yudong, H. Haoquan,L. Wencui, and Z. Xiaoyong, **“Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrodecc material for supercapacitors”** Carbon, Vol 45, pp.160-165, 2007.
- [11] T.Yamamoto, T.Nishimura, T.Suzuki and H. Tamon, **Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying.”** J of Non-Cryst Solids, Vol 288, pp. 46-55 ,2001.
- [12] H.Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, and T. Suzuki, **“Preparation of mesoporous carbon by freeze drying.”** Carbon, Vol 37, pp. 2049-2055, 1999.
- [13] O. Czakkel, K. Marthi , E. Geissler and K. Laszlo , **“Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels.”** Microporous and Mesoporous Mat., Vol 86, pp.124-133 , 2005.

- [14] C. Lin and J.A. Ritter, **“Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels.”** Carbon, Vol 38, pp. 849-861,2000.
- [15] H.Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto and T. Suzuki, **“Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors.”** Carbon , Vol 38, pp.1099-1105, 2000.
- [16] N. Tonanon, Y. Wareenin, A. Siyasukh, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara,Shin R. Mukai and H. Tamon, **“ Preparation of resorcinol formaldehyde (RF) carbon gels:Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying”** J. of Non-Cryst Solids. Vol 352, pp. 5683-5686, 2006.
- [17] A. Leonard, N. Job, S. Blacher, JP. Pirard, M. Crine and W. Jomaa, **“Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol–formaldehyde and carbon xerogels.”** Carbon, Vol 43, pp.1808–1811,2005.
- [18] N. Job, F. Sabatier, JP. Pirard, M. Crine and A. Leonard, **“Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions”** Carbon, Vol 44, pp. 2534-2542 ,2006.
- [19] H. Tomon, H. Ishizaka, T. Araki and M. Okazaki , **“ Control of mesoporous structure of organic and carbon areogels.”** Carbon, Vol 36, pp. 1257-1262, 1998.
- [20] **Kriangsak Kraiwattanawong**, Shin R. Mukai, Hajime Tamon, Anchaleeporn W. Lothongkum, **“Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by acid treatment of hydrogels”** Microporous Mesoporous Mater. Vol 115, pp.432-439, 2008.