

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ผลของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศและการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายในการสังเคราะห์
รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลโดยวิธีการโซลเจลพอลิคอนเดนแซชัน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**EFFECTS OF VACUUM DRYINGS AND SOLVENT EXCHANGE ON THE SYNTHESIS
OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE CARBON XEROGEL
BY SOL-GEL POLYCONDENSATION**



**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT ' S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง

ผลของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศและการแลกเปลี่ยนตัวทำ
ละลายในการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอน
ซีโรเจลโดยวิธีการ โซลเจลพอลิคอนเดนเซชัน

จัดทำโดย

นางสาวชนิดา เวสนุสิทธิ์

นายรัชพล ภัคค้ออาษา

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์



เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ประธานกรรมการ

(ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์)

อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ

กรรมการ

(รศ. ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

↓

กรรมการ

(รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	ผลของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศและการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายในการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลโดยวิธีการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชัน
จัดทำโดย	นางสาวชนิกา เวสนุสิทธิ์ นายรัชพล ภัคคืออาสา
อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์	ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษาการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลโดยวิธีการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันภายใต้การทำให้แห้งแบบสุญญากาศและการไพโรไลซิส อัตราส่วนโดยโมลของรีซอร์ซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาเท่ากับ 200 และ 500 และเปรียบเทียบการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายโดยใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลและอะซิโตน สำหรับการทำให้แห้งแบบสุญญากาศศึกษา 2 ลักษณะ คือ การลดความดันโดยตรงและการปรับลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์ พบว่าความแตกต่างของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศที่ศึกษาไม่มีผลต่อความพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่ได้ สำหรับการเลือกใช้ตัวทำละลายในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายพบว่าเมื่อใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลจะได้คาร์บอนซีโรเจลที่มีความพรุนและปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์สูงกว่าเมื่อใช้อะซิโตน นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของรีซอร์ซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาสูง โครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจลมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและมีปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์สูงกว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของรีซอร์ซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาดำกว่า

Report Title Effects of vacuum dryings and solvent exchange on the synthesis of
resorcinol-formaldehyde carbon xerogel by sol-gel polycondensation

By Ms. Chanida Wesnosit
 Mr. Thatchapol Pakdee-asa

Advisor Dr. Kriangsak Kraiwattanawong

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
 Department of Chemical Engineering
 Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

This project synthesized of carbon xerogel by sol-gel polycondensation using vacuum drying and pyrolysis in an inert atmosphere. The molar ratio of resorcinol and the catalyst (R/C) 200 and 500 was studied. The effect of solvent exchange was observed by using t-butanol and acetone. In case of vacuum drying, the systems by direct vacuum and by decreasing pressure 0.05 bar step by step were studied. The results show that the vacuum dryings used in this work have no effect on the porosity of carbon xerogels. For solvent exchange, carbon xerogels of higher porosity and mesopore volume were obtained from solvent exchange by t-butanol. In addition, a durable structure of carbon xerogel with higher mesopore volume was obtained by using higher molar ratio of resorcinol and the catalyst.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องดูดซับก๊าซในโตรเจนในการวิเคราะห์สมบัติของคาร์บอนซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้ในโครงการนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโทที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการนี้ รศ. ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ และ รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยภณะ กรรมการสอบปริญญาโทที่ให้คำแนะนำและตรวจแก้ไขปริญญาโท ทำให้งานสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำโครงการ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวอันเป็นที่รักยิ่งที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาและเป็นกำลังใจตลอดมา

หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

ชณิดา เวสนุสิทธ์
ธัชพล ภักดีอาษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา แลงหรืออ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 วิธีการดำเนินการ.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 วัสดุคาร์บอน.....	3
2.1.1 เพชร.....	3
2.1.2 แกรไฟต์.....	3
2.1.3 ฟูลเลอร์รีน.....	3
2.1.4 คาร์บอนอสัณฐาน.....	4
2.2 กระบวนการ โชลเจส.....	5
2.3 รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจส.....	6
2.3.1 กระบวนการเกิดเจส.....	6
2.3.2 การแตกเปลี่ยนตัวทำละลาย.....	7
2.3.3 การทำให้แห้ง.....	8
2.3.4 ไพโรไลซิส.....	9
2.4 การตรวจสอบคุณสมบัติ.....	10
2.4.1 เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน.....	10
2.4.2 ไอโซเทอมของการดูดซับ.....	10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ IV อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.3 สมการที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติ.....	22
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
บทที่ 3 การทดลอง.....	27
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้.....	27
3.2 วิธีการทดลอง.....	27
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	31
4.1 ผลการทดลอง	31
4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลที่ได้	31
4.1.2 ผลการทำให้แห้งแบบสูญญากาศ	31
4.1.3 ผลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย.....	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	39
5.1 สรุป.....	39
5.2 ข้อเสนอแนะ	39
เอกสารอ้างอิง	40
ภาคผนวก	43
ภาคผนวก ก ข้อมูลผลการทดลอง.....	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 ปัจจัยที่มีผลต่อรัศมีของเจล.....	5
ตารางที่ 2-2 ผลของอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล	9
ตารางที่ 3-1 ความดันภายในของภาชนะที่ 1 ก่อนเปิดวาล์ว V2 ของการทดลอง การลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์.....	29
ตารางที่ 3-2 ภาวะในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล	30
ตารางที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยเครื่องดูดซับก๊าซในโตรเจน	34
ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ A1 และ A2	44
ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ B1 และ B2.....	45
ตารางที่ ก.3 ข้อมูลการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ C1 และ C2.....	47
ตารางที่ ก.4 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัว ของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2.....	48
ตารางที่ ก.5 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัว ของขนาดรูพรุนของ B1 และ B2.....	50
ตารางที่ ก.6 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัว ของขนาดรูพรุนของ C1 และ C2.....	51

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มของรีซอร์ซินอลและฟอร์มาลดีไฮด์.....	6
รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน เป็นกลุ่ม โมเลกุลขนาดใหญ่ และเป็นเจล	7
รูปที่ 2.3 ลักษณะไอโซเทอมของการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนของแข็งชนิดต่างๆ และบนน้ำ.....	10
รูปที่ 2.4 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซอาร์กอน และไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และ ของบิวเทน ที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุน	12
รูปที่ 2.5 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส บนวัสดุที่มีความพรุน .	12
รูปที่ 2.6 ไอโซเทอมของการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC	14
รูปที่ 2-7 การดูดซับแบบบีอีที.....	18
รูปที่ 3-1 ระบบเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ	28
รูปที่ 4-1 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ A1 และ A2	32
รูปที่ 4-2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2	32
รูปที่ 4-3 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ B1 และ B2.....	35
รูปที่ 4-4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ B2.....	35
รูปที่ 4-5 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ A1 และ C1.....	37
รูปที่ 4-6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ C1.....	37
รูปที่ 4-7 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ B1 และ C2.....	38
รูปที่ 4-8 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ C2.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ VII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (Porous carbon material) เป็นวัสดุที่มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นสารดูดซับในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography: HPLC) แบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium battery) ขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support) เป็นต้น [1-3]

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในอดีตนิยมเผาวัสดุจากธรรมชาติในที่อับอากาศหรือในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยทำให้ได้ถ่านที่มีความพรุนต่ำ เมื่อได้รับการกระตุ้น (Activation) ด้วยก๊าซหรือสารเคมีจะทำให้วัสดุที่ได้มีความพรุนสูงขึ้นและมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักสูง แต่จะมีขนาดของรูพรุนระดับไมโครพอร์เป็นส่วนใหญ่ [2] อย่างไรก็ตามในวงการการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนพบว่า การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเรซอร์ซินอล (Resorcinol) และฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) โดยวิธีการโซลเจล (Sol-gel Processing) เป็นวิธีที่สะดวกและยังสามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการด้วยการปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้น ทำให้สามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนตั้งแต่ระดับไมโครพอร์จนถึงเมโซพอร์ได้ แต่เนื่องจากในรูพรุนดังกล่าวจะมีตัวทำละลายที่ใช้ค้างอยู่จึงจำเป็นต้องกำจัดออกด้วยการทำให้แห้ง จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การทำให้แห้งที่แตกต่างกันจะทำให้โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่ได้และต้นทุนของการผลิตต่างกัน [1] วิธีการทำให้วัสดุคาร์บอนแห้งมีหลายวิธี เช่น การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลล (Supercritical drying) การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) และการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลล (Subcritical drying) วัสดุที่ได้จากการทำให้แห้งแต่ละวิธีเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) ครายโอเจล (Cryogel) และซีโรเจล (Xerogel) ตามลำดับ การทำให้แห้งแบบซับคริติคอลลเป็นวิธีที่มีราคาต่ำกว่า สะดวก และรวดเร็ว เมื่อเทียบกับการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลลและแบบแช่แข็ง แต่วัสดุคาร์บอนที่ได้จะความพรุนน้อยกว่า การทำให้แห้งแบบซับคริติคอลล มีหลายวิธี เช่น การใช้ลมร้อน การใช้คลื่นไมโครเวฟ และการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ [4]

การทำให้แห้งด้วยลมร้อนสามารถที่จะควบคุมอัตราการระเหยของตัวทำละลายด้วยการปรับอัตราการไหลและอุณหภูมิของลมร้อน มีผลให้สามารถสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ได้ สำหรับการทำให้แห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟและการทำให้แห้งแบบสุญญากาศจะได้คาร์บอนซีโรเจลที่มีความพรุนต่ำ จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมา [5] พบว่าการทำให้แห้งแบบสุญญากาศไม่สามารถควบคุมอัตราการระเหยของตัวทำละลาย ดังนั้นขณะการทำให้แห้งตัวทำละลายในรูพรุนจึงเกิดการระเหยอย่างรวดเร็วเนื่องจากความแตกต่างของความดัน ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุหนึ่งที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้โครงสร้างของรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้เสียหายและมีความพรุนต่ำ โครงการนี้ จึงศึกษาผลของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศต่อความพรุนของคาร์บอนซีโรเจลโดยวิธีการปรับลด ความดันเพื่อควบคุมอัตราการระเหยของตัวทำละลายและรักษาโครงสร้างเมโซพอร์ของคาร์บอน ซีโรเจล

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 ศึกษาผลของการทำให้แห้งแบบสุญญากาศแบบปรับลดความดันต่อการสังเคราะห์ รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลโดยวิธีการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชัน
- 1.2.2 ศึกษาผลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนซีโรเจล

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

- 1.3.1 ศึกษาพฤติกรรมการสังเคราะห์และการทำให้แห้งวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน โดยวิธีการ โซลเจล พอลิคอนเดนเซชัน
- 1.3.2 สังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล
- 1.3.3 หาแนวทางควบคุมตัวแปรที่มีผลต่อรูพรุนระดับเมโซพอร์ของคาร์บอนซีโรเจล
- 1.3.4 วิเคราะห์ความพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่การสังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องดูดซับก๊าซในโตรเจน

1.4 วิธีการดำเนินการ

- 1.4.1 สังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล
- 1.4.2 หาแนวทางในการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลที่มีความพรุนสูง
- 1.4.3 ออกแบบและดำเนินการทดลอง
- 1.4.4 วิเคราะห์ผลและสรุปผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

- 1.5.1 สามารถสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลที่มีรูพรุนระดับเมโซพอร์
- 1.5.2 ทราบตัวแปรและค่าของตัวแปรที่มีผลต่อขนาดของรูพรุนระดับเมโซพอร์ของ คาร์บอนซีโรเจล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 วัสดุคาร์บอน (Carbon material) [6]

วัสดุคาร์บอนแบ่งประเภทตามลักษณะของโครงสร้าง คือ เพชร แกรไฟต์ คาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) และล่าสุดที่มีการค้นพบคือ ฟูลเลอรีน (Fullerene) วัสดุคาร์บอนได้รับการนิยมนำมาประยุกต์ใช้งานลักษณะต่างๆ เช่น การนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง เครื่องประดับ วัสดุอุปกรณ์ต่างๆ ทั้งในครัวเรือน และอุตสาหกรรม

2.1.1 เพชร

เพชรเป็นวัสดุคาร์บอนที่เป็นที่รู้จักมากที่สุด ในด้านของความแข็งและการกระจายแสง จึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมและเครื่องประดับ อะตอมของคาร์บอนแต่ละตัวในโครงสร้างของเพชรจะสร้างพันธะแบบโควาเลนต์กับอะตอมคาร์บอนอื่นแบบ 3 มิติ โครงสร้างของเพชรมี 2 โครงสร้าง คือ แบบคิวบิก (Cubic diamond) และแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal diamond)

2.1.2 แกรไฟต์

เป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอน ชื่อแกรไฟต์ [7] มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่าเขียน ชื่อสามัญเรียกว่า พลับเบโก (Plumbago) หรือเรดินสอดำ มีลักษณะเป็นของแข็ง มีรูปผลึกเป็นแผ่นบางๆ ทึบแสง อ่อนนุ่ม สีเทาเข้มถึงดำ เนื้ออ่อน เป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี มักใช้ทำไส้ดินสอดำ เบ้าหลอมโลหะ น้ำมันหล่อลื่นบางชนิด ใส่อ่านไฟฉาย ใสไฟอาร์ก ใช้เป็นตัวลดความเร็ว ช่วยควบคุมจำนวนอนุภาคนิวตรอนในเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ ในโครงสร้างของแกรไฟต์อะตอมของคาร์บอน 1 ตัวจะจับกับคาร์บอนตัวอื่น 3 ตัวด้วยพันธะโควาเลนต์ในแนวราบเป็นวงอะตอมคาร์บอน 6 ตัว กลายเป็นโครงสร้างแบบ 2 มิติของแผ่นราบที่ชิดเกาะกันอย่างหลวมๆ ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์

2.1.3 ฟูลเลอรีน

เป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอนที่เพิ่งค้นพบ โดยตั้งชื่อตาม Buckminster Fuller ฟูลเลอรีน ประกอบด้วยโมเลกุลของคาร์บอนทั้งหมด มีโครงสร้างคล้ายกับแกรไฟต์ ซึ่งประกอบด้วยแผ่นวงแหวนหกเหลี่ยม แต่มีวงแหวนห้าเหลี่ยม (หรือบางครั้งก็เป็นวงแหวนเจ็ดเหลี่ยม) กั้นไม่ให้แผ่นวงแหวนนั้นกลายเป็นแผ่นเรียบ โดยมีรูปทรงเป็นทรงกลมกลวง ทรงรี หรือท่อ โดยทั่วไปเรียกฟูลเลอรีนทรงกลมว่าบั๊กกี้บอล (Buckyballs) รูป C_{60} นั้นมักจะถูกเปรียบเทียบกับลูกฟุตบอลสีขาวดำสำหรับฟูลเลอรีนทรงกระบอกนั้น เรียกว่า บักกี้ทิวบ์ (Buckytube) หรือคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) คาร์บอนนาโนทิวบ์มีอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 1,000,000 สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้มากมาย เช่น งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ นาโนเทคโนโลยี ภาชนะบรรจุยา เป็นต้น ฟูลเลอรีนประเภทสุดท้ายที่เพิ่งมีการค้นพบในปี ค.ศ. 2007 คือ คาร์บอนเอกซารีนเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาโนบัด (Carbon nanobud) ที่มีโครงสร้างร่วมกันระหว่างโครงสร้างของบักกิ้งบอลกับคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1.4 คาร์บอนอสัณฐาน

โครงสร้างของคาร์บอนอสัณฐานไม่แน่นอน เป็นการเกาะกันของอะตอมที่หลากหลาย (Turbostratic structure) [8] มีความคล้ายคลึงกับแกรไฟต์แต่ไม่เป็นผลึก วัสดุหลายชนิดจัดอยู่ในโครงสร้างนี้ เช่น แก้ว พอลิเมอร์หลายชนิด วัสดุที่เป็นคาร์บอนอสัณฐานมักอยู่ในรูปของผงถ่าน (Charcoal) เหม่า ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) คาร์บอนเจล (Carbon gel) เป็นต้น

- ถ่านกัมมันต์

เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ คือ ถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปใช้เป็นสารดูดซับ (Adsorbent) ในกระบวนการแยกก๊าซผสม ดูดซับกลิ่น กำจัดรส หรือตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

- คาร์บอนเจล

คาร์บอนเจลเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีความพรุนแบบเมโซพอร์ จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้หลากหลาย เช่น การนำไปเป็นตัวดูดซับทั้งในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง และในเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas chromatography: GC) จนวนกันความร้อน แบตเตอรี่ลิเทียม และตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น [1] จากการที่วัสดุนี้นี้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลายและมีราคาแพง การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีขนาดของรูพรุนตามลักษณะงานที่ต้องการจึงเป็นเรื่องสำคัญ

ขนาดของรูพรุนแบ่งได้ตามระบบ IUPAC [9] เป็น 3 ชนิดได้แก่

1. ไมโครพอร์ (Micropore) รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
2. เมโซพอร์ (Mesopore) รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ 2–50 นาโนเมตร
3. มาโครพอร์ (Macropore) รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร

ขนาดของรูพรุนนี้จะส่งผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุ และต่อประสิทธิภาพของวัสดุเมื่อนำไปใช้งาน วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีที่นิยมคือกระบวนการโซลเจลจากเรซินประเภทต่างๆ เช่น เมลามีน พอร์มัลดีไฮด์ ครีซอล ฟีนอลิก [10] เรซินฟีนอล/เฟอฟูรอล [11] เรซินครีซอล/ริซอร์ซินอล/พอร์มัลดีไฮด์ [12] พอลิยูรีเทน [13] พอลิไวนิลคลอไรด์ [14] เรซินริซอร์ซินอล/พอร์มัลดีไฮด์ [15] เป็นต้น

2.2 กระบวนการโซลเจล (Sol-gel processing) [16]

กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการในการเตรียมวัสดุพอลิเมอร์วิธีการหนึ่ง โซล คือ อนุภาคของแข็งหรือคอลลอยด์ที่แขวนลอยอยู่ในของเหลว คอลลอยด์จะเกาะกันเป็นกลุ่มขนาดใหญ่และกลายเป็นเจลในที่สุด กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการเตรียมวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ จากการควบคุมปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวทำละลาย อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส เป็นต้น และยังสามารทำได้ที่อุณหภูมิห้อง กระบวนการโซลเจลนับว่าเป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น [17] แต่ในการนำกระบวนการโซลเจลมาใช้ในอุตสาหกรรมนั้นยังต้องทำการศึกษาเกี่ยวกับรายละเอียดของภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมวัสดุคาร์บอนเจลให้ได้สมบัติตามที่ต้องการตามความแตกต่างกันของแต่ละผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 2-1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของเจล [1]

ปัจจัย	ผลที่เกิดขึ้น
การลดสารตั้งต้น (การลดอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวทำละลาย หรืออัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยา)	<ul style="list-style-type: none"> - ขนาดของรูพรุนเล็กลง - เมื่อเป็นคาร์บอนซีโรเจลจะมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น - ความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด	<ul style="list-style-type: none"> - การกระจายตัวของขนาดของรูพรุนกว้างเมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่ำ - การกระจายตัวของขนาดรูพรุนแคบมากเมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นสูง
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง	<ul style="list-style-type: none"> - พื้นที่ผิวต่ำและขนาดของอนุภาคใหญ่เมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นต่ำ - พื้นที่ผิวสูง เวลาในการเกิดเจลลดลง และมีขนาดของอนุภาคเล็กเมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้นสูง
การเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบส	<ul style="list-style-type: none"> - เมื่อเป็นคาร์บอนแอโรเจล จะมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น - ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวกับคาร์บอนซีโรเจล แต่ปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อเป็นคาร์บอนซีโรเจลที่ใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง
การเพิ่มอุณหภูมิ	<ul style="list-style-type: none"> - ทำให้การเกิดเจลเร็วขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

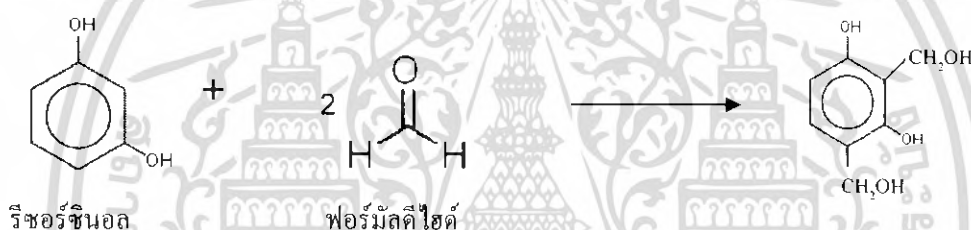
2.3 รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Resorcinol-formaldehyde carbongel)

Pekala เป็นผู้ที่สังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลขึ้นครั้งแรก ในปี ค.ศ.1989 ด้วยวิธีการโซลเจล [15] โดยมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก 400–1,200 ตารางเมตรต่อกรัม [1] และปริมาณของเมโซพอร์ต่อน้ำหนักมากกว่า 0.8 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม [16] ขั้นตอนในการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ประกอบด้วย กระบวนการเกิดเจล (Gelation) การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย การทำให้แห้ง และไพโรไลซิส (Pyrolysis) ตามลำดับ

2.3.1 กระบวนการเกิดเจล

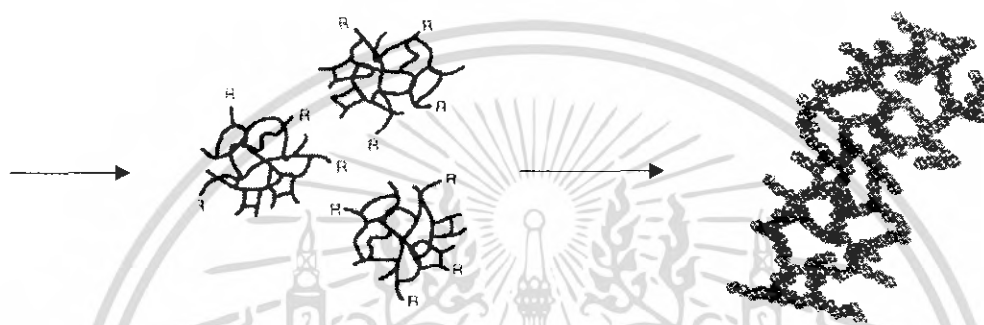
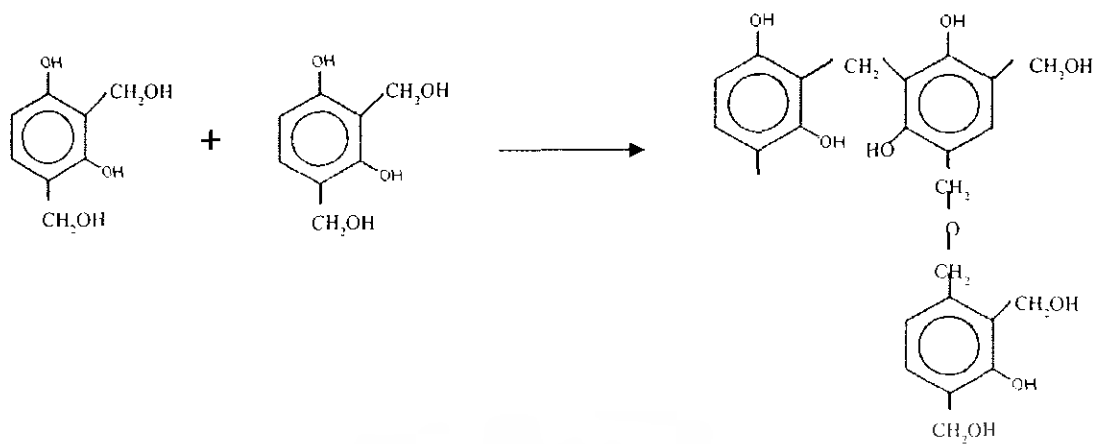
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจล [18] คือ ปฏิกิริยาการเพิ่ม (Addition reaction) โดยเป็นการเพิ่มฟอร์มัลดีไฮด์เข้าสู่รีซอร์ซินอล และเกิดการรวมตัวด้วยปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันกลายเป็นเจล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้

1. ปฏิกิริยาการเพิ่ม ฟอรัลดีไฮด์จะเพิ่มเข้าที่ตำแหน่งคาร์บอนของรีซอร์ซินอลดังแสดงในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มของรีซอร์ซินอลและฟอรัลดีไฮด์ [13]

2. ปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน (Polycondensation reaction) หลังจากเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มแล้ว สารที่ได้จะเกิดการรวมตัวกันขึ้นด้วยพันธะของเมทิลีนบริดจ์ (Methylene bridge, $-\text{CH}_2-$) และเมทิลีนอีเทอร์บริดจ์ (Methylene ether bridge, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) [18] กลายเป็นคอลลอยด์ในของเหลวจากนั้นคอลลอยด์เหล่านี้จะรวมตัวกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติขึ้น ดังรูปที่ 2-2



รูปที่ 2-2 การเกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน เป็นกลุ่มโมเลกุลขนาดใหญ่ และเป็นเจล [18]

เมื่อเวลาผ่านไปรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์จะฟอร์มตัวกลายเป็นเจลที่แข็งขึ้น ทั้งนี้จะเรียกชื่อของเจลนี้ตามตัวทำละลายที่ใช้ โดยปกติจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะเรียกว่าไฮโดรเจล (Hydrogel) ไฮโดรเจลนี้จะมีตัวทำละลายอยู่ตามรูพรุน จึงต้องกำจัดออกด้วยการทำให้แห้ง

2.3.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

ก่อนการนำเจลที่ได้จากการสังเคราะห์ไปทำให้แห้งนั้น การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถช่วยลดแรงคาปิลลารีที่จะเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการทำให้แห้งได้ การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายทำได้โดยการเลือกตัวทำละลายอื่นที่มีค่าแรงตึงผิวน้อยกว่าตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจล ตัวอย่างของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่เป็นน้ำซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 72.86 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส กับตัวทำละลายอื่นที่มีแรงตึงผิวน้อยกว่า เช่น เมทานอล หรือเอทานอล ซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 22.5 มิลลินิวตันต่อเมตร และ 21.55 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส ตามลำดับ [7] หรืออะซิโตนซึ่งมีค่าแรงตึงผิว 23.7 มิลลินิวตันต่อเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส [19] หรือเทอร์เชียรีบิวทานอลซึ่งค่าแรงตึงผิว ที่ 20 องศาเซลเซียส ที่ได้จากโปรแกรม HYSYS เท่ากับ 20.12 มิลลินิวตันต่อเมตร เป็นต้น ถึงแม้ว่าการทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะช่วยลดแรงคาปิลลารีได้ แต่ในระหว่างการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายนั้นจะเกิดแรงจากการแลกเปลี่ยนที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงและความเสียหายต่อโครงสร้างของเจลได้เช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3 การทำให้แห้ง

- การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล

การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล คือ การทำให้แห้งที่ภาวะเหนือวิกฤติ ส่วนมากมักใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหลวเป็นสารสกัดตัวทำละลายออกไปที่ภาวะเหนือวิกฤติของคาร์บอนไดออกไซด์ (อุณหภูมิวิกฤติ เท่ากับ 31.1 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤติ เท่ากับ 73.8 บาร์) [20]

เจลที่ผ่านการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะสามารถรักษาโครงสร้างของเจลให้เหมือนกับก่อนการทำให้แห้งได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง และแบบซับคริติคอล เนื่องจากไม่เกิดเฟสระหว่างก๊าซและของเหลวในระหว่างการทำให้แห้ง จึงเกิดการหดตัวของเจลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และได้ปริมาตรของรูพรุนและพื้นที่ผิวที่สูง แต่มีข้อจำกัดคือค่าใช้จ่ายสูง เพราะต้องทำที่ความดันสูง และใช้เวลานานในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์เหลว เนื่องจากหากใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการเตรียมเจลจะต้องทำการแลกเปลี่ยนน้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์อื่นก่อนการแลกเปลี่ยนกับคาร์บอนไดออกไซด์เหลว เช่น อะซิโตน ซึ่งมีจุดเยือกแข็งต่ำ และไม่เกิดการแข็งตัวเมื่อทำการแลกเปลี่ยนกับคาร์บอนไดออกไซด์เหลว

- การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

การทำให้แห้งแบบแช่แข็งอาศัยหลักการของการระเหิด โดยการทำให้ตัวทำละลายให้เยือกแข็งแล้วลดความดันลงจนเกิดการระเหิดของตัวทำละลายออกไป เจลที่ได้ด้วยการทำให้แห้งแบบนี้เรียกว่า ครายโอเจล (Cryogel) เจลที่ได้จะมีปริมาณของเมโซพอร์สูง การใช้หลักของการระเหิดทำให้การทำให้แห้งไม่เกิดเฟสระหว่างก๊าซกับของเหลว จึงเกิดการหดตัวของเจลน้อย วิธีนี้มีค่าใช้จ่ายต่ำกว่าการทำให้แห้งด้วยวิธีซูเปอร์คริติคอล แต่ยังคงมีราคาสูงอยู่ และอาจเกิดปัญหากับโครงสร้างขึ้นหากตัวทำละลายที่ใช้ นั้นมีการขยายตัวสูงเมื่อเป็นของแข็ง เช่น น้ำ ทำให้รูพรุนของเจลเสียหายได้ จึงต้องทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนที่จะทำการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง สารที่มักใช้ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น เทอร์เชียรีบิวทานอล [1] ซึ่งมีการขยายตัวต่ำกว่าน้ำ

- การทำให้แห้งแบบซับคริติคอล

การทำให้แห้งแบบซับคริติคอล ได้แก่ การใช้ลมร้อน การอบแห้ง การใช้คลื่นไมโครเวฟ และ การใช้ความดันสูญญากาศ เป็นต้น เจลที่ได้จากการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้เรียกว่าซีโรเจล (Xerogel) การทำให้แห้งด้วยวิธีการนี้สะดวกและมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล และแบบแช่แข็ง แต่ลักษณะทางโครงสร้างของเจลที่ได้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากก่อนการทำให้แห้งมากที่สุด เช่น เกิดการหดตัวสูง เกิดการพังของรูพรุนเนื่องจากแรงคาปิลลารีจากการเกิดเฟสระหว่างก๊าซกับของเหลว ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง [1]

การทำให้แห้งที่ภาวะสูญญากาศ เป็นวิธีการหนึ่งของการทำให้แห้งแบบซับคริติคอล เมื่อความดันลดลงของเหลวจะเกิดการเปลี่ยนเฟสกลายเป็นไอ ทำให้ตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจลระเหยออกไป แต่การลดลงของความดันอย่างรวดเร็วอาจส่งผลให้เกิดแรงคาปิลลารีสูง และทำให้ออกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างของซีโรเจลเสียหายได้ วิธีการทำให้แห้งที่ภาวะสุญญากาศนี้ยังมีข้อดีที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง มีความรวดเร็ว ในปัจจุบันการทำให้แห้งที่ภาวะสุญญากาศได้รับความนิยมในการทำผลิตภัณฑ์ทางอาหารให้แห้งเพราะสามารถรักษาค่าทางอาหารไว้ได้

2.3.4 ไพโรไลซิส

ไพโรไลซิส คือ ขั้นตอนการเปลี่ยนเจลให้เป็นคาร์บอน โดยการกำจัดสารประเภทออกไซด์ และกลุ่มไฮโดรเจนต่างๆ ที่เหลืออยู่ในเจลออกไป เพื่อให้เจลมีความเสถียรและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้ เจลที่ผ่านการทำไพโรไลซิสจะเรียกว่า คาร์บอนเจล เช่น เจลที่สังเคราะห์จาก ริซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ เมื่อผ่านการทำไพโรไลซิสจะเรียกว่าริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล การทำไพโรไลซิสจะใช้เตาเผา ในขั้นตอนแรกจะผ่านก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน หรือฮีเลียม ในเตาเผา ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่อากาศออกจากเตาเผา หลังจากนั้นจะเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 600-2,100 องศาเซลเซียส [21] อุณหภูมิที่ใช้ในการทำไพโรไลซิสจะส่งผลต่อสมบัติของคาร์บอนเจล โดยสรุปได้ดังตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-2 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล [1]

ปัจจัย	ผลที่เกิดขึ้น
การทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส	<ul style="list-style-type: none"> - ลดสารประเภทออกไซด์ที่มีในเจล - พื้นที่ผิวหน้าของแอโรเจลเพิ่มขึ้น ส่วนซีโรเจลจะลดลง - ปริมาตรของรูพรุนในคาร์บอนแอโรเจลและคาร์บอนซีโรเจลลดลง - เกิดการกระจายตัวของมาโครพอร์มากขึ้น - เกิดการกระจายตัวของไมโครพอร์มากขึ้น เมื่อสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของสารตั้งต้น/ตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) น้อย
การทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส	<ul style="list-style-type: none"> - ปริมาณของมาโครพอร์ลดลง - จำนวนของไมโครพอร์และเมโซพอร์เพิ่มขึ้น - พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

การทำไพโรไลซิสของซีโรเจลจะทำให้ซีโรเจลเกิดการหดตัวเพิ่มขึ้น 20 เปอร์เซ็นต์ และมวลสารลดลง 50 เปอร์เซ็นต์ วิธีที่จะช่วยลดการหดตัวได้วิธีหนึ่ง คือ การเพิ่มเส้นใยของสารอินทรีย์ลงในสารละลายของเจลในขั้นตอนของการสังเคราะห์เจล [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การตรวจสอบสมบัติ (Characterization)

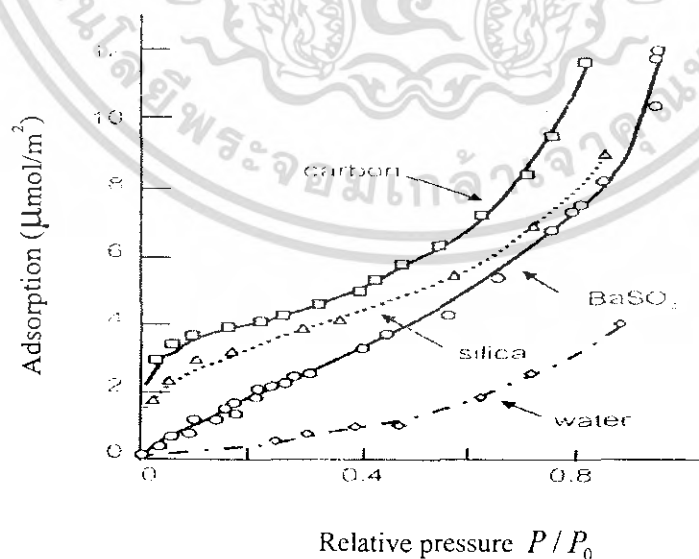
2.4.1 เครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen adsorption apparatus)

การดูดซับก๊าซไนโตรเจนเป็นวิธีการหนึ่งที่น่าิยมใช้วิเคราะห์ความพรุนของวัสดุที่มีรูพรุน เพราะสามารถหาค่าพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก และการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนได้ด้วยโปรแกรมของเครื่องมือ การดูดซับก๊าซไนโตรเจนทำโดยเพิ่มความดันของก๊าซไนโตรเจน (P) จนมีความดันเท่ากับความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน (P_0) ตามอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ จากนั้นจะค่อยๆ ลดความดันของก๊าซไนโตรเจนลงทำให้เกิดการคายซับขึ้น จะได้ไอโซเทอมของการดูดซับต่อการคายซับก๊าซไนโตรเจน ซึ่งไอโซเทอมนี้เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับต่อการคายซับกับความดันสัมพัทธ์ของก๊าซไนโตรเจน

2.4.2 ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) [22]

ไอโซเทอมของการดูดซับ คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับ มักใช้ค่าความดันสัมพัทธ์ P/P_0 (P คือ ความดันย่อยในระบบหรือความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับ และ P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวหรือความดันไอที่อยู่เหนือของเหลวบริสุทธิ์) กับปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่สมดุลเมื่ออุณหภูมิคงที่ ไอโซเทอมของการดูดซับมีค่าเริ่มจากศูนย์เมื่อ $P/P_0 = 0$ จนถึงอนันต์เมื่อ $P/P_0 = 1$ ซึ่งเป็นจุดที่ผิวหน้าของสารดูดซับเปียกอย่างสมบูรณ์ นั่นคือเกิดการควบแน่นของไอของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับ

รูปร่างของไอโซเทอมจะขึ้นกับธรรมชาติของสารดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2-3 ซึ่งเป็นไอโซเทอมของการดูดซับของนอร์มัลเพนเทน (*n*-Pentane) บนของแข็ง 3 ชนิด และบนน้ำ จะเห็นว่าความสามารถในการดูดซับขึ้นกับชนิดของสารดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ เช่น ที่ $P/P_0 = 0.4$ ปริมาณการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนแท่งคาร์บอนมีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับซิลิกาและแบเรียมซัลเฟต



รูปที่ 2-3 ลักษณะไอโซเทอมของการดูดซับนอร์มัลเพนเทนบนของแข็งชนิดต่างๆ และบนน้ำ [23]

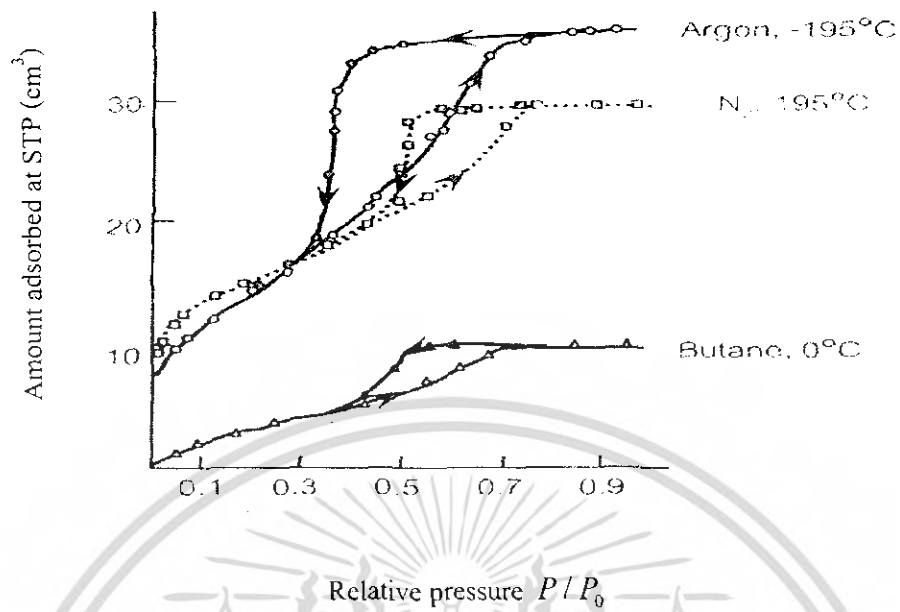
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2-4 แสดงไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซอาร์กอน และไนโตรเจน ที่ -195 องศาเซลเซียส และบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุน จะเห็นว่าเมื่อสารถูกดูดซับต่างกันส่งผลให้ไอโซเทอมที่ได้มีลักษณะต่างกัน เนื่องจากสารถูกดูดซับที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ไม่สามารถถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก เช่น การดูดซับของบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส

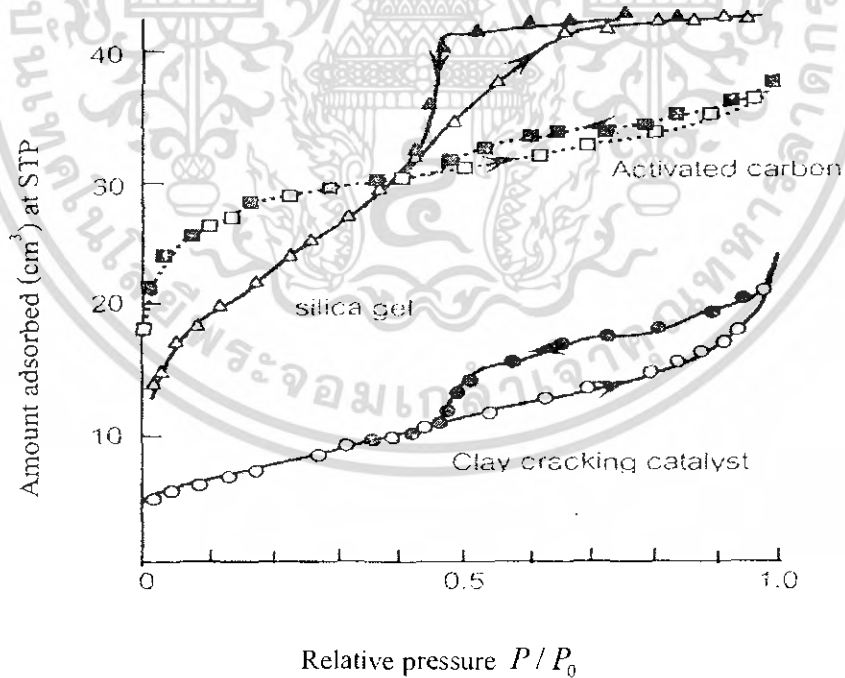
วัสดุที่มีความพรุนซึ่งมีขนาดรูพรุน 5-50 นาโนเมตร เช่น แก้วที่มีความพรุนนั้นจะให้กราฟการดูดซับและการคายซับของอาร์กอน และไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และบิวเทนที่ 0 องศาเซลเซียส มีลักษณะเป็นฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) คือ เส้นกราฟสองเส้นไม่ทับกันในช่วง ช่วง ดังแสดงในรูปที่ 2-4 และ 2-5 เส้นล่าง คือ เส้นของการดูดซับ และเส้นบนคือเส้นของการคายซับ จากรูปที่ 2-5 จะเห็นว่าเมื่อสารดูดซับต่างกันส่งผลให้ไอโซเทอมที่ได้มีลักษณะต่างกันเนื่องจากมีความพรุนต่างกัน ปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส ของคาร์บอนกัมมันต์ ในช่วง P/P_0 ต่ำๆ จะถูกดูดซับในรูพรุนแบบไมโครพอร์ก่อน และมีค่าการดูดซับสูงสุดเมื่อเทียบกับสารดูดซับซิลิกาเจล และเคลย์ แครกกิง คะตาลีสต์ (Clay cracking catalyst)

เส้นกราฟของการคายซับจะขึ้นกับชนิดของ โมเลกุลสารถูกดูดซับและไม่ขึ้นกับธรรมชาติของสารดูดซับ จากรูปที่ 2-4 เช่น เส้นการคายซับของไนโตรเจนมีลักษณะคล้ายกันคือตำแหน่งที่มีความชันสูงสุดจะอยู่ประมาณที่ค่า P/P_0 เท่ากับ 0.4 สำหรับการดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เช่น แก้ว เส้นกราฟจะถึงตำแหน่งที่การดูดซับมีค่าซึ่งที่เมื่อ P/P_0 มีค่าน้อยกว่า 1.0 เนื่องจากเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี (Capillary condensation) ดังนั้นในรูพรุนจึงถูกบรรจุเต็มด้วยไอของสารที่ควบแน่น และเมื่อเพิ่มค่า P/P_0 ปริมาณที่ดูดซับจะเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณที่อยู่ในรูพรุนนี้

จากรูปที่ 2-3 และ 2-4 ไอโซเทอมการดูดซับเป็นชนิดที่ 2 และ 4 ตามลำดับ ส่วนรูปที่ 2-5 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนซิลิกาเจล คาร์บอนกัมมันต์ และเคลย์ แครกกิง คะตาลีสต์ เป็นไอโซเทอมชนิดที่ 4, 1 และ 2 ตามลำดับ ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดของไอโซเทอมแต่ละชนิดต่อไป



รูปที่ 2-4 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซอาร์กอนและไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส และ บิวเทน ที่ 0 องศาเซลเซียส บนแก้วที่มีความพรุน [23]



รูปที่ 2-5 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส บนวัสดุที่มีความพรุนชนิดต่างๆ [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 1945 Brunauer ได้จำแนกชนิดของไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพเป็น 5 ชนิด ส่วนไอโซเทอมแบบที่ 6 เป็นแบบที่ค้นพบภายหลัง รูปที่ 2-6 แสดง ไอโซเทอมแต่ละชนิด ซึ่งมีชื่อเรียกตาม IUPAC ดังนี้

ชนิดที่ 1 (Type I) เรียกว่า ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir) สำหรับการดูดซับที่ถือว่าเป็นชั้นเดียวตามสมการของแลงเมียร์ ไอโซเทอมแบบนี้มักจะพบในวัสดุที่มีพื้นที่ผิวภายนอกต่ำ เช่น ซีโอไลต์ หรือ คาร์บอนกัมมันต์บางชนิด ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วในตอนต้น และเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วและคงที่ กรณีเช่นนี้ปริมาตรของรูพรุนจะมีค่ามากกว่าปริมาตรที่ให้ค่าการดูดซับชั้นเดียวมาก ไอโซเทอมของการดูดซับแบบนี้จะมีเส้นกราฟของการดูดซับและการคายซับซ้อนกัน

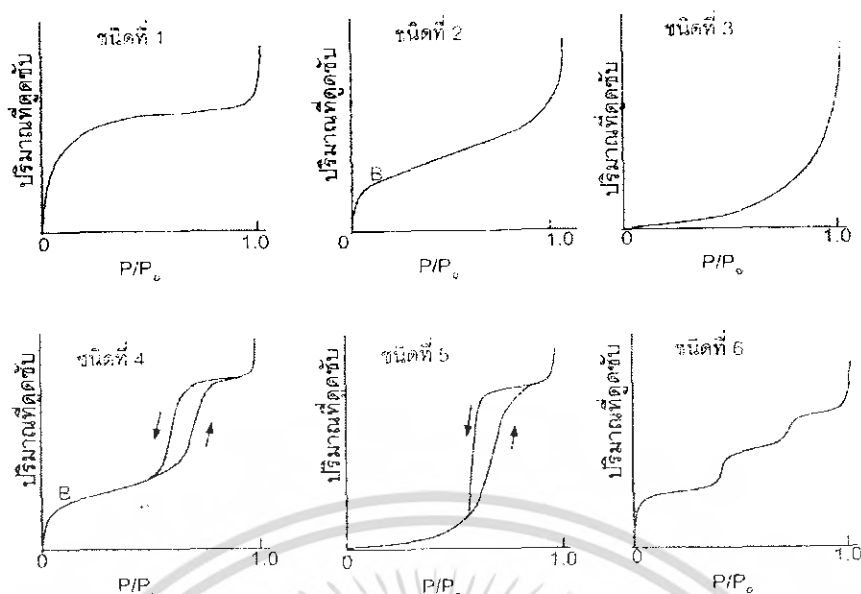
ชนิดที่ 2 (Type II) เรียกว่า ไอโซเทอมแบบ S-Shaped มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุนหรือมีรูพรุนแบบมาโครพอร์ ตำแหน่ง B ซึ่งมีลักษณะคล้ายหัวเข่าเป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าสารดูดซับถูกคลุมแบบชั้นเดียว แล้วหลังจากนั้นจึงเริ่มการดูดซับแบบหลายชั้น ดังนั้นปริมาณการดูดซับที่จุด B จะสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ การดูดซับแบบนี้ย้อนกลับได้ ไอโซเทอมของการดูดซับแบบนี้จะมีเส้นกราฟของการดูดซับและการคายซับซ้อนกัน

ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกแก้วและไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข่า ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย จะเกิดกับการดูดซับที่อันตรกิริยาระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากผิวหน้าของสารดูดซับถูกคลุมหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดูดซับระหว่างกันของสารถูกดูดซับมีสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ได้แก่การดูดซับไอน้ำบนแกรไฟต์

ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ คือ มีขนาดของรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร การดูดซับในช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อค่า P/P_0 มาก เนื่องจากเกิดจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี และทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส เส้นกราฟของการดูดซับและการคายไม่ทับกัน เพราะการคายซับเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงคาปิลลารี ขนาดของการเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายของขนาดของรูพรุน (Pore size distribution: PSD) ได้

ชนิดที่ 5 (Type V) เหมือนกับชนิดที่ 4 ต่างกันเพียงการควบแน่นในรูพรุนในกรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อค่า P/P_0 สูงกว่า เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับมีค่าต่ำ ส่วนฮิสเทอรีซิสจากการดูดซับและการคาย ก็เกิดจากการเอาชนะแรงคาปิลลารีในการดึงสารถูกดูดซับออก ไอโซเทอมชนิดนี้พบไม่บ่อยนัก

ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่าเป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได ซึ่งพบได้ไม่บ่อยนัก เกิดจากการดูดซับที่ละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและมีความเป็นระเบียบสูง ความชันของเส้นกราฟจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ



รูปที่ 2-6 ไอโซเทอมของการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC [23]

ค่าต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ในไอโซเทอมของการดูดซับ คือ

1. V คือ ปริมาตรการดูดซับ (ส่วนใหญ่เป็นลูกบาศก์เซนติเมตร ณ ภาวะมาตรฐาน)
2. V_m คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่น้อยที่สุดที่คลุมผิวหน้าสารดูดซับแบบชั้นเดียวพอดี
3. θ คือ สัดส่วนของผิวหน้าสารดูดซับที่ถูกคลุมด้วยสารที่ถูกดูดซับ ที่ความดันเมื่อเกิดสมดุล
4. P และ P_0 คือ ความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับและความดันไอ ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบการดูดซับ ตามลำดับ

ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าสารดูดซับหาได้จากไอโซเทอมซึ่งเป็นการพล็อตระหว่าง θ กับความดันย่อย เมื่ออุณหภูมิคงที่

กล่าวได้ว่าสัดส่วนของการคลุม (θ) คือ ปริมาตรที่ดูดซับต่อปริมาตรที่ต้องการในการทำให้เกิดการคลุมแบบชั้นเดียว (V/V_m) โดยทั่วไปค่า θ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดัน นั่นคือ θ เป็นฟังก์ชันกับความดันเมื่ออุณหภูมิคงที่ การขึ้นกับอุณหภูมิจะเกี่ยวข้องกับค่าเอนทัลปีของการดูดซับ

- ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์

ใช้สำหรับการดูดซับทางเคมีบนผิวหน้าอุดมคติ เป็นไอโซเทอมแบบที่ง่ายที่สุดซึ่งใช้กันมากสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว หลักการเกิดการดูดซับมาจากสมมติฐานต่อไปนี้

1. การดูดซับเป็นการดูดซับทางเคมีซึ่งแข็งแรงและเป็นแบบชั้นเดียว
2. สารหนึ่งตัวจะดูดซับบนหนึ่งตำแหน่งเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH_a) ไม่ขึ้นกับ θ ซึ่งหมายความว่าแต่ละตำแหน่งมีพลังงานเท่าๆ กันและไม่มีอันตรกิริยาระหว่างตำแหน่ง และ/หรือ ระหว่างสารถูกดูดซับด้วยกันไม่ว่าจะเป็นแรงผลักหรือแรงดึงดูด
4. มีสมมูลเกิดขึ้นระหว่างการดูดซับและการคายซับ คือ อัตราเร็วของการดูดซับเท่ากับอัตราเร็วของการคายซับจากผิวหน้า

เมื่อมีก๊าซ A ที่ความดัน P_A มาดูดซับบนผิวหน้าสารดูดซับ โดยไม่มีการแตกของพันธะเคมี



เมื่อ θ_A คือสัดส่วนของผิวหน้าสารดูดซับที่ถูกคลุมด้วยตัวอะตอมหรือโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มาดูดซับที่ผิวหน้า อัตราเร็วของการดูดซับ (dn_A/dt) จะแปรตามอัตราของการชนกันของโมเลกุลซึ่งแปรตามค่าความดันของไอของสารถูกดูดซับนั้นกับตำแหน่งที่ว่างอยู่ ($1-\theta$) ดังสมการที่ 2-2 และอัตราของการคายซับจะแปรตามจำนวนของโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่อยู่บนผิวหน้าการดูดซับ ดังสมการที่ 2-3

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{ads} = k(1-\theta_A)P_A \quad (2-2)$$

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{des} = k'\theta_A \quad (2-3)$$

ที่ภาวะสมดุลอัตราของการดูดซับเท่ากับอัตราของการคายซับ นั่นคืออัตราเร็วของสมการที่ 2-2 เท่ากับอัตราเร็วของสมการที่ 2-3

$$k(1-\theta_A)P_A = k'\theta_A$$

ดังนั้น สามารถหาค่าสัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกดูดซับได้ ดังนี้

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k'+kP_A}$$

กำหนด $K_A = \frac{k}{k'} = Ae^{+\lambda/RT}$

$\lambda = -\Delta H$ คือ ค่าความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อแทนค่า K_A ในความสัมพันธ์ θ_A จะได้

$$\theta_A = \frac{V}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2-4)$$

จากสมการที่ 2-4 หากด้วย $K_A V V_m$ จะได้ $V + K_A P_A V = K_A P_A V_m$

หรือเขียนกระจายได้เป็น

$$\frac{1}{K_A V_m} + \frac{P_A}{V_m} = \frac{P_A}{V} \quad (2-5)$$

เมื่อพล็อตค่า $\frac{P_A}{V}$ กับค่า P_A จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{V_m}$ และตัดกับแกน Y ที่ $\frac{1}{K_A V_m}$

ซึ่งค่า K_A จะบอกถึงความแข็งแรงของการดูดซับ ถ้าค่า K_A มากแสดงว่าพันธะระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับแข็งแรง และสัดส่วนของผิวหน้าที่ถูกคลุมมีค่ามากที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เมื่อค่า P_A ต่ำ ค่าสัดส่วนของ dn_A/dt จะแปรผันโดยตรงกับ P_A แต่เมื่อค่า P_A สูง (กล่าวคือ $1 \ll K_A P_A$) สมการที่ 2-2 จะกลายเป็น $\theta = 1$ คือ ค่าสัดส่วนของ dn_A/dt จะมีค่าเข้าใกล้ 1 และไม่ขึ้นกับความดันอีกต่อไป

ความเป็นจริงที่ขัดกับไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ คือ ความร้อนของการดูดซับจะลดลงเมื่อผิวหน้าของสารดูดซับถูกคลุมมากขึ้น ซึ่งขัดกับสมมติฐานที่ตั้งไว้ เนื่องจากมีแรงผลักระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับที่อยู่ใกล้กัน ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของผิวหน้าเนื่องจากการเกิดพันธะระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับซึ่งเป็นของแข็งกับโมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มาดูดซับที่ผิวหน้าของของแข็ง

สำหรับการดูดซับที่มีการแตกตัวเกิดขึ้น อัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามความดันและความน่าจะเป็นที่อะตอมของทั้งสารถูกดูดซับและสารดูดซับจะพบตำแหน่งที่ว่างบนผิวหน้า กล่าวคือ อัตราเร็วของการดูดซับจะแปรตามค่ายกกำลังสองของตำแหน่งที่ว่างอยู่ ดังสมการที่ 2-6

$$\frac{d\theta}{dt} = k_A P_A \{N(1-\theta)\}^2 \quad (2-6)$$

อัตราการลายซับจะแปรตามความถี่ที่อะตอมของสารถูกดูดซับบนผิวหน้ามาพบกัน ซึ่งมีค่ายกกำลังสองของจำนวนอะตอมที่อยู่บนผิวหน้า

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{des} (N\theta)^2 \quad (2-7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สมดุลอัตราเร็วของการดูดซับสุทธิมีค่าเป็นศูนย์ ทำให้ได้ไอโซเทอม ดังสมการที่ 2-8

$$\theta = \frac{(K_d P)^{1/2}}{1 + (K_d P)^{1/2}} \quad (2-8)$$

- ไอโซเทอมแบบฟรุนดลิช (Freundlich)

ไอโซเทอมแบบนี้ใช้กับทั้งการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ มักอธิบายการดูดซับของสารอินทรีย์และอนินทรีย์บนสารดูดซับหลายประเภท เช่น คาร์บอนกัมมันต์ และเรซินสังเคราะห์ เป็นไอโซเทอมที่พัฒนามาจากไอโซเทอมแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้าวิวิธพันธุ์ซึ่งไม่เป็นเนื้อเดียว โดยกำหนดให้การกระจายตัวของพลังงานมีลักษณะเป็นเลขชี้กำลัง (Exponent)

$$F_{(x)} = A \exp(-\Delta H / RT) \quad (2-9)$$

ΔH เป็นค่าความร้อนของการดูดซับ ส่วน A เป็นค่าคงที่จากฟังก์ชันการกระจายตัวของพลังงานความร้อน

สมการการดูดซับแบบฟรุนดลิช เขียนได้เป็น

$$\frac{q_e}{q_s} = \frac{A_d k_a \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^{-\Delta H/RT}}{A_d k_d \left(\frac{C_s}{C_e}\right)}$$

เมื่อ k_a และ k_d เป็นค่าคงที่ของการดูดซับและการคายซับ q_e และ q_s คือ ปริมาณการดูดซับ ณ ภาวะสมดุลและที่ภาวะอิ่มตัว ตามลำดับ C_e/C_s คือ อัตราส่วนความเข้มข้นที่สมดุลของสารถูกดูดซับในน้ำ

สมการข้างบนจึงสามารถสรุปได้เป็น

$$\frac{q_e}{q_s} = K \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^{1/n}$$

เมื่อ $1/n = \alpha RT$ และ $\theta = q_e / q_s$

$$\theta = K \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^{1/n} \quad \text{กรณีของสารละลาย} \quad (2-10)$$

$$\theta = K(P_A)^{1/n} \quad \text{กรณีของก๊าซ} \quad (2-11)$$

ค่า K และค่า C ส่วนใหญ่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า n ที่มากกว่า 1 หมายถึงการที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มากดูดซับบนผิวหน้ามีแรงผลักร่วมกัน

- ไอโซเทอมแบบ Temkin (Slygin-Frumkin)

ใช้กับการดูดซับทางเคมี ไอโซเทอมแบบนี้พัฒนาจากกระบวนการที่การเปลี่ยนแปลงของความร้อนในการดูดซับมีลักษณะเป็นเส้นตรง สามารถเขียนสัดส่วนการดูดซับได้เป็น

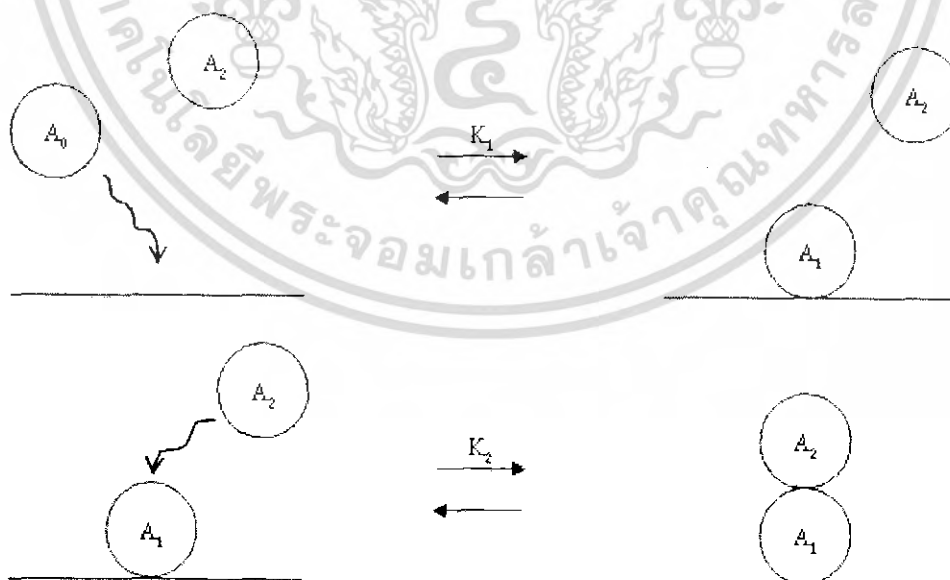
$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{1}{a} \ln KP \quad (2-12)$$

- ไอโซเทอมแบบบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller: BET)

ใช้สำหรับการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer) และการดูดซับทางกายภาพ สมมติฐานของไอโซเทอมนี้เหมือนกับของแลงเมียร์ และมีข้อพิจารณาเพิ่มเติม คือ

1. สารถูกดูดซับที่อยู่ในผิวหน้าชั้นแรกจะเป็นตำแหน่งสำหรับสารถูกดูดซับในชั้นถัดไป
2. อัตราเร็วของการดูดซับ (r_d) ในชั้นที่ 1 จะเท่ากับอัตราของการคายซับ (r_d) ของชั้นที่ $i+1$
3. เอนทัลปีของการดูดซับ (ΔH_{ads}) มีค่าเท่ากันสำหรับชั้นที่สองและชั้นต่อมาและจะเท่ากับความร้อนแฝงของการควบแน่น (Heat of condensation) ของก๊าซ

การดูดซับแบบบีอีทีแสดงดังรูปที่ 2-7



รูปที่ 2-7 การดูดซับแบบบีอีที [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้นนี้ในรูปที่ 2-7

เมื่อ A_0 เป็น โมเลกุลของก๊าซ A ตัวที่ 1 ก่อนที่จะทำการดูดซับ

A_1 เป็น โมเลกุล A ตัวที่ 1 ที่ถูกดูดซับบนสารดูดซับแล้ว

ซึ่งการดูดซับจะขึ้นกับความดันของก๊าซ A ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ มีค่าเป็น

$$K_1 = \frac{A_1}{P_A A_0}$$

และเมื่อ A_1 เกาะลงบนสารดูดซับแล้ว อาจเกิดการดูดซับของสารชนิดเดิม (A ตัวที่ 2) บน A_1 ได้
ในขั้นต่อไป ทำนองเดียวกัน ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับสามารถเขียนได้เป็น

$$\text{ชั้นที่ 2 } K_2 = \frac{A_2}{P_A A_1}$$

$$\text{ชั้นที่ 3 } K_3 = \frac{A_3}{P_A A_2}$$

เนื่องจากเป็นแรงกระทำของสารประเภทเดียวกัน สำหรับการดูดซับในชั้นที่ 2, 3, ... ทำให้
ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับมีค่าเท่ากัน $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_m$ แต่สำหรับชั้นที่ 1 เป็นแรง
กระทำระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับทำให้ $K_1 \neq K_m$

เนื่องจากพื้นผิวกัมมันต์บนพื้นผิวสารดูดซับ (S_0) มีการปกคลุมด้วยก๊าซ A หลายโมเลกุล
ทำให้สามารถเขียนสมการสมดุลการเกาะอยู่บนพื้นผิว ดังนั้นจำนวนพื้นผิวกัมมันต์รวมสามารถเขียน
เป็น

$$S_0 = A_0 + A_1 + \dots \quad (2-13)$$

$$\text{เมื่อ } A_1 = K_1 P_A A_0$$

$$A_2 = K_2 P_A A_1 = K_2 K_1 P_A^2 A_0 = K_m K_1 P_A^2 A_0$$

$$A_3 = K_3 P_A A_2 = K_1 K_m^2 P_A^3 A_0$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{ดังนั้น } A_i = K_1 K_m^{i-1} P_A' A_0 \quad (2-14)$$

แทนค่าลงในสมการที่ 2-13

$$S_0 = A_0 + \sum_{i=1}^{\alpha} K_1 K_m^{i-1} P_A' A_0 \quad (2-15)$$

สมการ 2-14 มีลักษณะเดียวกับสมการอนุกรมเรขาคณิตที่มีตัวร่วม อัตราส่วนคือ $(K_m P_A)^{-1}$ ทำให้สามารถรวมเทอมในสมการที่ 2-15 ได้เป็น

$$\begin{aligned} S_0 &= A_0 + \sum K_1 P_A A_0 (K_m P_A)^{-i} \\ &= A_0 + \frac{K_1 P_A A_0}{1 - K_m P_A} \end{aligned} \quad (2-16)$$

สำหรับจำนวน โมเลกุล A ที่สะสมอยู่บนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของการดูดซับและสามารถพิจารณาทำนองเดียวกัน

$$\begin{aligned} A_T &= \sum_{i=1}^{\infty} A_i i \quad i = \text{จำนวนชั้นที่มีการดูดซับ} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} i K_1 K_m^{i-1} P_A' A_0 \quad \text{อาศัยผลรวมอนุกรมเรขาคณิต} \\ &= \frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)^2} \end{aligned} \quad (2-17)$$

เมื่อจัดในรูปสัดส่วนของการดูดซับ (θ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\theta = \frac{A_T}{S_0} = \frac{\frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)^2}}{\left[A_0 + \frac{K_1 P_A A_0}{1 - K_m P_A} \right]}$$

$$= \frac{K_1 P_A A_0}{(1 - K_m P_A)} \left[\frac{1}{(1 - K_m P_A) A_0 + K_1 P_A A_0} \right] \quad (2-18)$$

กำหนดให้ $X = P_A K_M$

$$C = \frac{K_1}{K_M} \quad \text{ค่าคงที่}$$

$$XC = P_A K_1 \quad \text{แทนค่าลงในสมการที่ 2-18}$$

$$\theta = \frac{XCA_0}{(1 - X)[A_0(1 - X) + A_0 XC]}$$

$$= \frac{XC}{(1 - X)(1 - X + XC)}$$

$$\theta = \frac{A_T}{S_0} = \frac{XC}{(1 - X)(1 + (C - 1)X)}$$

(2-19)

และหากเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ P/P_0 เพื่อแทนค่าความดันย่อย (X) สมการที่ 2-19 สามารถเขียนเป็น

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(P/P_0)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - (1 - C) \frac{P}{P_0}\right)}$$

ในการใช้งานสมการไม่เชิงเส้นจะต้องปรับให้อยู่ในรูปเชิงเส้น คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)\frac{P}{P_0}}{CV_m} \quad (2-20)$$

ดังนั้นการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ $\frac{P}{P_0}$ กับ $\frac{P}{P_0\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)V}$ จะทำให้ได้ V_m และ C ในที่สุด

หรือแทนด้วย

$$\frac{X}{(1-X)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)X}{CV_m}$$

การเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ X กับ $\frac{X}{(1-X)V}$ จะทำให้ได้ V_m และ C ในที่สุด ซึ่งค่า V_m และ C จะนำไปคำนวณพื้นที่ผิวถั่มมันต์ได้

2.4.3 สมการที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติ

- สมการบีอีที [24]

สมการบีอีที (สมการที่ 2-21) เป็นสมการที่พัฒนามาจากทฤษฎีแลงเมียร์ (Langmuir theory) ซึ่งเป็นทฤษฎีของการดูดซับแบบชั้นเดียว แต่สมการบีอีที จะเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น โดยมีสมมติฐานคือ

1. โมเลกุลของก๊าซถูกดูดซับแบบกายภาพบนของแข็งได้ไม่จำกัดจำนวนชั้น
2. ชั้นของการดูดซับแต่ละชั้นไม่เกิดการทำปฏิกิริยากันเอง
3. สามารถใช้ทฤษฎีแลงเมียร์ได้กับทุกชั้นของการดูดซับ

$$\frac{X}{(1-X)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)X}{CV_m} \quad (2-21)$$

สมการบีอีทีใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน และวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ได้ แต่ไม่เหมาะกับการนำมาใช้กับวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์

- สมการ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [25]

สมการ Barrett-Joyner-Halenda ถูกพัฒนาขึ้นโดย Barrett, Joyner และ Halenda ในปี ค.ศ. 1951 เพื่อใช้หาการกระจายตัวของขนาดของรูพรุน โดยสมมติให้รูพรุนมีรูปทรงกระบอก และดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก๊าซในโตรเจน ซึ่งวิธีการนี้เป็นที่นิยมมาก และได้มีการนำมาเป็นพื้นฐานอ้างอิงในการพัฒนาสมการ การหาการกระจายตัวของรูพรุน โดยมีสมการ คือ

$$v_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i > r_c(x_k)) \quad (2-22)$$

$v_{ads}(x_k)$ คือ ปริมาตร(ของเหลว) ของสารถูกดูดซับ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) x_k$

V คือ ปริมาตรของรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)

S คือ พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)

t คือ ความหนาของชั้นที่ดูดซับ (ในหน่วยที่เหมาะสม)

- สมการ Dubinin-Radushkevich (DR) [26]

สมการ Dubinin-Radushkevich ถูกพัฒนาขึ้นโดย Dubinin และ Radushkevich เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณปริมาตรของรูพรุนแบบไมโครพอร์ โดยใช้หลักการความทฤษฎี Potential adsorption theory ของ Eucken และ Polanyi ที่พื้นที่รอบวัสดุใดๆ จะสามารถทำการดูดซับได้จำกัดที่ค่าหนึ่งเท่านั้น สมการ DR คือ

$$\theta_i = a/a_m = \exp[-B_2(RT)^2 \ln^2(c_0/c)] \quad (2-23)$$

θ คือ ความจุของการดูดซับ

a คือ ปริมาณของสารถูกดูดซับจริง (โมลต่อกรัม)

a_m คือ ปริมาณของสารถูกดูดซับในหนึ่งชั้น (โมลต่อกรัม)

B_2 คือ ตัวแปรของสมการ Dubinin-Radushkevich

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 จูลต่อ โมล เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

c_0 คือ ความเข้มข้นของสารละลายอิ่มตัว (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

ในกรณีที่สารถูกดูดซับเป็นก๊าซจะใช้ P_0/P แทน c_0/c โดย P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซ และ P คือ ความดันไอของก๊าซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ที-พล็อต (t-plot) [27]

การวิเคราะห์ข้อมูลจากไอโซเทอมด้วยวิธีการที-พล็อต ถูกเสนอโดย de Boer โดยมีสมมติฐานว่า การดูดซับในของแข็งจะเริ่มจากในรูพรุนแบบไมโครพอร์ เมื่อรูพรุนแบบไมโครพอร์เต็มจึงจะเกิดการดูดซับขึ้นในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าต่อไป โดยสามารถอธิบายได้ตามสมการอย่างง่าย ซึ่งสมการนี้จะทำการประมาณการดูดซับในรูพรุนแบบเมโซพอร์ มาโครพอร์ และพื้นที่ผิวที่เรียบในช่วงของความดันแคบๆ บริเวณเหนือจุดที่รูพรุนแบบไมโครพอร์เต็มแล้ว สมมติฐานนี้จะใช้ได้เมื่อไม่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ขนาดเล็กและซูเปอร์ไมโครพอร์ (Super micropore) การดูดซับภายในช่วงนี้สามารถอธิบายได้โดยสมการเส้นตรงดังนี้

$$a(x) = a_{\text{micro,max}} + k S_{\text{ext}} t_{\text{layer}}(x) \quad (2-24)$$

- x คือ ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0)
 $a_{\text{micro,max}}$ คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับในรูพรุนแบบไมโครพอร์ที่อิ่มตัว (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
 S_{ext} คือ พื้นที่ผิวภายนอกของรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนแบบไมโครพอร์ (ตารางเมตรต่อกรัม)
 $t_{\text{layer}}(x)$ คือ ความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับในรูพรุนแบบเมโซพอร์และมาโครพอร์ (นาโนเมตร)
 k คือ ค่าสัมประสิทธิ์ ($k = 1/(4.3532 t_{\text{mono}})$); t_{mono} คือ ความหนาของสารที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลหรืออาร์เอฟคาร์บอนเจลเป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่ง ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาเป็นครั้งแรกโดย Pekala [15] ในปี ค.ศ. 1989 อาร์เอฟคาร์บอนเจลมีความพรุนสูงและมีการนำความร้อนต่ำ ขั้นตอนในการสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนเจล ได้แก่ การเตรียมเจลโดยใช้วิธีการโซลเจล การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย การทำให้แห้ง และการไพโรไลซิส ซึ่งทุกขั้นตอนส่งผลกระทบต่อลักษณะโครงสร้างและความพรุนของอาร์เอฟคาร์บอนเจล ในขั้นตอนการเตรียมเจล ปริมาณของสารตั้งต้นที่ต่างกันทำให้ได้เจลที่ต่างกัน Job และคณะ [5] ศึกษาขั้นตอนในการเตรียมเจลและพบว่าหากอัตราส่วนของรีเซอร์ซินอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) มีค่ามากจะทำให้โครงสร้างและรูพรุนของเจลมีขนาดใหญ่ และโครงสร้างมีความแข็งแรงกว่าเจลที่สังเคราะห์ที่ R/C ต่ำกว่า เช่นเดียวกันกับการศึกษาของ Yamamoto และคณะ [28] ที่สรุปว่ารีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจลจะรวมตัวกันที่ตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยามีจำนวนมาก (R/C น้อย) ขนาดของรีเซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ที่รวมตัวกันจะมีขนาดเล็กเพราะกระจายไปตามตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเกิดเป็นโครงสร้างจึงเกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็ก หลังจากผ่านขั้นตอนการเตรียมเจลจะได้เจลที่มีสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งภายในรูพรุนของเจลจะมีตัวทำละลายอยู่ การกำจัดตัวทำละลายทำได้โดยการทำให้แห้งแบบ

ซูปเปอร์คริติคอล ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถรักษาความพรุนของเจลได้ดี แต่มีข้อเสียที่ค่าใช้จ่ายสูง ควบคุมขนาดของรูพรุนได้ยาก หากทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายไม่สมบูรณ์จะทำให้เกิดการหดตัวของเจลได้ และยากที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมจริง จึงได้มีการศึกษาวิจัยหาวิธีการทำให้แห้งแบบอื่น วิธีการทำให้แห้งอีกวิธีคือการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง โดยจะทำให้ตัวทำละลายในรูพรุนแข็งตัวแล้วทำการระเหิดออก ซึ่งจะสามารถรักษาความพรุนของเจลได้ดีเช่นเดียวกับการทำให้แห้งแบบซูปเปอร์คริติคอล แต่ยังคงมีราคาที่สูง และหากใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำเมื่อแข็งตัวจะเกิดการขยายตัวสูงทำให้โครงสร้างของเจลเสียหายได้ จึงต้องมีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายกับตัวทำละลายที่เกิดการขยายตัวน้อย วิธีการสุดท้ายในการทำให้แห้งคือการทำให้แห้งแบบซัพคริติคอล ซึ่งได้รับความสนใจนำมาศึกษามากเพราะเป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในสามวิธีที่กล่าวมาและใช้อยู่ในอุตสาหกรรม การทำให้แห้งแบบซัพคริติคอลจะได้พื้นที่ผิวของเจลดน้อยที่สุด คาร์บอนซีโรเจลที่ได้มีขนาดของรูพรุนน้อยที่สุด และโครงสร้างแน่นที่สุด [5, 20] เนื่องจากเกิดการหดตัวของเจลอย่างมากขณะการทำให้แห้ง เพราะเกิดเฟสระหว่างไอกับของเหลว ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี การทำให้แห้งแบบนี้ ได้แก่ การใช้ลมร้อน การใช้คลื่นไมโครเวฟ การใช้ความดันสุญญากาศ Job และคณะ [2, 29-30] ได้สังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนเจลโดยใช้การทำให้แห้งแบบใช้ลมร้อน และการใช้ความดันสุญญากาศโดยลดความดันจาก 1 บาร์ ไปจนถึง 0.01 บาร์ โดยตรง พบว่าสามารถทำการควบคุมโครงสร้างได้ โดยการเลือกสัดส่วนของสารตั้งต้น (R/C) และควบคุมค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสม และไม่จำเป็นต้องทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง ในส่วนของการใช้ลมร้อนซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและมีการใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม พบว่าอัตราการทำให้แห้งนั้นขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนของเจล จากการทดลองที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และความเร็วของลมร้อน 2 เมตรต่อวินาที โดยไม่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย พบว่าในการกำจัดตัวทำละลาย 90 เปอร์เซ็นต์ ใช้เวลา 1 ชั่วโมง สำหรับรูพรุนขนาด 400-600 นาโนเมตร 2.5 ชั่วโมง สำหรับรูพรุนขนาด 50 นาโนเมตร และ 3 ชั่วโมง สำหรับรูพรุน 15-20 นาโนเมตร และกำจัดตัวทำละลายที่เหลืออีก 10 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลามากกว่า 8 ชั่วโมง ถึงแม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิและความเร็วของลมร้อนจะทำให้เวลาในการทำให้แห้งลดลง แต่เมื่อต้องการรักษาไม่ให้เกิดการแตกของเจล การกำหนดอุณหภูมิและความเร็วของลมร้อนจึงทำได้จำกัด เห็นได้ว่าหากจะทำให้วัสดุที่มีรูพรุนระดับเมโซพอร์แห้งจะต้องใช้เวลานาน Tonanon และคณะ [31] พบว่าการใช้คลื่นไมโครเวฟในการทำให้แห้งจะได้รับความพรุนของเจลต่ำ แต่สามารถปรับปรุงได้ด้วยการใช้อัลตราโซนิกเออริเดียนช่วยในขั้นตอนการเตรียมเจล ทำให้การใช้คลื่นไมโครเวฟมีค่าใช้จ่ายสูงขึ้น เพราะต้องใช้ร่วมกับเครื่องอัลตราโซนิกเออริเดียน จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าการทำให้แห้งแบบซัพคริติคอลนั้นสามารถใช้ในการทำให้เจลแห้งได้โดยยังรักษาความพรุนไว้ได้

ประเด็นที่น่าสนใจคือการทำให้แห้งแบบปรับลดความดันที่ละชั้นให้เป็นสุญญากาศ ยังไม่มีการศึกษา คาดว่าน่าจะทำให้การเกิดแรงคาปิลลารีลดลง ซึ่งจะช่วยรักษาโครงสร้างของเจลไว้ได้ และอีกปัจจัยหนึ่งคือการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง ในงานวิจัยที่ผ่านมา [5, 20] ทำการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แลกเปลี่ยนตัวทำละลายน้ำที่อยู่ในรูปของเจลกับอะซิโตนซึ่งมีแรงดึงผิวน้อยกว่า เพื่อลดการหดตัวของเจลและลดเวลาในการทำให้แห้ง ดังนั้นการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายกับตัวทำละลายอื่นที่มีแรงดึงผิวน้อยกว่าจึงน่าจะช่วยปรับปรุงวิธีการทำให้แห้งโดยใช้ความดันสุญญากาศได้อีกวิธีหนึ่ง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

สารเคมี

1. รีซอร์ซินอล ความบริสุทธิ์ $\geq 99.0\%$
2. โซเดียมคาร์บอเนต ความบริสุทธิ์ 99.8%
3. ฟอรั่มลดีไฮด์ ความเข้มข้น 37.0%
4. น้ำกลั่น
5. เทอร์เชียรีบิวทานอล ความเข้มข้น $\geq 99.0\%$
6. อะซิโตน ความเข้มข้น 99.9%

อุปกรณ์

1. บีกเกอร์
2. แท่งแก้วคน
3. เครื่องชั่งน้ำหนัก ทศนิยม 5 ตำแหน่ง
4. ขวดแก้วมีฝาปิด
5. ท่อแก้วทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3.85 มิลลิเมตร ความสูง 33.15 มิลลิเมตร
6. ตู้อบ
7. เครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ
8. เครื่องไพโรไลซิส
9. เครื่องดูดซับก๊าซในโครเจน (Micromeritics, ASAP 2020, Surface area and porosity analyzer)

3.2 วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การศึกษาผลกระทบของกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยวิธีการปรับลดความดันของบรรยากาศต่อรูพรุนระดับเมโซพอร์ของรีซอร์ซินอล-ฟอรั่มลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลที่อัตราส่วนโดยโมลรีซอร์ซินอล: ฟอร์มัลดีไฮด์ (R/F) = 0.500 รีซอร์ซินอล:โซเดียมคาร์บอเนต (R/C) = 200 โซเดียมคาร์บอเนต:น้ำกลั่น (C/W) = 0.00125 และ รีซอร์ซินอล:น้ำกลั่น (R/W) = 0.25

1.1 ทำการเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลตามอัตราส่วนที่ได้กล่าวมา โดยชั่งรีซอร์ซินอล 25.00 กรัม และ โซเดียมคาร์บอเนต 0.120 กรัม ผสมให้เข้ากันในสภาพที่เป็นผงในบีกเกอร์ เติมน้ำ 76.781 กรัม ลงในบีกเกอร์และคนให้ละลาย จากนั้นจึงค่อยๆ เติมฟอร์มัลดีไฮด์ลงไป 36.855 กรัม คนให้ละลายเข้ากัน

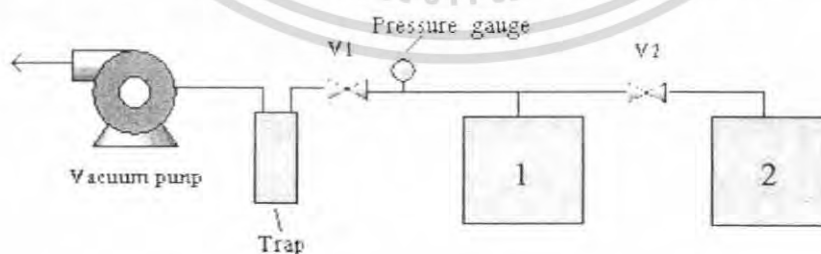
1.2 เทสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1.1 ใส่ลงในท่อแก้วทรงกระบอกจำนวน 4 แท่ง ซึ่งถูกบรรจุอยู่ในขวดแก้วมีฝาปิด วางที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ 90 องศาเซลเซียส อีก 48 ชั่วโมง ตามลำดับ

1.3 นำแท่งเจลที่แข็งตัวแล้วออกจากท่อแก้วทรงกระบอก บรรจุลงในขวดแก้วมีฝาปิดจำนวน 4 แท่ง เติมตัวทำละลาย คือ เทอร์เชียรีบิวทานอล ลงในขวดแก้วให้ท่วมแท่งเจลเพื่อป้องกันไม่ให้เจลแห้งและปิดฝาให้สนิท นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.4 เปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอล โดยรินตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลเดิมทิ้ง แล้วเติมตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอลใหม่ลงไปแทนให้ท่วมแท่งเจล นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และจะทำการเปลี่ยนตัวทำละลายเทอร์เชียรีบิวทานอล 1 ครั้ง ทุก 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 3 ครั้ง

2. การเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลที่อัตราส่วนโดยโมล รีซอร์ซินอล: ฟอร์มัลดีไฮด์ = 0.500 รีซอร์ซินอล:โซเดียมคาร์บอเนต = 500 โซเดียมคาร์บอเนต:น้ำกลั่น = 0.0005 และ รีซอร์ซินอล:น้ำกลั่น = 0.25 ทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 1 แต่เปลี่ยนปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตเป็น 0.048 กรัม

3. นำเจลที่ผ่านการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายแล้วมาทำให้แห้งด้วยเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ ดังรูปที่ 3-1 โดยบรรจุลงในภาชนะที่ 2 ซึ่งภาชนะทั้งสองทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม



รูปที่ 3-1 ระบบเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1 การทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันโดยตรง เปิดวาล์ว V1 และ V2 แล้วเปิดปั๊มสุญญากาศ ทำการทำให้แห้งจนความดันภายในภาชนะทั้งสองมีค่าคงที่เท่ากับ -1.0 บาร์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเก็บตัวอย่างเพื่อรอการไพโรไลซิสต่อไป

3.2 การทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์

3.2.1 ปิดวาล์ว V2 เปิดวาล์ว V1 เปิดปั๊มสุญญากาศดูดอากาศออกจากภาชนะที่ 1 จนมีความดัน - 0.1 บาร์

3.2.2 ปิดวาล์ว V1 และเปิดวาล์ว V2 ความดันในภาชนะทั้งสองจะเท่ากับ - 0.05 บาร์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 5 นาที

ตารางที่ 3-1 ความดันภายในของภาชนะที่ 1 ก่อนเปิดวาล์ว V2 ของการทดลองการลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์

ความดันของภาชนะที่ 1 ก่อนเปิดวาล์ว V2 (บาร์)	ความดันรวมของทั้งสองภาชนะ (บาร์)
0.00	0.00
- 0.10	- 0.05
- 0.15	- 0.10
- 0.20	- 0.15
- 0.25	- 0.20
- 0.30	- 0.25
- 0.35	- 0.30
- 0.40	- 0.35
- 0.45	- 0.40
- 0.50	- 0.45
- 0.55	- 0.50
- 0.60	- 0.55
- 0.65	- 0.60
- 0.70	- 0.65
- 0.75	- 0.70
- 0.80	- 0.75
- 0.85	- 0.80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. นำเจลทั้งหมดไปทำการไฟโรไลซิสภายในเครื่องไฟโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ

5. นำคาร์บอนซีโรเจลจากการไฟโรไลซิสแล้ว มาตรวจสอบความพรุนด้วยเครื่องดูดซับก๊าซ ไนโตรเจน จะได้ค่าพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนัก และการกระจายตัวของขนาดของรูพรุน เพื่อวิเคราะห์ผลกระทบของการทำแห้งแบบสุญญากาศ และสรุปผลการทดลอง

ตอนที่ 2 การศึกษาผลกระทบของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายต่อรูพรุนระดับเมโซพอร์ของ รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล

1. การเตรียมรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล ตามขั้นตอนเช่นเดียวกับที่กล่าวมา แต่ใช้อะซิโตนแทนเทอร์เชียรีบิวทานอลในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย สำหรับการทำให้แห้งแบบสุญญากาศศึกษาแต่วิธีลดความดันโดยตรง

ตารางที่ 3-2 ภาวะในการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล

คาร์บอนซีโรเจล	R/F	R/C	C/W	R/W	การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย	การทำให้แห้ง
A1	0.5	200	0.00125	0.25	เทอร์เชียรีบิวทานอล	โดยตรง
A2	0.5	200	0.00125	0.25	เทอร์เชียรีบิวทานอล	0.05 บาร์/ครั้ง
B1	0.5	500	0.0005	0.25	เทอร์เชียรีบิวทานอล	โดยตรง
B2	0.5	500	0.0005	0.25	เทอร์เชียรีบิวทานอล	0.05 บาร์/ครั้ง
C1	0.5	200	0.00125	0.25	อะซิโตน	โดยตรง
C2	0.5	500	0.0005	0.25	อะซิโตน	โดยตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 ผลการทดลอง

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของเจลที่ได้

ลักษณะของเจลที่มี $R/C = 500$ และ $R/C = 200$ เมื่อนำออกจากแท่งแก้วมีลักษณะเป็นแท่งทรงกระบอก สีน้ำตาลดำ ผิวเรียบมันวาว

หลังจากการทำให้แห้งแบบสูญญากาศสังเกตได้ว่าทั้งเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของแท่งเจล เกิดการหดตัวมีขนาดเล็กกลง ซึ่งคาดว่ามิสาเหตุมาจากการเกิดเฟสระหว่างไอและก๊าซในระหว่างการทำให้แห้งทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ผิวของเจลมีลักษณะเรียบ และเป็นมันวาว ในกรณีของ A1 และ A2 พบรอยแตกตามแนวขวางของแท่งเจล มีความเปราะและแตกหักได้ง่าย ซึ่งน่าจะเกิดจากสาเหตุที่โครงสร้างของเจลไม่มีความแข็งแรงพอที่จะทนต่อแรงคาปิลลารีในระหว่างการทำให้แห้ง สำหรับ B1 และ B2 มีผิวเรียบเป็นมันวาวเช่นเดียวกับ A1 และ A2 แต่ไม่มีรอยแตก สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [5, 28] คือ เมื่ออัตราส่วนของ R/C เพิ่มขึ้น โครงสร้างของเจลและรูพรุนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีความแข็งแรงมากขึ้น

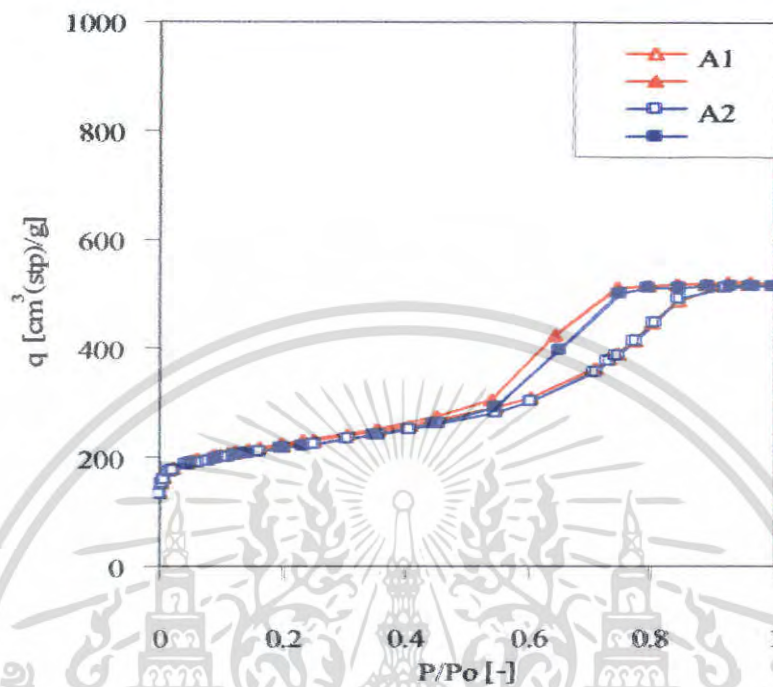
ลักษณะของ A1 และ A2 หลังจากการไฟโรไลซิส จะเกิดการหดตัว และมีบางส่วนของแท่งเจลเกิดการแตกร่อนออกไปบ้าง ส่วน B1 และ B2 เกิดการหดตัวมีขนาดเล็กกลงแต่หดตัวน้อยกว่า A1 และ A2 การหดตัวเกิดเนื่องจากการไฟโรไลซิส ทำให้สารประเภทออกไซด์ ไฮโดรเจน และตัวทำละลายที่ยังอาจเหลืออยู่ถูกกำจัดออกไป

4.1.2 ผลการทำให้แห้งแบบสูญญากาศ

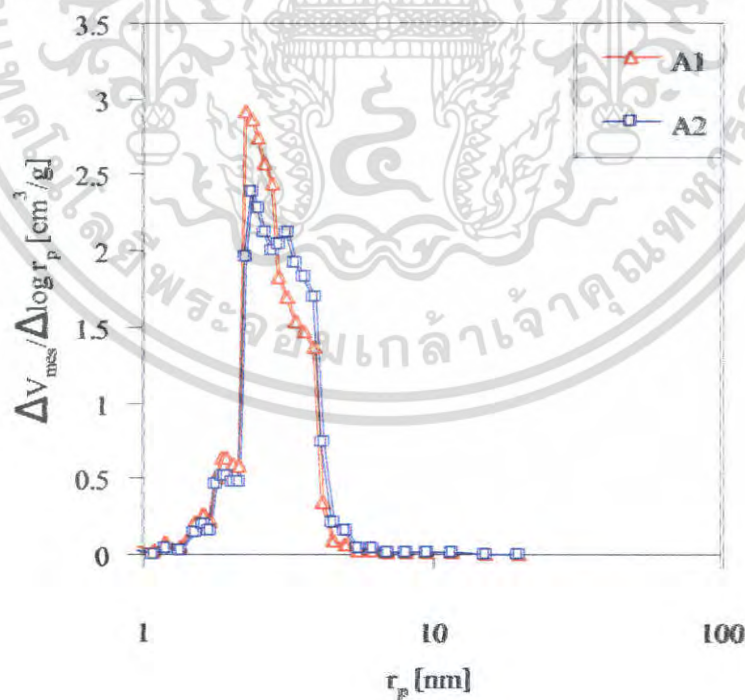
รูปที่ 4-1 แสดงไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของริซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล (A1 และ A2) และของ B1 และ B2 ในรูปที่ 4-3 จากรูปพบว่าเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 4 ในระบบ IUPAC ซึ่งเป็นไอโซเทอมของวัสดุที่มีความพรุนแบบเมโซพอร์ จากรูปที่ 4-1 ไอโซเทอมการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ A1 และ A2 มีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งในช่วงที่ P/P_0 ต่ำจนถึง P/P_0 สูง แต่ไอโซเทอมของ A1 จะมีฮิสเทอรีซิสลูปที่กว้างกว่าของ A2 เล็กน้อย รูปที่ 4-2 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2 ซึ่งกราฟทั้งสองมีลักษณะที่มีการกระจายตัวในช่วงแคบ โดย A1 มีค่ารัศมีของรูพรุนที่ค่าพิกใกล้เคียงกันกับของ A2 แต่ A1 จะมีพิกที่สูงกว่า เมื่อค่าที่ได้จากไอโซเทอมของ A1 และ A2 ในตารางที่ 4-1 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ของ A1 เท่ากับ 810 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.66 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ส่วน A2 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์เท่ากับ 780 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.64 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เห็นได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอโซเทอมและการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของ A1 และ A2 พบไม่มีความแตกต่างของ ไอโซเทอมและการกระจายตัวของขนาดของรูพรุน



รูปที่ 4-1 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซ ใน โดเมนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ A1 และ A2



รูปที่ 4-2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2

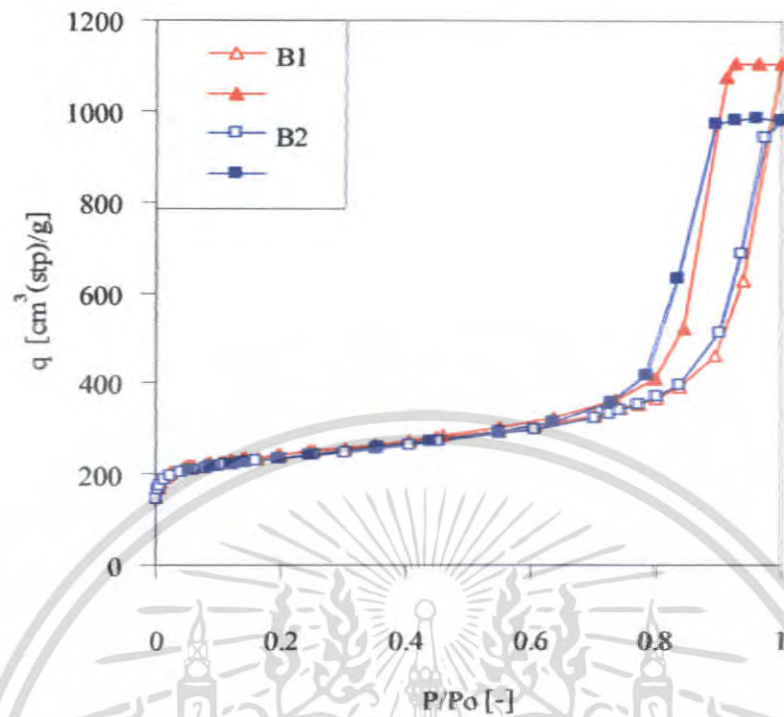
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4-3 แสดงไอโซเทอมของ B1 และ B2 สังเกตได้ว่าในช่วงเริ่มต้นที่ P/P_0 ต่ำ ไม่มีความแตกต่างกันของทั้งสองไอโซเทอมอย่างชัดเจน จนถึงบริเวณของการดูดซับที่ค่า P/P_0 สูง ไอโซเทอมของ B1 จะสูงกว่า B2 รูปที่ 4-4 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ B2 ซึ่งกราฟทั้งสองมีการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงแคบ B1 มีค่าพิก และค่ารัศมีที่จุดพิก มากกว่า B2 เล็กน้อย จากตารางที่ 4-1 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ B1 และ B2 เท่ากับ 900 และ 870 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนค่าปริมาตรของรูพรุนแบบเมโซพอร์เท่ากับ 1.50 และ 1.34 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ จากความแตกต่างของไอโซเทอม และการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนจึงไม่นับว่าสำคัญเช่นเดียวกับผลที่ได้จาก A1 และ A2 ดังนั้นกล่าวได้ว่าเพื่อความสะดวกควรใช้การทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันโดยตรง

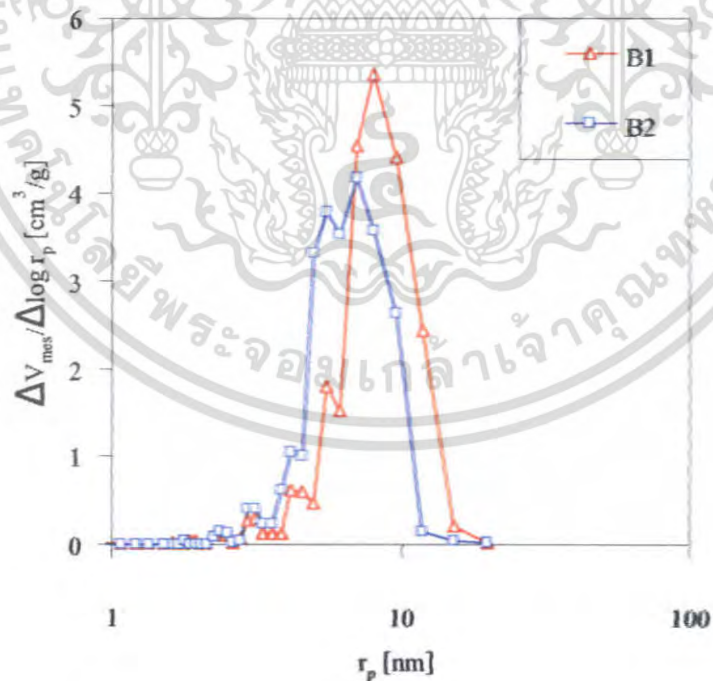
จากตารางที่ 4-1 และกราฟไอโซเทอม เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนโดยโมลของรีซอร์ซินอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) เมื่อใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย และทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันโดยตรง (เปรียบเทียบ A1 กับ B1) พบว่าปริมาณการดูดซับที่อ่านจากไอโซเทอมและปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ เมื่อ $R/C = 500$ สูงกว่า $R/C = 200$ แม้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะไม่ต่างกันนัก ในกรณีที่ใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย และทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์ (เปรียบเทียบ A2 กับ B2) ก็ได้ผลในทำนองเดียวกัน นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าแม้ว่าในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะเปลี่ยนจากเทอร์เชียรีบิวทานอลเป็นอะซิโตน และทำให้แห้งแบบสุญญากาศโดยปรับลดความดันโดยตรง ก็ได้ผลในลักษณะเดียวกัน (เปรียบเทียบ C1 กับ C2) อธิบายได้ว่าคาร์บอนซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อัตราส่วน R/C สูงกว่า (เปรียบเทียบ A1 กับ B1 และ A2 กับ B2) มีขนาดของรูพรุนก่อนการทำให้แห้งที่ใหญ่กว่า และเมื่อเจลเกิดการหดตัวในระหว่างการทำให้แห้งก็ยังสามารถรักษารูปร่างขนาดของรูพรุนแบบเมโซพอร์ไว้ได้ เพราะอัตราส่วน R/C สูง จะทำให้คาร์บอนซีโรเจลมีโครงสร้างที่แข็งแรง [5, 28] ส่วน A1 และ A2 ที่มีอัตราส่วน R/C ต่ำกว่า โครงสร้างอาจไม่สามารถต้านทานแรงกระทำจากการหดตัวจึงทำให้รูพรุนแบบเมโซพอร์เกิดความเสียหายและสูญเสียความพรุน

ตารางที่ 4-1 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลด้วยเครื่องดูดซับก๊าซไนโตรเจน

คาร์บอนซีโรเจล	R/C	การแลกเปลี่ยน ตัวทำละลาย	การทำให้แห้ง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET), (m ² /g)	พื้นที่ผิว ไมโครพอร์ (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุน แบบเมโซพอร์ (cm ³ /g)	ปริมาตรรูพรุน แบบไมโครพอร์ (cm ³ /g)
A1	200	เทอร์เชียรีบิวทานอล	โดยตรง	810	510	0.66	0.26
A2	200	เทอร์เชียรีบิวทานอล	0.05 บาร์/ครั้ง	780	470	0.64	0.25
B1	500	เทอร์เชียรีบิวทานอล	โดยตรง	900	710	1.50	0.30
B2	500	เทอร์เชียรีบิวทานอล	0.05 บาร์/ครั้ง	870	670	1.34	0.29
C1	200	อะซิโตน	โดยตรง	590	420	0.24	0.45
C2	500	อะซิโตน	โดยตรง	820	630	0.95	0.26



รูปที่ 4-3 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ B1 และ B2



รูปที่ 4-4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ B2

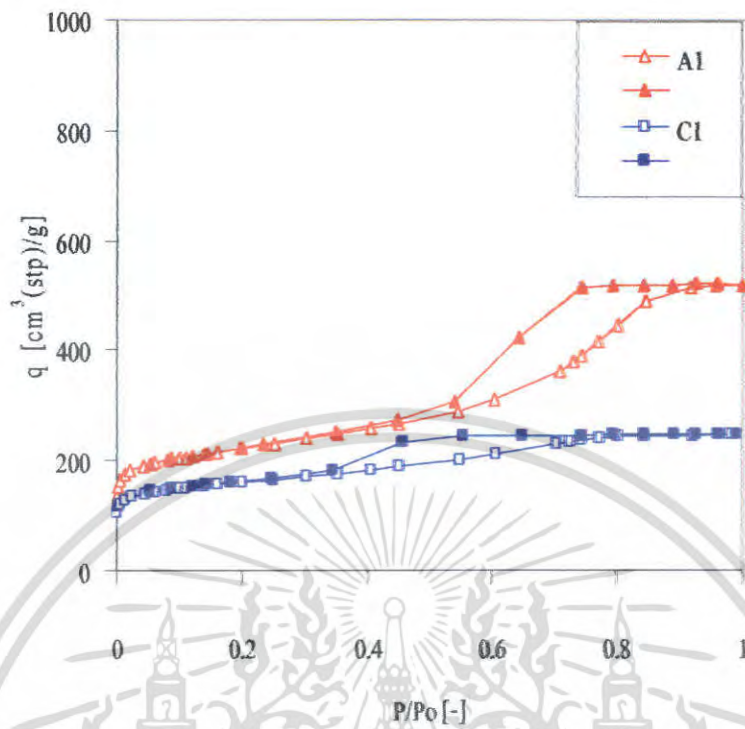
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 ผลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

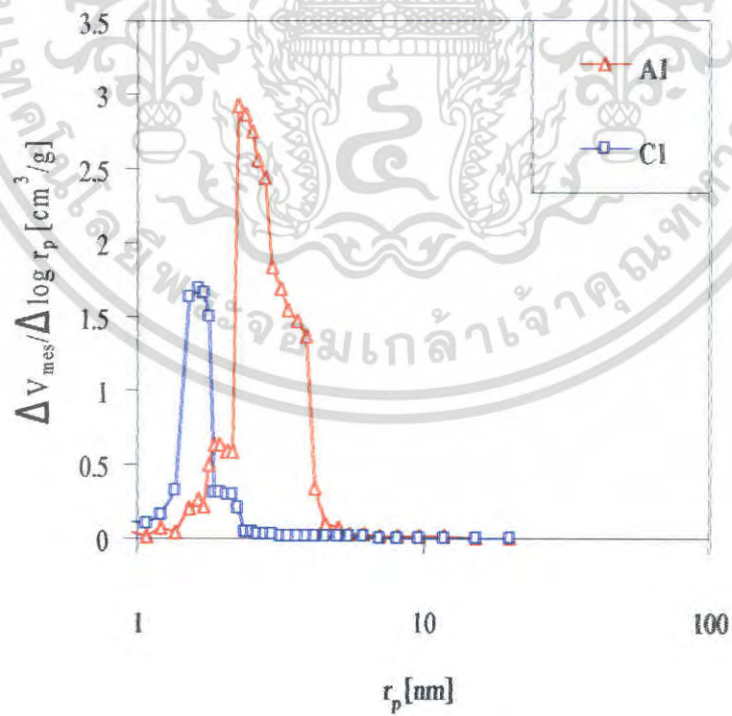
จากรูปที่ 4-5 แสดงไอโซเทอมเปรียบเทียบกันระหว่าง A1 และ C1 พบว่าการดูดซับก๊าซ ไนโตรเจนของ C1 นั้นต่ำกว่าของ A1 ทุกช่วงของ P/P_0 อย่างชัดเจน โดยเริ่มเกิดการอิ่มตัวในช่วง P/P_0 ต่ำ ทำให้ไอโซเทอมค่อนข้างคงที่ แต่ยังคงปรากฏฮีสเทอรีซิสลูป ซึ่งแสดงว่า C1 มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ อยู่บ้าง ในรูปที่ 4-6 แสดงการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนของ A1 และ C1 พบว่า C1 มีค่าพิกของการกระจายตัวของขนาดรูพรุน และรัศมีที่จุดพีกต่ำกว่าของ A1 อย่างชัดเจน จากตารางที่ 4-1 ค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ของ C1 ต่ำกว่าของ A1 มาก โดยเฉพาะค่าของ ปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ต่ำมากเมื่อเทียบกับคาร์บอนซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด สังเกตว่า C1 มีปริมาตรไมโครพอร์สูง คาดว่ารูพรุนแบบเมโซพอร์เกิดการหดตัวกลายเป็นรูพรุนแบบ ไมโครพอร์มากขึ้น

รูปที่ 4-7 แสดงไอโซเทอมเปรียบเทียบระหว่าง B1 และ C2 พบว่าในช่วงค่า P/P_0 ต่ำๆ ไอโซเทอมทั้งสองมีลักษณะที่ใกล้เคียงกันมาก แต่ในช่วงค่า P/P_0 สูง ไอโซเทอมของ B1 จะสูงกว่าอย่าง ชัดเจน รูปที่ 4-8 แสดงการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนระหว่าง B1 และ C2 ซึ่งช่วงของรัศมีที่ จุดพีก และค่าพิกของ C2 ต่ำกว่าของ B1

จากตารางที่ 4-1 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ B1 และ C2 ต่างกันไม่มากนัก แต่ปริมาตรของรูพรุน แบบเมโซพอร์ ต่างกันค่อนข้างมาก ซึ่งอาจเกิดจากอะซิโตนมีค่าความดันไอที่สูงกว่าของเทอร์เชียรี บิวทานอลมาก ดังนั้นในระหว่างการทำให้แห้งอะซิโตนจึงระเหยด้วยอัตราที่เร็วและเกิดแรงคาปิลลารี ในรูพรุนสูงขึ้นและหดตัวมากกว่าการใช้เทอร์เชียรีบิวทานอล รูพรุนจึงเกิดความเสียหาย แต่ก็ยังมี ความพรุนสูงกว่า C1 ซึ่งมี R/C ต่ำกว่าอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะ พื้นที่ผิวรูพรุนแบบ ไมโครพอร์ และปริมาตรรูพรุนแบบไมโครพอร์

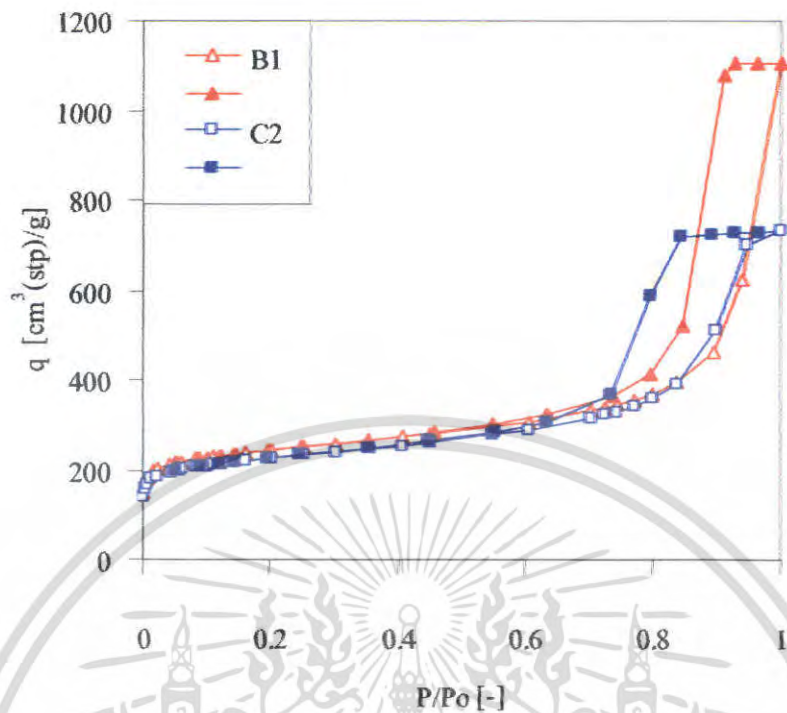


รูปที่ 4-5 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ A1 และ C1

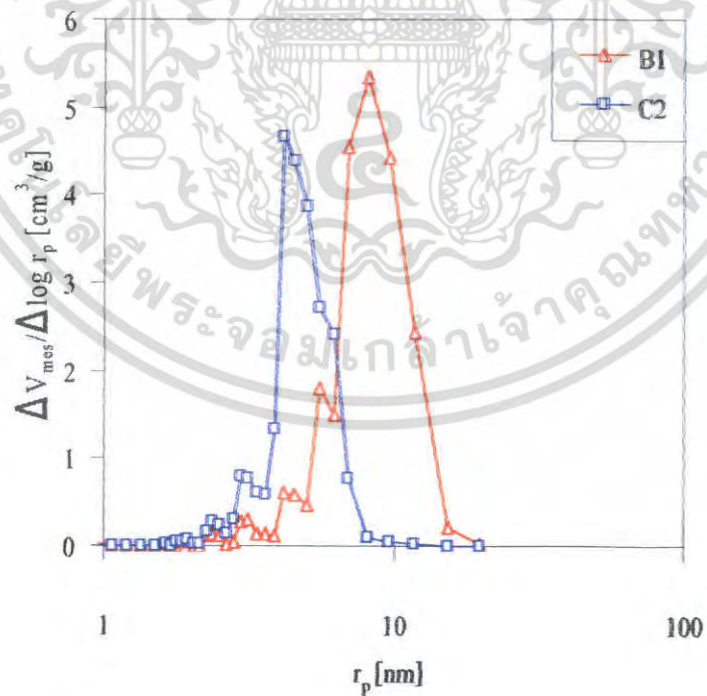


รูปที่ 4-6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ C1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4-7 ไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ของ B1 และ C2



รูปที่ 4-8 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ C2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

จากการทดลองการสังเคราะห์รีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลเจลโดยใช้การทำให้แห้งแบบสุญญากาศ พบว่าการทำให้แห้งแบบสุญญากาศแบบปรับลดความดันโดยตรงและการปรับลดความดันครั้งละ 0.05 บาร์ไม่ส่งผลกระทบต่อความพรุนของคาร์บอนซีโรเจล

ตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจลและตัวทำละลายที่เลือกมาใช้ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายมีผลต่อความพรุนของรีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล ตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะต้องมีแรงตึงผิวน้อยกว่าตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุนของเจล ในงานวิจัยนี้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายที่อยู่ในรูพรุน และใช้เทอร์เชียรีบิวทานอลและอะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย พบว่าความพรุนของรีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลที่ทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เชียรีบิวทานอลมีความพรุนสูงกว่าในกรณีที่ใช้อะซิโตนอย่างชัดเจน โดยเฉพาะ C1 มีความพรุนที่ต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ A1 ที่ภาวะการเตรียมและการทำให้แห้งที่เหมือนกัน

จากงานวิจัยนี้ยังทราบว่าปริมาณรีเซอร์ซินอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อรูพรุนแบบเมโซพอร์ของรีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจล ในงานวิจัยนี้รีเซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนซีโรเจลที่สังเคราะห์โดยใช้ R/C = 500 จะมีความพรุนสูงกว่าเมื่อ R/C = 200

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรปรับปรุงประสิทธิภาพของอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำให้แห้งแบบสุญญากาศให้ดีขึ้น โดยการเปลี่ยนเกจวัดความดันที่ใช้อยู่เป็นแบบดิจิตอลเพื่อที่จะสามารถควบคุมการปรับลดความดันได้ดียิ่งขึ้น

ควรออกแบบเครื่องทำให้แห้งแบบสุญญากาศให้สามารถทราบน้ำหนักของเจลในระหว่างการทำให้แห้งได้ จะทำให้สามารถทราบว่าการทำให้แห้งถึงภาวะสมดุลแล้ว โดยอาจทำภาชนะเพื่อใส่เจลแขวนกับที่ซึ่งน้ำหนักซึ่งอยู่ภายนอกกระบวนการทำให้แห้งแบบสุญญากาศ [32]

เอกสารอ้างอิง

- [1] Shaheen A. Al-Muhtaseb and James A. Ritter. *Journal of Advanced Materials*. "Preparation and properties of resorsinol-formaldehyde organic and carbon gels." vol. 15, no.2, 2003. pp. 101-114.
- [2] Nathalie Job, Rene Pirard, Jose Marien and Jean-Paul Pirard. "Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process." *Carbon*. vol. 42, 2004. pp. 619-628.
- [3] <http://www.nsti.org/Nanotech2007/showabstract.html?absno=1302>.
- [4] Nathalie Job, Francoise Sabatier, Jean-Paul Pirard, Michel Crine and Angelique Leonard. "Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions." *Journal of Carbon*. vol. 44, 2006. pp. 2534-2542.
- [5] Nathalie Job, Alexandre Thery, Rene Pirard, Jose Marien, Laurent Kocon, Jean-Noel Rouzaud, Francois Beguin and Jean-Paul Pirard. "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials." *Carbon*. vol. 43, 2005. pp. 2481-2494.
- [6] H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications*, William Andrew publishing/Noyes, 1993.
- [7] <http://www.wikipedia.org>.
- [8] Buckley D. John, D.D. Edie, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, William Andrew publishing/Noyes, 1993.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou and R.A. Pierotti. *Pure and Applied Chemistry*. vol. 57, 1985, pp. 603-619.
- [10] Rui Zhang, Wen Li, Xiaoyi Liang, Gangping Wu, Yonggen Lü, Liang Zhan, Chunxiang Lu and Licheng Ling. "Effect of hydrophobic group in polymer matrix on porosity of organic and carbon aerogels from sol-gel polymerization of phenolic resole and methylolated melamine." *Microporous and Mesoporous Materials*. vol. 62, 2003. pp.17-27.
- [11] R.W. Pekala, C.T. Alviso, X. Lu, J. Gross and J. Fricke. "New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction." *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol.188, 1995. pp. 34-40.
- [12] Wencui Li and Shucaï Guo. "Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture." *Carbon*. vol. 38, 2000. pp. 1520-1523.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [13] G. Biesmans, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier and J. Phalippou. "Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels." *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 225, 1998. pp. 64-68.
- [14] J. Yamashita, T. Ojima, M. Shioya, H. Hatori and Y. Yamada. "Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride)." *Carbon*. vol. 41, 2003. pp. 285-294.
- [15] R.W. Pekala. "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde." *Journal of Materials Science*. vol. 24, 1989. pp. 3221-3227.
- [16] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1990
- [17] <http://www.dpim.go.th/dt/ppcr/000001106028718.pdf>
- [18] C. Lin and J. A. Ritter. "Effect of synthesis pH on the structure of carbon aerogels." *Carbon*. vol. 35, 1997. pp. 1271-1278.
- [19] C.W. Robert. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 57th ed. Cleveland, OH: CRC Press, 1976.
- [20] Orsolya Czakkel , Katalin Marthi , Erik Geissler and Krisztina Laszlo. "Influence of drying on the morphology of resorcinol-formaldehyde-based carbon gels." *Microporous and Mesoporous Materials*. vol. 86, 2005. pp. 124-133.
- [21] J. L. Kaschmitter, S.T. Mayer and R.W. Pekala. US patent 1998;5:338,739.
- [22] จตุพร วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดาบุรุษย์. **การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์**. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 2550
- [23] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd ed. Academic Press, 1982
- [24] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 60, 1938. p. 309.
- [25] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.H. Halenda. "The determination of pore volume and area distributions in pure substances." *Journal of American Chemical Society*. Vol. 73, 1951. p.373.
- [26] M.M. Dubinin and L.V. Radushkevich. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. 55, 1947. p. 327.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [27] J.H. De Boer, B.G. Linsen and T.J. Osinga. "Studies on pore systems in catalysts VI. the universal t curve." *Journal of Catalysis*. vol. 4, 1965. p. 643.
- [28] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki and H. Tamon. "Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying." *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 288, 2001. pp. 46-55
- [29] Angelique Leonard, Nathalie Job, Silvia Blacher, Jean-Paul Pirard, Michel Crine and Wahbi Jomaa. "Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels." *Carbon*. vol. 43, 2005. pp. 1808-1811
- [30] Nathalie Job, Fabian Panaricello, Jose Marien, Michel Crine, Jean-Paul Pirard and Angelique Leonard. "Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels." *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 352, 2006. pp. 24-34
- [31] Nattaporn Tonanon, Yunyong Wareenin, Adisak Siyasukh, Wiwut Tanthapanichakoon, Hiroto Nishihara, Shin R. Mukai and H. Tamon. "Preparation of resorcinol formaldehyde (RF) carbon gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying." *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 352, 2006. pp. 5683-5686
- [32] Long Wu, Takahiro Orikasa, Yukiharu Ogawa and Akio Tagawa. "Vacuum drying characteristics of eggplants." *Journal of Food Engineering*. vol. 83, 2007. pp. 422-429.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
ข้อมูลผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ A1 และ A2

A1				A2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.001	134.10	1.000	519.7	0.001	132.57	0.999	514.9
0.003	154.16	0.961	520.9	0.003	151.74	0.963	515.1
0.006	163.08	0.925	520.4	0.006	159.89	0.926	514.7
0.014	175.00	0.890	519.5	0.016	172.73	0.892	514.1
0.022	181.01	0.843	518.3	0.023	177.59	0.844	513.1
0.043	190.13	0.793	516.6	0.044	185.75	0.795	511.0
0.055	193.88	0.744	512.8	0.055	189.13	0.748	502.9
0.061	195.39	0.643	423.8	0.061	190.52	0.651	397.4
0.081	200.26	0.541	306.6	0.080	194.84	0.545	293.0
0.101	204.39	0.448	273.4	0.101	198.91	0.445	261.1
0.110	206.16	0.351	250.8	0.110	200.54	0.349	241.1
0.121	208.23	0.234	228.9	0.121	202.50	0.233	221.6
0.141	211.79	0.197	222.6	0.141	205.94	0.197	215.8
0.161	215.46	0.144	213.3	0.162	209.54	0.144	207.2
0.200	221.92	0.121	209.1	0.201	215.67	0.121	203.4
0.252	230.58	0.088	202.6	0.252	223.84	0.089	197.6
0.304	239.41	0.052	193.8	0.305	232.37	0.052	189.5
0.355	248.31			0.355	241.04		
0.407	258.09			0.407	250.65		
0.451	267.15			0.452	259.63		
0.545	290.10			0.546	282.28		
0.604	309.03			0.605	301.54		
0.710	362.32			0.708	356.31		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ A1 และ A2 (ต่อ)

A1				A2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.731	378.35			0.732	374.72		
0.744	389.10			0.745	386.63		
0.772	414.66			0.773	414.69		
0.802	446.62			0.804	448.89		
0.846	487.51			0.847	490.19		
0.917	513.95			0.922	512.00		
0.958	517.35			0.960	513.78		
1.000	519.68			0.998	514.90		

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ B1 และ B2

B1				B2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.001	149.56	1.000	1107.6	0.001	144.67	1.000	982.9
0.003	172.65	0.963	1107.1	0.003	166.54	0.961	984.6
0.006	181.96	0.928	1104.9	0.006	175.80	0.927	982.8
0.015	197.28	0.912	1077.6	0.014	188.83	0.898	972.8
0.023	203.08	0.847	519.6	0.025	197.11	0.837	629.9
0.042	212.27	0.799	411.6	0.041	204.29	0.786	420.2
0.055	216.29	0.738	362.0	0.055	208.70	0.731	359.1
0.061	217.90	0.635	322.8	0.060	210.25	0.637	316.9
0.081	222.86	0.550	302.2	0.081	214.99	0.552	294.8
0.102	226.82	0.459	284.4	0.102	218.91	0.438	272.7
0.110	228.40	0.353	266.5	0.110	220.51	0.356	258.9
0.122	230.41	0.248	250.0	0.122	222.50	0.248	242.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ B1 และ B2 (ต่อ)

B1				B2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.141	233.54	0.195	242.1	0.141	225.60	0.195	234.3
0.162	236.82	0.144	234.1	0.161	228.76	0.144	226.4
0.200	242.46	0.121	230.5	0.200	234.39	0.121	222.9
0.252	249.93	0.088	224.6	0.252	241.95	0.088	216.9
0.304	257.46	0.052	216.1	0.304	249.50	0.052	208.6
0.355	264.94			0.355	256.90		
0.407	273.01			0.407	264.98		
0.452	280.09			0.452	272.12		
0.549	296.45			0.548	288.67		
0.605	307.36			0.605	300.08		
0.703	330.77			0.703	325.16		
0.725	337.62			0.725	332.87		
0.743	343.95			0.743	339.64		
0.773	355.06			0.772	352.55		
0.802	369.09			0.803	369.54		
0.840	393.33			0.839	399.18		
0.897	460.97			0.902	513.83		
0.939	626.66			0.936	688.63		
1.000	1107.63			0.974	941.91		
				1.000	982.87		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 ข้อมูลการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ C1 และ C2

C1				C2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.001	104.09	0.990	247.6	0.001	139.40	1.002	732.0
0.003	116.46	0.963	247.8	0.003	159.52	0.967	727.2
0.006	121.39	0.926	247.7	0.006	167.28	0.927	726.1
0.014	129.03	0.891	247.5	0.014	179.94	0.892	724.2
0.023	133.54	0.844	247.1	0.022	186.12	0.847	718.1
0.045	139.70	0.794	246.7	0.043	195.00	0.799	587.2
0.056	142.10	0.744	246.1	0.055	198.77	0.736	367.7
0.061	143.01	0.649	245.2	0.061	200.17	0.634	306.9
0.080	146.20	0.554	243.7	0.081	204.78	0.552	283.7
0.102	149.20	0.458	234.1	0.101	208.72	0.449	263.4
0.110	150.37	0.345	180.7	0.110	210.30	0.356	248.0
0.121	151.84	0.249	169.3	0.122	212.34	0.247	231.9
0.141	154.20	0.181	161.8	0.140	215.33	0.195	224.5
0.162	156.60	0.144	157.5	0.162	218.67	0.144	216.9
0.200	160.64	0.121	154.8	0.201	224.31	0.121	213.3
0.252	165.99	0.087	150.5	0.252	231.62	0.089	207.7
0.304	171.36	0.051	144.7	0.304	239.03	0.052	199.6
0.354	176.64			0.355	246.19		
0.407	182.61			0.407	253.91		
0.452	188.05			0.451	260.75		
0.549	201.70			0.548	276.90		
0.606	211.90			0.605	288.10		
0.706	231.53			0.703	313.14		
0.725	235.14			0.726	321.43		
0.743	237.99			0.744	328.41		
0.774	241.26			0.773	341.82		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.3 ข้อมูลการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างไอโซเทอมของ C1 และ C2 (ต่อ)

C1				C2			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]	P/P ₀	q [cm ³ (stp)/g]
0.803	243.44			0.803	359.67		
0.843	244.47			0.839	391.25		
0.921	245.54			0.900	510.38		
0.961	246.55			0.946	700.49		
0.980	247.21			1.000	731.97		
0.989	247.63						

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซในโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2

A1		A2	
r _p [nm]	$\Delta V_{mes} / \Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r _p [nm]	$\Delta V_{mes} / \Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
0.84	0.1006	0.84	0.0781
0.96	0.0511	0.96	0.0279
1.08	0.0203	1.08	0.0028
1.21	0.0747	1.21	0.0454
1.35	0.0465	1.35	0.0214
1.51	0.2124	1.51	0.1463
1.63	0.2681	1.63	0.1936
1.70	0.2252	1.70	0.1530
1.78	0.5016	1.78	0.4626
1.87	0.6381	1.87	0.5153
1.96	0.6375	1.96	0.5152
2.05	0.5944	2.05	0.4754
2.15	0.5899	2.15	0.4724
2.26	2.9197	2.26	1.9640

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ A1 และ A2 (ต่อ)

A1		A2	
r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
2.38	2.8686	2.38	2.3884
2.50	2.7457	2.50	2.2822
2.64	2.5656	2.64	2.1208
2.80	2.4374	2.80	2.0078
2.97	1.8361	2.97	2.0477
3.16	1.6976	3.16	2.1152
3.37	1.5416	3.37	1.9183
3.61	1.4710	3.61	1.8306
3.88	1.3682	3.88	1.7015
4.20	0.3394	4.20	0.7390
4.57	0.0965	4.57	0.2185
5.00	0.0693	5.00	0.1573
5.53	0.0314	5.53	0.0408
6.19	0.0277	6.19	0.0362
7.01	0.0196	7.01	0.0189
8.10	0.0157	8.10	0.0128
9.60	0.0130	9.60	0.0098
11.79	0.0111	11.79	0.0073
15.33	0.0047	15.33	0.0039
20.02	0.0028	20.02	0.0025

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด
รูพรุนของ B1 และ B2

B1		B2	
r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
0.84	0.0986	0.84	0.0539
0.96	0.0311	0.96	0.0000
1.08	0.0000	1.08	0.0000
1.21	0.0077	1.21	0.0000
1.35	0.0000	1.35	0.0000
1.51	0.0000	1.51	0.0000
1.63	0.0296	1.63	0.0000
1.70	0.0000	1.70	0.0000
1.78	0.0000	1.78	0.0378
1.87	0.0427	1.87	0.0000
1.96	0.0440	1.96	0.0000
2.05	0.0078	2.05	0.0000
2.15	0.0094	2.15	0.0000
2.38	0.1472	2.38	0.1568
2.50	0.1133	2.50	0.1208
2.64	0.0265	2.64	0.0282
2.80	0.0537	2.80	0.0378
2.97	0.2867	2.97	0.4004
3.16	0.3000	3.16	0.4115
3.37	0.1390	3.37	0.2339
3.61	0.1349	3.61	0.2262
3.88	0.1218	3.88	0.6267
4.20	0.6136	4.20	1.0463
4.57	0.5912	4.57	0.9975
5.00	0.4723	5.00	3.3197
5.53	1.7968	5.53	3.7870

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.5 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ B1 และ B2 (ต่อ)

B1		B2	
r_p [nm]	$\Delta v_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta v_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
6.19	1.5110	6.19	3.5439
7.01	4.5490	7.01	4.1842
8.10	5.3536	8.10	3.5710
9.60	4.4198	9.60	2.6394
11.79	2.4440	11.79	0.1425
15.33	0.2160	15.33	0.0464
20.02	0.0149	20.02	0.0130

ตารางที่ ก.6 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ C1 และ C2

C1		C2	
r_p [nm]	$\Delta v_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta v_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
0.84	0.1374	0.84	0.0718
0.96	0.1112	0.96	0.0000
1.08	0.1002	1.08	0.0000
1.21	0.1590	1.21	0.0000
1.35	0.3224	1.35	0.0000
1.51	1.6297	1.51	0.0000
1.63	1.6864	1.63	0.0164
1.70	1.6565	1.70	0.0000
1.78	1.4961	1.78	0.0452
1.87	0.3042	1.87	0.0568
1.96	0.3021	1.96	0.0590
2.05	0.2942	2.05	0.0239
2.15	0.2900	2.15	0.0263

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6.6 ข้อมูลที่ได้จากการดูดซับก๊าซไนโตรเจนเพื่อนำไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาด
รูพรุนของ C1 และ C2 (ต่อ)

C1		C2	
r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]	r_p [nm]	$\Delta V_{mes}/\Delta \log r_p$ [cm ³ /g]
2.26	0.2105	2.26	0.1676
2.38	0.0393	2.38	0.2705
2.50	0.0375	2.50	0.2338
2.64	0.0349	2.64	0.1448
2.80	0.0331	2.80	0.3076
2.97	0.0239	2.97	0.7913
3.16	0.0174	3.16	0.7848
3.37	0.0154	3.37	0.6019
3.61	0.0148	3.61	0.5775
3.88	0.0135	3.88	1.3416
4.20	0.0139	4.20	4.6625
4.57	0.0134	4.57	4.3805
5.00	0.0112	5.00	3.8760
6.19	0.0075	6.19	2.4225
7.01	0.0057	7.01	0.7845
8.10	0.0046	8.10	0.0841
9.60	0.0036	9.60	0.0526
11.79	0.0029	11.79	0.0223
15.33	0.0014	15.33	0.0114
20.02	0.0008	20.02	0.0067

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้