

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

**อิทธิพลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายสำหรับการเตรียม
เมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลจากรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์**



สุริย์ภรณ์ ตันดิษฐ์ญกุล

รฟ.
ล 867 ค
2560

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... **83212**
วัน,เดือน,ปี...-6 ส.ค. 2551

b. 119 b2349
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**INFLUENCE OF SOLVENT EXCHANGE FOR THE PREPARATION OF
MESOPOROUS CARBON XEROGEL
FROM RESORCINOL AND FORMALDEHYDE**



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

2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์	อิทธิพลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายสำหรับการเตรียม
นักศึกษา	เมโซพอร์สคาร์บอนซีโรเจลจากกรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์
ปริญญา	นางสาวสุรีย์ภรณ์ ตันดิษฐ์ญกุล รหัสประจำตัว 47010905
สาขาวิชา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
พ.ศ.	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	2550
	ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์.....ประธานกรรมการ
(ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์)

.....กรรมการ
(รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ
(ดร. นริศรา ทองบุญชู)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์	อิทธิพลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายสำหรับการเตรียม เมโซพอร์สคาร์ซีโรเจลบอนจากรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์
นักศึกษา	นางสาวสุรีย์ภรณ์ ตันดิษฐ์ญกุล รหัสประจำตัว 47010905
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2550
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

บทคัดย่อ

รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจล ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันของ รีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างอ่อนและตามด้วยการอบแห้ง จากนั้นนำไปไฟโรไลซิสในที่อับอากาศจะได้คาร์บอนซีโรเจล จากการทดลองนี้ได้ปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล โดยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้งพบว่าตัวทำละลายที่มีค่าแรงตึงผิวต่ำสามารถลดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะไปทำลายโครงสร้างของรูพรุน จึงทำให้สามารถลดการยุบตัวของ โครงสร้างและสามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุนแบบเมโซพอร์ได้ โดยพบว่าคาร์บอนซีโรเจลที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซิโตน ที่มีอัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อไฮเดียมคาร์บอเนต เท่ากับ 500 จะมีปริมาตรเมโซพอร์เท่ากับ $1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$

Report Title	Influence of solvent exchange for the preparation of mesoporous carbon xerogel from resorcinol and formaldehyde
Student	Ms. Sureeporn Tuntitanyakun Student ID. 47010905
Degree	Bachelor of Engineering
Programme	Chemical Engineering
Year	2007
Thesis Advisor	Dr. Kriangsak Kraiwattanawong

ABSTRACT

Resorcinol-formaldehyde (RF) gels were synthesized by the sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde in a slightly basic aqueous solution and followed by evaporative drying. Mesoporous carbon xerogels were obtained by pyrolyzing the RF xerogels in an inert atmosphere. This project investigated the synthesis of carbon xerogel with the solvent exchange before evaporative drying. The solvent with low surface tension is able to reduce the capillary forces destroying the pore structure during evaporation. There fore the final product processed high porous properties. Carbon xerogel prepared under R/C ratio at 500 mol/mol and solvent exchanged by acetone provided 1.13 cm³/g of mesopore volume.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ แก้ไขปัญหา ตลอดจนการถ่ายทอดความรู้เพื่อช่วยเพิ่มพูนความรู้ในการทำให้โครงการนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา และ ดร.นริศรา ทองบุญชู กรรมการสอบปริญญานิพนธ์ที่กรุณาให้คำแนะนำในการให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากรที่อนุเคราะห์ห้องปฏิบัติการในการวิเคราะห์คุณลักษณะของคาร์บอนซีโรเจล

สุดท้ายขอกราบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ได้ให้กำลังใจ กระตุ้น เตือน และให้การสนับสนุนในการศึกษาเล่าเรียนเสมอมา

สุรีย์ภรณ์ ตันติชัยญกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....I	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....II	II
กิตติกรรมประกาศ.....III	III
สารบัญ.....IV	IV
สารบัญตาราง.....VI	VI
สารบัญรูป.....VII	VII
บทที่ 1 บทนำ.....1	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....1	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....2	2
1.3 ขอบเขตของการทำโครงการ.....2	2
1.4 ขั้นตอนของการทำโครงการ.....3	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....4	4
2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน.....4	4
2.1.1 สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน.....4	4
2.2 เมโซพอร์สคาร์บอน.....5	5
2.3 กระบวนการ โชลเจล.....6	6
2.3.1 การเตรียมเจล.....7	7
2.3.2 การทำให้เกิดเจล.....7	7
2.3.3 การทำให้เจลให้แห้ง.....8	8
2.4 รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล.....8	8
2.4.1 การเตรียมรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจลหรืออาร์เอฟเจล..... 9	9
2.4.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย.....11	11
2.4.3 กระบวนการทำให้แห้ง.....11	11
2.4.3.1 การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลล.....11	11
2.4.3.2 การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง.....12	12
2.4.3.3 การทำให้แห้งแบบซับคริติคอลล.....12	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.4 การไฟโรไลซิส.....	13
2.4.5 การกระตุ้น.....	14
2.5 การอบแห้ง.....	15
2.5.1 กลไกการอบแห้ง.....	15
2.6 การวิเคราะห์คุณลักษณะของเมโซพอร์สคาร์บอน.....	16
2.6.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว.....	16
2.6.2 การวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุน.....	21
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	24
3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี.....	24
3.1.1 วัสดุอุปกรณ์.....	24
3.1.2 สารเคมี.....	24
3.2 วิธีทำการทดลอง.....	25
3.2.1 การสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนซีโรเจล.....	25
3.2.2 การศึกษาคุณลักษณะของอาร์เอฟคาร์บอนเจล.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย.....	27
4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล.....	27
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	34
เอกสารอ้างอิง.....	35
ภาคผนวก.....	37

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูปพรุน.....	5
2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจล.....	10
2.3 ค่าแรงดึงผิวของสารตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 50 °C.....	11
2.4 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิโพโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจล.....	14
2.5 พื้นที่ในการดูดซับต่อ 1 โมเลกุลของแก๊สต่าง ๆ.....	17
3.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้น.....	25
4.1 คุณสมบัติของคาร์บอนซีโรเจล.....	31
ก-1 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-E-500.....	38
ก-2 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-W-500.....	39
ก-3 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-A-500.....	40
ก-4 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-E-200.....	41
ก-5 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-W-500.....	42
ก-6 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-A-500.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของอาร์เอฟเจล.....	9
2.2 การเติบโตของรีซอร์ซินอลฟอร์มาลดีไฮด์มอนอเมอร์.....	9
2.3 กลไกการอบแห้ง.....	16
2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุที่มีรูพรุน.....	17
2.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC.....	19
2.6 การหา point B ของกราฟไอโซเทอร์มที่มีความโค้งมาก.....	20
4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน $R/C = 500$	28
4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน $R/C = 500$	28
4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน $R/C = 200$	29
4.4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน $R/C = 200$	29
4.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 500 และ 200.....	30
4.6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 500 และ 200.....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน (Porous carbon materials) เป็นวัสดุที่นิยมนำไปใช้งานกันอย่างแพร่หลายทั้งในงานทางด้านอุตสาหกรรม งานทางด้านวิทยาศาสตร์ รวมถึงงานทางการแพทย์ ซึ่งแนวคิดหนึ่งในการพัฒนาคุณสมบัติของวัสดุเหล่านี้ให้ตรงต่อการใช้งาน คือ การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร มีความเป็นระเบียบของรูพรุนและมีความสม่ำเสมอในโครงสร้างสูง ซึ่งปัจจุบันเทคนิคการสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง และมีการพัฒนาไปสู่ศาสตร์ทางด้านนาโนเทคโนโลยี ซึ่งเป็นการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการจัดการ การสร้าง การสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร รวมถึงการจัดเรียงโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำ ทำให้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนมีลักษณะพิเศษและมีราคาแพง นอกจากนี้การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนดังกล่าวยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับอุตสาหกรรมทำให้เกิดประโยชน์ในเชิงพาณิชย์อย่างไม่มีขีดจำกัดอีกด้วย

การสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการโซลเจล (Sol-gel method) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร โดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อควบคุมการเรียงตัวของโมเลกุล ทำให้สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการ นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่มีความเรียบง่ายและสามารถเตรียมสารได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งโครงสร้างของวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของสารตั้งต้น อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อตัวทำละลาย อุณหภูมิ ค่า pH และวิธีการทำให้แห้ง เป็นต้น จากปัจจัยดังกล่าวปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญคือวิธีการทำให้แห้ง ซึ่งวิธีการทำให้แห้งที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนนี้มีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลล (Supercritical drying) การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) และการทำให้แห้งแบบซับคริติคอลล (Subcritical drying)

จากการศึกษา พบว่าวิธีการทำให้แห้งที่แตกต่างกันจะมีผลต่อโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่ต่างกัน [1] ซึ่งการทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอลล วัสดุคาร์บอนที่ได้จะมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมาก เนื่องจากไม่เกิดผิวสัมผัสระหว่างแก๊สและของเหลว (Gas-liquid interface) ทำให้ไม่มีแรงคาпилลารี (Capillary force) เกิดขึ้น ซึ่งแรงนี้จะไปทำลายโครงสร้างของรูพรุน [2] อย่างไรก็ตาม การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่มีราคาสูง มีขั้นตอนการทำงานที่ยุ่งยากและซับซ้อน จากเหตุผลดังกล่าวกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดผิวสัมผัสระหว่างแก๊สและของเหลว โดยอาศัยหลักการของการระเหิด ซึ่งเป็นวิธีที่มีราคาถูกกว่า

วิธีแรก แต่ยังมีต้นทุนที่ค่อนข้างสูงในระดับหนึ่ง นอกจากนี้ยังใช้เวลานานในการทำให้แห้ง เนื่องจากต้องทำให้เกิดการระเหิดของตัวทำละลาย

กระบวนการทำให้แห้งแบบซับริติคอลเป็นวิธีการทำให้แห้งที่มีราคาถูก ง่าย สะดวกและรวดเร็ว เพราะเป็นการทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าจุดวิกฤต อย่างไรก็ตาม การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะเกิดผิวสัมผัสระหว่างแก๊สและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะทำลายโครงสร้างของรูพรุน ทำให้วัสดุคาร์บอนที่ได้มีความพรุน (Porosity) ต่ำหรือไม่มีรูพรุน (Non porous carbon)

จากการศึกษาดังกล่าว ทำให้ทราบว่าแรงคาปิลลารีมีผลต่อการพังทลายของ โครงสร้างของรูพรุน หากสามารถลดแรงคาปิลลารีได้จะสามารถลดการพังทลายของ โครงสร้างของรูพรุนได้ ซึ่งการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้งจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถลดแรงคาปิลลารี โดยตัวทำละลายที่มาแลกเปลี่ยนจะมีค่าแรงตึงผิว (Surface tension) ต่ำ ซึ่งจะขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีความสนใจในการศึกษาการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่มีผลต่อความพรุนของเมโซพอร์สคาร์บอน (Mesoporous carbon) ที่ทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่มีผลต่อความพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่ทำให้แห้งวิธีการอบแห้ง
2. ริเริ่มสร้างสรรค์งานวิจัยใหม่ๆ เพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์ในอนาคต
3. เรียนรู้การทำวิจัยเบื้องต้น เพื่อพัฒนาตนเองในการทำวิจัยในอนาคต
4. เพื่อวางแนวทางในการทำวิจัยในอนาคต

1.3 ขอบเขตของการทำโครงการ

1. สังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลจากกระบวนการ โซลเจลพอลิคอนเดนเซนชัน (Sol-gel Polycondensation) ของริซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์และตามด้วยการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง
2. ศึกษาปัจจัยและผลกระทบของตัวทำละลายที่มีผลต่อความพรุนของคาร์บอนซีโรเจลโดยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง ตัวทำละลายที่ใช้ในการศึกษา คือ น้ำเอทานอล (Ethanol) และอะซิโตน (Acetone)

1.4 ขั้นตอนของการทำโครงการงาน

1. ค้นคว้าทฤษฎีและศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. เตรียมรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Resorcinol-formaldehyde carbon gel) ที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง
3. ทดลอง โดยการเปลี่ยนชนิดตัวทำละลาย และอัตราส่วนของสารตั้งต้นเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองและหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล
4. วิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดลองและสรุปผลการทดลอง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

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

2.1.1 สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

สมบัติทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนจะมีผลต่อการถ่ายเทมวลสารและพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการนำไปใช้งานที่หลากหลาย สมบัติดังกล่าวประกอบด้วยขนาดอนุภาค 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) ความหนาแน่นอนุภาคจะได้จากการคำนวณของความหนาแน่นเชิงปริมาตรและความพรุนของเบด (ϵ_b) ดังสมการต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\varepsilon_b = \frac{V_{void}}{V_{total}} \quad (2.1)$$

หรือ
$$1 - \varepsilon_b = 1 - \frac{V_{void}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_{void}}{V_{total}} = \frac{V_p}{V_{total}} = \frac{1}{\frac{\rho_p}{\rho_b}} = \frac{\rho_b}{\rho_p}$$

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

ตารางที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มขนาดของรูพรุนตาม International 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 $400 \text{ F}/\text{g}$ แต่ในการใช้งานจริง คาร์บอนกัมมันต์สามารถเก็บประจุได้เพียง $40 \text{ F}/\text{g}$ ประมาณหนึ่งในสิบของทฤษฎีเท่านั้น ด้วยลักษณะทั่วไปของคาร์บอนกัมมันต์ที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์เป็นส่วนใหญ่ เมื่อนำไปใช้งานในการเก็บประจุจะถูกจำกัดด้วยขนาดของรูพรุนแบบไมโครพอร์ เนื่องจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถแพร่เข้าไปได้ถึงทั้งรูพรุนแบบไมโครพอร์ ด้วยเหตุนี้จึงมีการพัฒนา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดของรูพรุนให้มีขนาดมากกว่า 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)

กระบวนการ โซลเจลเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์และความพรุนสูง [4] เป็นวิธีที่สามารถหลีกเลี่ยงการสังเคราะห์วัสดุที่ต้องใช้ความดันและอุณหภูมิสูง โดยสามารถสังเคราะห์วัสดุที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิต่ำ ซึ่งกระบวนการโซลเจลมีประโยชน์ต่อการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนหลายประการ [6] เช่น

- สามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเฉพาะตัว เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่าง ๆ ที่ต้องการได้ง่าย
- สามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีเพื่อควบคุมการเรียงตัวของโมเลกุลของสารขนาดเล็ก
- สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการด้วยการปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้น
- สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม
- ฯลฯ

โดยกระบวนการโซลเจลประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ๆ คือ การเตรียมเจล (Preparation of gel) การทำให้เกิดเจล (Gelation) และการทำเจลให้แห้ง (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 (Tetra-methoxysilane) 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 ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เฟอรัล (Furfural) เป็นต้น

ข. การแบ่งชนิดของเจลตามชนิดของสารตัวทำละลาย [2]

- ไฮโดรเจล (Hydrogel) เป็นเจลที่ได้จากการผสมสารตั้งต้นกับน้ำ
- ไลโอเจล (Lyogel) เป็นเจลที่ได้จากการผสมสารตั้งต้นกับสารละลายอินทรีย์ (Organic solvent) เช่น อะซิโตน (Acetone) เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) นอมีลโพรพานอล (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 การทำให้แห้ง

การทำให้แห้งเป็นกระบวนการกำจัดน้ำที่มีอยู่มากในไฮโดรเจล ผลของการทำให้แห้งนั้น อาจทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัวลง (Collapse) ในการควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้สามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุน ปัจจัยที่มีผลต่อการทำให้แห้ง เช่น วิธีการทำให้แห้ง อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการไหลของอากาศบนผิวหน้า ขนาดของตะกอน เป็นต้น ซึ่งมีวิธีการทำให้แห้ง [1-2] ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคัล (Supercritical drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง (Freeze drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่า ไครโอเจล (Cryogel) และการทำให้แห้งแบบซับคริติคัล (Subcritical drying) เจลที่ได้หลังการทำให้แห้งเรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

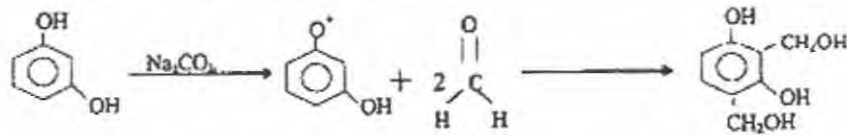
2.4 รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Resorcinol-formaldehyde carbon gel)

รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลหรืออาร์เอฟคาร์บอนเจล (RF carbon gel) เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน เตรียมได้จากรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจลหรืออาร์เอฟเจล (RF gel) อาร์เอฟเจลคือพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนสังเคราะห์จากปฏิกิริยาโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ ทำให้มีรูพรุนขนาดละเอียดในโครงสร้าง นอกจากนี้ยังเตรียมในภาวะที่ไม่รุนแรง โดยการเตรียมอาร์เอฟคาร์บอนเจลเริ่มจากการผสมสารละลายตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้อาร์เอฟไฮโดรเจล จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการทำให้แห้ง และตามด้วยการไพโรไลซิสจะกลายเป็นอนุภาคคาร์บอนในที่สุด ด้วยคุณสมบัติที่มีความพรุนมากและมีปริมาตรแบบเมโซพอร์ อาร์เอฟคาร์บอนเจลจึงเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับทั้งในเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวแบบสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography) ใช้เป็นอิเล็กโทรดตัวเก็บประจุแบบ 2 ชั้น [4, 9-10] ฉนวนกันความร้อน ขั้วแบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium battery) และตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยการเปลี่ยนภาวะการสังเคราะห์ โดยปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างของรูพรุนของอาร์เอฟคาร์บอน เช่น อัตราส่วนสารตั้งต้น [1, 11] ค่า pH [4, 8] วิธีการทำให้แห้ง [1, 12-13] อุณหภูมิของการไพโรไลซิส [4, 13-14] เป็นต้น ถ้าหากสามารถควบคุมปัจจัยเหล่านี้และออกแบบกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อโครงสร้างอย่างเหมาะสมก็จะสามารถป้องกันการถูกทำลายของโครงสร้างของรูพรุนได้ ซึ่งการสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนเจลมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

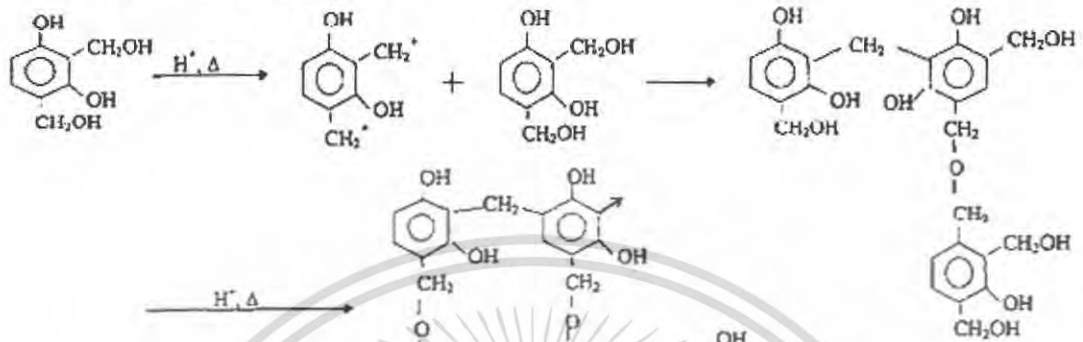
2.4.1 การเตรียมรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจลหรืออาร์เอฟเจล [2]

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) หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการคอนเดนเซชัน (Condensation reaction) โดยการรวมตัวกับมอนอเมอร์อื่น ด้วยพันธะเมทิลีนบริดจ์ (Methylene bridges, $-CH_2-$) และเมทิลีนอีเทอร์บริดจ์ (Methylene ether bridges, $-CH_2OCH_2-$) จากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหของพอลิเมอร์ (Polymer) และเติบโตเป็นคอลลอยด์ที่เรียกว่า โซล และจะฟอร์มตัวกลายเป็นเจล ซึ่งเจลที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นโซ่และวงแสดงดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจลแสดงดังตารางที่ 2.2

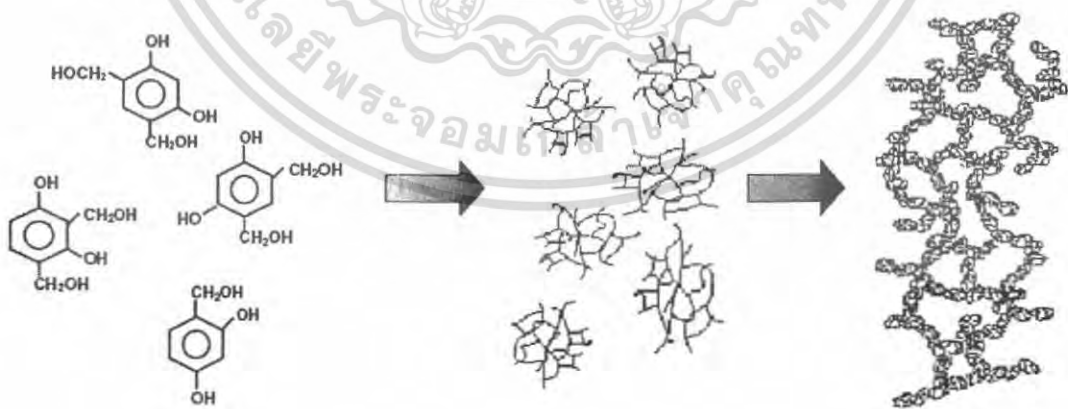
1. Addition Reaction.



2. Condensation Reaction



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของอาร์เอฟเจด [2]



รูปที่ 2.2 แสดงการเติบโตของรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์มอนอเมอร์ [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเจล [2]

ปัจจัย	ผลกระทบ
การลดความเข้มข้นสารตั้งต้น (เช่น ลดอัตราส่วน โมลของรีซอร์ซินอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ (R/F) ลดอัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อตัวทำละลาย (R/W) ลดอัตราส่วนโมล ของส่วนรีซอร์ซินอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C))	<ul style="list-style-type: none"> - ขนาดของอนุภาคและรูพรุนเล็กลง - เพิ่มพื้นที่ผิวของซีโรเจล - เพิ่ม ความจุทาง ไฟฟ้า (Electrochemical capacitance) - ปริมาตรของรูพรุนของซีโรเจลจะขึ้นกับค่า pH
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด	<ul style="list-style-type: none"> - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ (Low RF) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนจะกว้าง - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง (High RF) การกระจายตัวของขนาดรูพรุนจะแคบมาก
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส	<ul style="list-style-type: none"> - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ เจลที่ได้จะมีพื้นที่ผิวต่ำ อนุภาคมีขนาดใหญ่และมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ - เมื่อใช้ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงเจลที่ได้จะมีพื้นที่ผิวสูง อนุภาคมีขนาดเล็กและมีความแข็งแรงเชิงกลสูง
การเพิ่มค่า pH	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และความจุทางไฟฟ้าของคาร์บอนแอโรเจล - ไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวของคาร์บอนซีโรเจล - เพิ่มปริมาตรของรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่มีค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูง - ความจุทางไฟฟ้าของคาร์บอนซีโรเจลจะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา
เพิ่มอุณหภูมิ	<ul style="list-style-type: none"> - ทำให้การเกิดเจลเร็วขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญของการสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอน 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	67.74
อะซีโตน	751.6	21.14
เอทานอล	764.0	19.97

2.4.3 กระบวนการทำให้แห้ง (Drying Process)

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

2.4.3.1 การทำให้แห้งแบบซูเปอร์คริติคอล

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

2.4.3.2 การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เป็นวิธีการทำให้แห้ง โดยการทำให้ตัวทำละลายถึงจุดเยือกแข็ง แล้วลดความดันลงจนเกิดการระเหิดของตัวทำละลายออกไป ซึ่งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างของเหลวและแก๊ส แต่จะเกิดปัญหากับโครงสร้าง หากตัวทำละลายที่ใช้ มีการขยายตัวสูงเมื่อเป็นของแข็งจะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการพังทลายได้ จึงต้องทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนที่จะทำให้แห้งแบบแช่แข็ง ซึ่งสารที่มักใช้ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น เทอร์เชียรีบิวทานอล [1, 15] ซึ่งเกิดการขยายตัวที่ต่ำกว่าน้ำ

2.4.3.3 การทำให้แห้งแบบซับริติคอล

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

จากการปรับปรุงโครงสร้างของอาร์เอฟคาร์บอนเจล พบว่า การทำให้แห้งแบบซับริติคอลจะได้เอโรเจลที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีปริมาตรรูพรุนมาก เนื่องจากไม่เกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลว ทำให้ไม่มีแรงคาปิลลารีเกิดขึ้นซึ่งแรงนี้จะทำให้โครงสร้างของรูพรุนเกิดการยุบตัว การทำให้แห้งแบบซับริติคอลจึงเป็นวิธีการที่สามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุนได้ แต่เนื่องด้วยเป็นวิธีที่มีราคาสูง เพราะต้องใช้ภาชนะทนแรงดันสูง (High pressure vessel) และปั๊มแรงดันสูง (High pressure pump) นอกจากนี้ยังใช้เวลานานในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย จากเหตุผลดังกล่าว การทำให้แห้งแบบแช่แข็งจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลวได้เช่นเดียวกัน และมีราคาถูกกว่าวิธีแรก แต่อย่างไรก็ตามยังมีราคาต้นทุนที่ค่อนข้างสูง เพราะต้องใช้เครื่องทำความเย็นและปั๊มสุญญากาศต่ำมาก (High vacuum pump) อีกทั้งยังต้องใช้เวลานานในการทำให้แห้ง

การทำให้แห้งแบบซับริติคอล จะได้วัสดุคาร์บอนที่มีความพรุนต่ำ เมื่อเทียบกับการทำให้แห้งแบบซับริติคอลและการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เนื่องจากเกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้างของรูพรุน อันเนื่องมาจากแรงตึงผิวของตัวทำละลาย ซึ่งแรงตึงผิวนี้อาจทำให้เกิดแรงคาปิลลารีในรูพรุนที่มีขนาดเล็กและทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุนเสียหาย แต่เนื่องจากเป็นวิธีที่มีราคาถูกง่าย และสะดวก จึงเป็นที่สนใจในการศึกษาและปรับปรุงวิธีการให้มีประสิทธิภาพเทียบเท่าวิธีการทำให้แห้งแบบซับริติคอลและการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง

2.4.4 การไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายสารอินทรีย์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงในที่อับอากาศ เป็นกระบวนการทางเคมีที่ผันกลับไม่ได้ การไพโรไลซิสของสารชีวมวลโดยทั่วไปเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้ คือ การหลุดออกของน้ำภายในโครงสร้างที่จับอยู่ด้วยพันธะเคมี และการสลายสารประกอบอินทรีย์ต่างๆที่ตกค้าง ซึ่งขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาดรูพรุน การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกล และเสถียรภาพเชิงความร้อน เจลที่ผ่านการทำไพโรไลซิสจะเรียกว่าคาร์บอนเจล (Carbon gel) โดยส่วนใหญ่การทำไพโรไลซิสนั้นจะใช้เตาปฏิกรณ์ โดยขั้นตอนแรกจะให้เกิดเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน หรือ ฮีเลียม ผ่านเข้าไปในเตาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง เพื่อทำการไล่อากาศออกจากเตาปฏิกรณ์ หลังจากนั้นจะเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 600-2100 °C [2] ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการไพโรไลซิสนั้นจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของคาร์บอนเจล แสดงดังตารางที่ 2.4

การไพโรไลซิสวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเป็นปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สมบูรณ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ของถ่านคาร์บอน ซึ่งการไพโรไลซิสในที่อับอากาศที่ได้คาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก เรียกว่า คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) โดยปัจจัยที่มีผลต่อการไพโรไลซิสมีดังนี้

ก. อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการไพโรไลซิส โดยจะทำให้ส่วนประกอบของคาร์บอน และปริมาณสารระเหยเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งอุณหภูมิการไพโรไลซิสนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 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

ข. ขนาดของวัสดุ

ขนาดของวัสดุจะมีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส คือ วัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากและการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเกิดได้เร็ว และในกรณีที่วัสดุมีขนาดใหญ่ การให้ความร้อนจะช้าทำให้อุณหภูมิเฉลี่ยต่ำกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็ก การกระจายของอุณหภูมิจะไม่สม่ำเสมอทำให้อัตราการสลายของสารอินทรีย์ไม่คงที่

ตารางที่ 2.4 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิไฟโรไลซิสต่อความพรุนของคาร์บอนเจด [2]

ปัจจัย	ผลกระทบที่เกิดขึ้น
การเพิ่มอุณหภูมิของการทำไฟโรไลซิส	<ul style="list-style-type: none"> -ลดองค์ประกอบของคาร์บอนที่เป็นออกซิเจน -พื้นที่ผิวหน้าของคาร์บอนแอโรเจลและซีโรเจลลดลง -ปริมาตรของคาร์บอนแอโรเจลและซีโรเจลลดลง -ทำให้เกิดการกระจายตัวของมาโครพอร์มากขึ้น -ทำให้เกิดการกระจายตัวไมโครพอร์ มากขึ้นเมื่อเป็นคาร์บอนที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนของสารตั้งต้น/ตัวเร่งปฏิกิริยา (R/C) มีค่าน้อย
การเพิ่มเวลาการกระตุ้น	<ul style="list-style-type: none"> - ขนาดของรูพรุน ปริมาตร และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น - เพิ่มความจุไฟฟ้า (electrochemical capacitance)

ส่วนการทำไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะส่งผลให้ปริมาณของมาโครพอร์ลดลง ซึ่งเกิดจากการหดตัวของโครงสร้างส่งผลให้เกิดการเพิ่มจำนวนของไมโครพอร์และเมโซพอร์ขึ้น ทำให้พื้นที่หน้าผิวมีค่าเพิ่มขึ้น การทำไฟโรไลซิสของซีโรเจลจะทำให้เกิดการหดตัวเพิ่มขึ้น 20 % โดยมวล และมวลสารลดลง 50 % โดยมวล

2.4.5 การกระตุ้น (Activation) [2]

การสังเคราะห์อาร์เอฟแอโรเจลและอาร์เอฟซีโรเจลสามารถกระตุ้น (Activation) ได้หลังจากการไฟโรไลซิส ด้วยแก๊ส เช่น อากาศ ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น การกระตุ้นของอาร์เอฟเจลนั้นเป็นการประยุกต์จากการกระตุ้นของคาร์บอนกัมมันต์ เช่น การกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ (Thermal Activation) โดยการไหลผ่านของอากาศด้วยแก๊สดังกล่าวที่อุณหภูมิ 750-1000 °C หรืออุณหภูมิที่ใช้ในการไฟโรไลซิส เป็นเวลา 1-7 ชั่วโมง หลังจากนั้นผ่านไนโตรเจนบริสุทธิ์เข้าไปในสารตัวอย่างเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเข้าไปแทนที่คาร์บอนไดออกไซด์ และลดอุณหภูมิลงให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง การเพิ่มเวลาในการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการเพิ่มปริมาตรของรูพรุน เพิ่มช่วงของไมโครพอร์ และเมโซพอร์ เช่น อาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล ที่กระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จะมีพื้นที่ผิว 2600 m²/g และเมื่อกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุแบบสองชั้นมีปริมาณมาก โดยสรุปแล้วผลกระทบและคุณสมบัติของอาร์เอฟคาร์บอนกับการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นแสดงดังตารางที่ 2.4

2.5 การอบแห้ง

การอบแห้งเป็นกระบวนการกำจัดน้ำซึ่งมีอยู่มากในไฮโดรเจล ผลของการทำให้แห้งจะทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้าง และจากการควบคุมขั้นตอนนี้จะทำให้ได้ขนาดรูพรุนตามความต้องการ โดยอาศัยการควบคุมปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการทำให้แห้ง เช่น อุณหภูมิ ความชื้นสัมพัทธ์ อัตราการไหลของอากาศบนผิวหน้า และขนาดของตะกอนของโซล เป็นต้น การทำให้แห้งด้วยวิธีนี้เป็นวิธีทางความร้อน โดยการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการระเหยน้ำออกสู่ตัวกลางซึ่งส่วนใหญ่เป็นอากาศร้อนและแห้ง โดยอากาศดังกล่าวนอกจากจะเป็นแหล่งความร้อนเพื่อการระเหยแล้วยังทำหน้าที่พาความชื้นจากการระเหยออกจากห้องอบอีกด้วย

2.5.1 กลไกการอบแห้ง

กลไกการอบแห้งสามารถแบ่งเป็นช่วงใหญ่ๆ ได้ 2 ช่วงดังนี้

1. ช่วงที่มีอัตราการระเหยคงที่ (Constant Rate Period)

การอบแห้งในช่วงนี้เป็นช่วงที่มีอัตราการระเหยต่อพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นกับเวลา ซึ่งการระเหยของน้ำจะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของของแข็ง เมื่อน้ำที่ผิวของของแข็งระเหยไป น้ำในรูพรุนจะเคลื่อนตัวมาแทนที่กระบวนการนี้เป็นไปอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งที่ผิวของแข็งเริ่มแห้ง ซึ่งปริมาตรของเจลที่ลดลงในช่วงนี้จะเท่ากับปริมาตรของของเหลวที่ระเหยออกไป

2. ช่วงที่มีอัตราการระเหยลดลง (Falling Rate Period)

การอบแห้งในช่วงนี้เป็นช่วงที่ปริมาณน้ำที่ผิววัสดุแห้งลง เมื่อน้ำระเหยมาที่ผิวหน้าวัสดุไม่ทัน อัตราการระเหยต่อหน่วยพื้นที่และเวลาก็จะลดลง ในช่วงนี้อุณหภูมิที่ผิวอาจค่อยๆ เพิ่มขึ้น และอัตราการระเหยอาจจะแปรผันตรงกับค่าความชื้นที่เหลืออยู่ หรือถูกควบคุมด้วยแรงคาปิลลารี อันเนื่องมาจากความต่างศักย์ของความดันในรูพรุนซึ่งต่อเนื่องกันแบบหลอดเล็กๆ ซึ่งแรงดันนี้จะขึ้นกับขนาดของรูพรุนและแรงดึงผิวของของเหลว [6] ดังสมการต่อไปนี้

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

โดยที่

a = คาร์รัศมีของท่อ

γ_{LV} = แรงจำเพาะที่เกิดที่ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและไอหรือค่าแรงดึงผิวของของเหลว

θ = มุมสัมผัส

จากสมการเครื่องหมายลบในสมการหมายถึงของเหลวตกอยู่ภายใต้แรงดึง และพบว่าแรงคาปิลลารีจะลดลงเมื่อรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น และเมื่อมีค่าแรงดึงผิวของของเหลวลดลง จากรูปที่

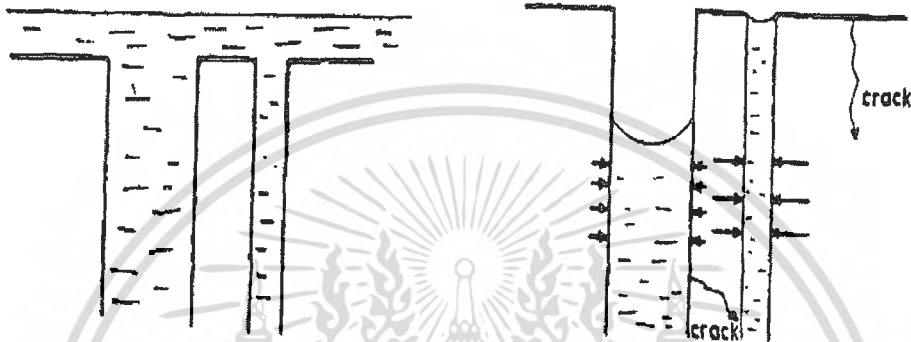
2.3 (b) แสดงแรงดันในเฟสของเหลวที่กระทำต่อรูพรุนขนาดเล็ก (P_{c2}) ซึ่งจะมีค่ามากกว่าแรงที่กระทำ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติโทษใดๆ ไปยังหน่วยงานการค
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อรูปพรรณขนาดใหญ่ (P_{C1}) ทำให้เกิดการไม่สมดุลระหว่างความดันในเฟสของเหลวกับแรงดึงที่กระทำต่อเนื้อวัสดุ และเมื่อแรงดึงกล่าวที่เกิดขึ้นมีค่ามากกว่าค่าความแข็งแรงของวัสดุจะทำให้ผนังระหว่างรูปพรรณแตกจนทำให้โครงสร้างของรูปพรรณเกิดการยุบตัว

a) Constant rate period

b) Falling rate period

$$P_{C1} < P_{C2}$$



รูปที่ 2.3 กลไกการอบแห้ง [6]

2.6 การวิเคราะห์คุณสมบัติของเมโซพอร์สคาร์บอน

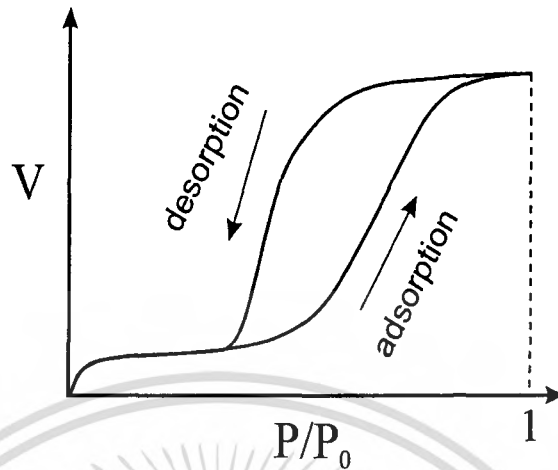
การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นสิ่งสำคัญในการอธิบายคุณสมบัติของเมโซพอร์สคาร์บอน และจากการวิเคราะห์คุณสมบัติดังกล่าวจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์เมโซพอร์สคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพเหมาะสมตามความต้องการ

2.6.1 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว

การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุน ทำได้โดยการศึกษาค่าการดูดซับแก๊สในโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน คริปตอน ซีนอน เป็นต้น โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว ดังตารางที่ 2.5 ซึ่งขึ้นกับชนิดของตัวดูดซับ โดยปกติจะใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่จุดสมดุล ณ ภาวะมาตรฐาน (จุดเดือด -195.8°C) ดังรูปที่ 2.4 ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดัน โดยจะหาจำนวน โมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ จากการเพิ่มความดันของแก๊สไนโตรเจน (P) จนมีความดันเท่ากับความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (P_0) ตามอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ ทำให้เกิดการดูดซับ จากนั้นจะค่อยๆ ลดความดันของแก๊สไนโตรเจนทำให้เกิดการคายซับขึ้น จะได้ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของแก๊ส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจน โดยจะแสดงว่าเมื่ออุณหภูมิคงที่ปริมาณของสารดูดซับมีผลอย่างไรต่อความดันที่ภาวะสมดุล



รูปที่ 2.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุที่มีรูพรุน [3] แกนตั้งคือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ แกนนอน คือ ความดันสัมพัทธ์ของแก๊สไนโตรเจน เส้นล่างเป็นไอโซเทอร์มของการดูดซับ เส้นบนเป็นไอโซเทอร์มจากการคายซับ

ตารางที่ 2.5 พื้นที่ในการดูดซับต่อ 1 โมเลกุลของแก๊สต่าง ๆ [5]

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

วัสดุที่มีความพรุนที่มีขนาดรูพรุน 5-50 นาโนเมตรนั้นจะให้กราฟการดูดซับและการคายซับของอาร์กอนและไนโตรเจนที่ 195 °C และของนอล์มัลเพนเทนที่ 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

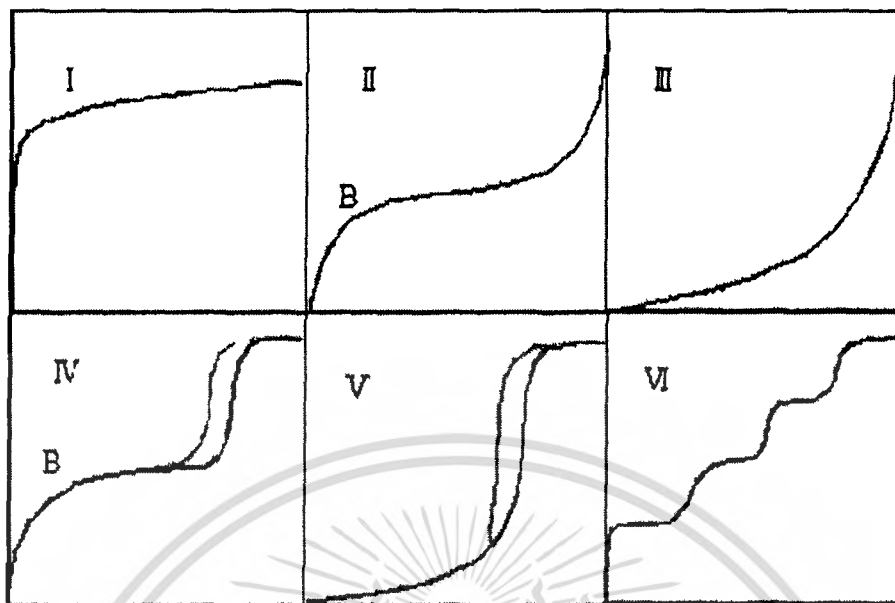
2. ชนิดที่ 2 (Type II) บางครั้งจะเรียกว่าไอโซเทอร์มรูปตัวเอส (S-Shaped isotherm) เป็นรูปแบบการดูดซับเชิงกายภาพ ของของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Non-porous solid) หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่หรือมาโครพอร์ส ซึ่งการดูดซับเกิดย้อนกลับได้

3. ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกเงา และไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข้า ไอโซเทอร์มแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย จะเกิดกับการดูดซับที่อ่อน เกิดเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับของสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากที่ผิวหน้าถูกคลุมหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันเองมีค่าสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ได้แก่ การดูดซับของไอน้ำบนแกรไฟต์

4. ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ส การดูดซับในช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำจะเหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อค่า 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



รูปที่ 2.5 ไอโซเทอร์มของการดูดซับตามการแบ่งของ IUPAC เส้นล่างแสดงไอโซเทอร์มของการดูดซับ เส้นบนแสดงไอโซเทอร์มของการคายซับ [3]

จากไอโซเทอมแบบที่ 1 การดูดซับสามารถอธิบายได้โดยสมการของแลงเมียร์

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP_A}{1 + bP_A} \tag{2.4}$$

เมื่อ V = ปริมาตรสารดูดซับ (cm^3)

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

b = อุณหภูมิ (function of temperature) (K)

P_A = ความดันของแก๊ส A ที่มาดูดซับบนผิวหน้า (mmHg)

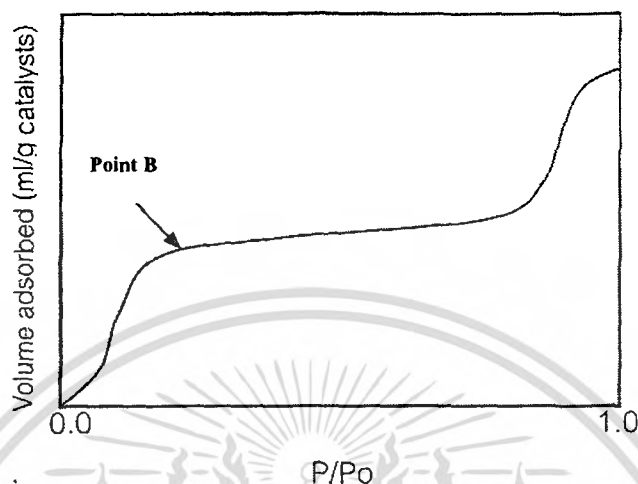
แม้ว่าสมการนี้จะไม่เป็นไปตามทฤษฎีของแลงเมียร์ แต่ก็มีสมการอย่างง่ายในรูปแบบเดียวกันที่เหมาะสมสำหรับไอโซเทอร์มของการดูดซับชนิดที่ 1 คือ

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \tag{2.5}$$

ทำการเขียนกราฟระหว่าง P/V กับ P จะได้กราฟเส้นตรง และความชันจะเท่ากับค่า V_m สำหรับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 และชนิดที่ 4 ความสามารถในการดูดซับแบบ โมเลกุลชั้นเดียวอาจ ถูก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบุได้ในแต่ละแบบโดยใช้จุดของค่าปริมาตร เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่าง V กับ P กราฟไอโซเทอร์มจะโค้งมาก หรืออาจใช้สมการของบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method, BET) วิธีการ ในสมัยก่อนจะใช้วิธีที่เรียกว่า “point B” เป็นวิธีการเดียวที่มีความน่าเชื่อถือ เมื่อกราฟไอโซเทอร์มมีลักษณะชัดเจน



รูปที่ 2.6 การหา point B ของกราฟไอโซเทอร์มที่มีความโค้งมาก [5]

จากรูปเมื่อจุด B เป็นจุดที่ชัดเจนปริมาตรที่อ่านได้จะเป็นปริมาตรของการดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียว (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 = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุน (cm^3)

V_m = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวรูพรุนแบบโมเลกุลชั้นเดียว (Mono molecule Layer) ปกคลุมทั่วผิวรูพรุน (cm^3)

P = ความดันที่ภาวะใดๆ (mmHg)

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

c = ค่าจำเพาะสำหรับการดูดซับของแก๊สแต่ละชนิด

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 $(P/V)(P_o - P)$ กับ P/P_o จะได้กราฟ

เส้นตรง และความชันและจุดตัดจะทำให้รู้ค่า V_m

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาตรจำเพาะในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีหน่วยเป็นลูกบาศก์เมตรต่อกรัมที่ภาวะมาตรฐาน และจำนวนโมลของสารดูดซับในการดูดซับแบบชั้นเดียวมีค่าเท่ากับ $V_m/0.0224$ คูณด้วยเลขอโวกาโดร (Avogadro number = 6.023×10^{23}) จะทำให้รู้จำนวน โมเลกุลที่เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว 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]

$$r_p = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln p_0 / p} + t \quad (2.7)$$

เมื่อ

t = ความหนาของชั้นของสารดูดซับ

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์แอโรเจล หรืออาร์เอฟคาร์บอน [2, 19] เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความพรุนมาก มีพื้นที่ผิวทั้งหมดหรือพื้นที่ผิวแบบบีอิตี ตั้งแต่ $500 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า $0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้สามารถเปลี่ยนแปลงด้วยการเปลี่ยนภาวะการสังเคราะห์ คาร์บอนแอโรเจลสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ ที่มีสารละลายเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อได้เจลแล้วจึงทำให้แห้งด้วยการทำให้แห้งแบบซูบเปอร์คริติคอล หลังจากนั้นเผาในที่อวกาศหรืออากาศเฉื่อยจะได้อาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล

Nathalie Job และคณะ [1] ศึกษาโครงสร้างของอาร์เอฟคาร์บอน โดยศึกษากระบวนการที่เหมาะสมกับการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน พบว่าโครงสร้างของรูพรุนจะขึ้นกับวิธีการทำให้แห้ง ซึ่งวิธีการทำให้แห้งที่มีผลต่อโครงสร้าง ได้แก่ การทำให้แห้งแบบซูบเปอร์คริติคอล การทำให้แห้งแบบแช่แข็ง และการอบแห้ง การทำให้แห้งแบบซูบเปอร์คริติคอล 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 เนื่องจากเฟสแก๊สและของเหลวระหว่างการทำให้แห้งอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ทำให้เกิดการหดตัวของโครงสร้าง ซึ่งการหดตัวของโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจลจะขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค (module) และจะลดลงเมื่ออัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อโซเดียมคาร์บอเนต (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] สังเคราะห์อาร์เอฟโครีโอเจลด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบแช่แข็งที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเทอร์เซอริบิวทานอลก่อนการทำให้แห้ง พบว่าอาร์เอฟโครีโอเจลที่ได้มีปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า $58 \text{ cm}^3/\text{g}$ และหลังจากการไพโรไลซิสจะได้คาร์บอนโครีโอเจลที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า $800 \text{ m}^2/\text{g}$ และปริมาตรเมโซพอร์มากกว่า $55 \text{ cm}^3/\text{g}$ และเมื่อเปรียบเทียบกับกรทำให้แห้งด้วยกระบวนการทำให้แห้งแบบซูบเปอร์คริติคอล พบว่าทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรเมโซพอร์

ของคาร์บอนไครโอเจลจะน้อยกว่าคาร์บอนแอโรเจล และเมื่อเปรียบเทียบกับทำให้แห้งด้วยการพาอากาศร้อน (Hot-air drying) และการทำให้แห้งด้วยสูญญากาศ (Vacuum drying) พบว่าการหดตัวของโครงสร้างของเจลระหว่างการทำให้แห้งด้วยวิธีดังกล่าวจะมากกว่าการทำให้แห้งแบบแช่แข็ง เนื่องจากการทำให้แห้งแบบซับริติคอลลิมเฟสระหว่างแก๊สและของเหลว ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะทำลายโครงสร้างของรูพรุน ทำให้คาร์บอนซีโรเจลที่ได้มีความพรุนไม่มาก หรือไม่มี ความพรุน

Leonard และคณะ [17] เตรียมออร์แกนิกซีโรเจลที่ปราศจากการหดตัวของโครงสร้าง โดยการทำให้แห้งการด้วยวิธีการพาของอากาศ (Convective air drying) ซึ่งสามารถเตรียมซีโรเจลที่มีอัตราส่วน โมลของตัวทำละลายต่อสารตั้งต้นทั้งหมดกับตัวเร่งปฏิกิริยา (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] สังเคราะห์ออร์โอฟคาร์บอนซีโรเจล จากกระบวนการโซลเจลตามด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชัน โดยศึกษาผลของค่า pH ของสารละลายตั้งต้นที่มีผลต่อโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล และควบคุมค่า pH โดยการเติมกรดไนตริกเจือจาง (Dilute HNO_3) พบว่าค่า pH ที่เหมาะสมกับการเตรียมสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 5.4-7.6 nm ซึ่งคาร์บอนซีโรเจลจะไม่มีทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน [4,8] เมื่อค่า pH ของสารละลายตั้งต้นสูงกว่า 7.0 อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสามารถเพิ่มได้โดยลดค่า pH ซึ่งจะให้อัตราของปฏิกิริยาคอนเดนเซชันเพิ่มขึ้น 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 ส่วนรูพรุนแบบเมโซพอร์การเพิ่มอุณหภูมิดังกล่าวจะมีผลต่อปริมาตรและพื้นที่ผิวเพียงเล็กน้อย

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

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. เครื่องแก้วที่จำเป็น

3.1.2 สารเคมี

1. รีซอร์ซินอล 99% โดยโมล (99% Resorcinol)
2. ฟอรัลดีไฮด์ 37% โดยโมล (37% Formaldehyde)
3. โซเดียมคาร์บอเนต 99.7% โดยโมล (99.7% Sodium carbonate)
4. น้ำกลั่น (Distilled water)
5. เอทานอล (Ethanol)
6. อะซิโตน (Acetone)
7. น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized water)

3.2 วิธีทำการทดลอง

3.2.1. การสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนซีโรเจด

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชัน ซึ่งใช้สารละลายผสมของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ โดยมีโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง ซึ่งจากการศึกษาโครงสร้างวัสดุที่มีความพรุนพบว่าโครงสร้างของวัสดุจะขึ้นกับอัตราส่วนของสารตั้งต้น ดังต่อไปนี้ [3]

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

ในการทดลองนี้ได้กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ R/F และ R/W ให้คงที่เท่ากับ 0.5 และ 0.25 (Stoichiometric ratio) ตามลำดับ โดยเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมล R/C เท่ากับ 200 และ 500 ดังนั้นจะมีตัวอย่างสารละลายรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ที่แตกต่างกัน 2 ตัวอย่าง โดยมีรายละเอียดดังนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วนของสารตั้งต้น

ชุด	R/C (โมล/โมล)	C/W (โมล/โมล)	R (โมล)	F (โมล)	W (โมล)	C (โมล)
ตัวอย่าง 1	200	0.00125	0.2270457	0.4540914	0.9081827	0.0011352
ตัวอย่าง 2	500	0.0005	0.2270457	0.4540914	0.9081827	0.0004541

การสังเคราะห์อาร์เอฟคาร์บอนซีโรเจดโดยวิธีการโซลเจล มีรายละเอียดขั้นตอนการทำดังนี้

1. เริ่มจากการผสมรีซอร์ซินอล 99% กับโซเดียมคาร์บอเนต 99.7% ในน้ำกลั่น (Distilled water) และเติมฟอร์มัลดีไฮด์ (Aldrich, 37% โดยมวลในน้ำ) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนของสารตั้งต้น แสดงดังตารางที่ 3.1 ซึ่งจะได้สารละลาย ตัวอย่าง 1 (R/C = 200) และ ตัวอย่าง 2 (R/C = 500)
2. เทสารละลาย ตัวอย่าง 1 และ ตัวอย่าง 2 ใส่ในขวดแก้วภายในขวดแก้วบรรจุหลอดแก้วที่เป็นแม่พิมพ์ทรงกระบอก จนล้นหลอดแก้วที่บรรจุไว้ เสร็จแล้วปิดฝาให้สนิท
3. นำสารละลายในข้อ 2 ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน และหลังจากที่เจลแข็งตัวนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 1 วัน และที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 2 วัน ตามลำดับ เมื่อครบกำหนดจะได้ไฮโดรเจล ซึ่งจะเรียกว่า เจล 1 ซึ่งก็คือ เจลที่ได้จากตัวอย่าง 1 และ เจล 2 ซึ่งก็คือ เจลที่ได้จากตัวอย่าง 2

4. นำเจล 1 และ เจล 2 ออกจากแม่พิมพ์ทรงกระบอก และทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยสารละลายเอทานอล โดยในการเติมเอทานอลลงในขวดแก้วควรเติมให้ท่วมแท่งเจลเพื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ป้องกันไม่ให้เจลแห้ง ทำการปิดฝาให้สนิทและนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. เมื่อครบกำหนดเวลา 24 ชั่วโมง รินตัวทำละลายเอทานอลเดิมทิ้งไป ทำการเติมตัวทำละลายเอทานอลใหม่ลงไปแทน ซึ่งจะทำการเปลี่ยนตัวทำละลายเอทานอล 1 ครั้งต่อ 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 50 °C

6. จากนั้นนำเจลที่ผ่านขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเรียบร้อยแล้ว นำไปทำให้แห้งโดยการอบแห้ง โดยอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 3 วัน เมื่อครบกำหนดจะได้อาร์เอฟ ซีโรเจล

7. นำอาร์เอฟซีโรเจลทั้งหมดไปทำการไพโรไลซิส โดยเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C ซึ่งจะได้อาร์เอฟคาร์บอนซีโรเจล

8. ทำการทดลองซ้ำ โดยการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายในขั้นตอนที่ 4 โดยใช้อะซิโตน (Acetone) เป็นตัวทำละลาย

3.2.2 การศึกษาคุณลักษณะของอาร์เอฟคาร์บอนเจล

ในการหาขนาดของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสามารถวิเคราะห์โดยใช้ไอโซเทอร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน โดยใช้เครื่องดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Micromeritics ASAP 2020 Surface area and porosity analyzer) โดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการบีอีที (BET) หาปริมาตรรูพรุนแบบเมโซพอร์ (V_{mes}) และหาการกระจายตัวของรูพรุนจากไอโซเทอร์มการคายซับ แล้วคำนวณด้วยสมการของบีเจเอช (Barret-Joyner-Halenda) และหาปริมาตรรูพรุนแบบไมโครพอร์ (V_{mic}) ด้วยวิธีทีพล็อต (t-plot method)

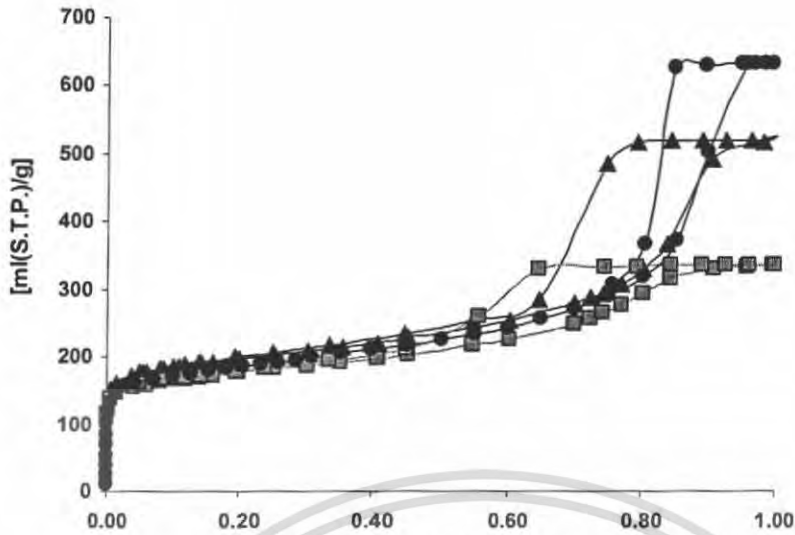
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปราย

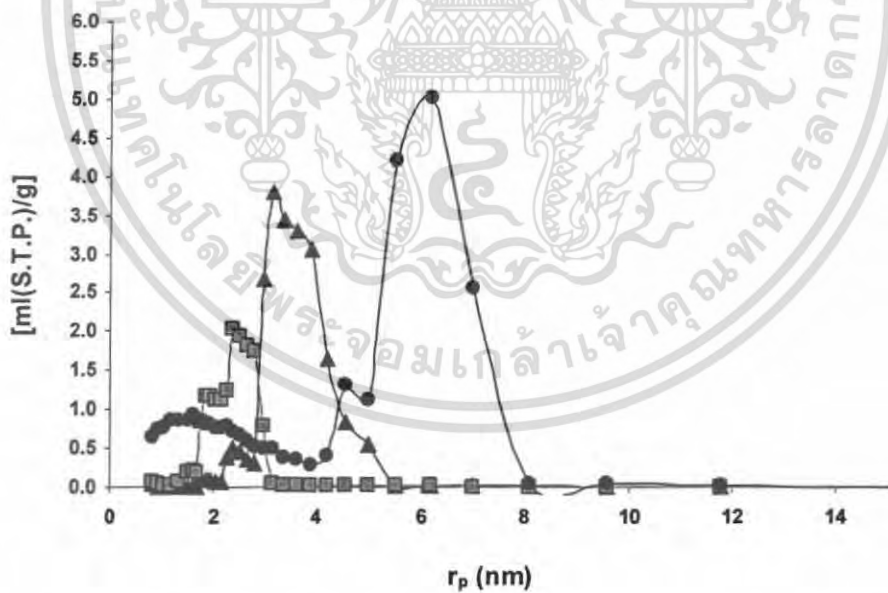
การทดลองนี้ได้สังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจลจากรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจลจากการศึกษาการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง พบว่าเกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุน เนื่องจากคาร์บอนที่ได้จากการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้จะมีความอ่อนไหวต่อปัจจัยแวดล้อมมาก เช่น ความชื้นในอากาศ อุณหภูมิที่ใช้ อัตราการทำให้แห้ง และการออกแบบการทำให้แห้ง เป็นต้น ถ้าหากสามารถควบคุมและออกแบบการทำให้แห้งที่มีผลต่อโครงสร้างอย่างเหมาะสมก็จะสามารถป้องกันการหดตัวของโครงสร้างของรูพรุน ซึ่งการทดลองนี้ได้ทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง และศึกษาผลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย ที่มีผลต่อโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล ซึ่งในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายนั้น ได้เลือกสารตัวทำละลายที่มีค่าแรงดึงผิวที่ต่ำกว่าน้ำ ได้แก่ อะซิโตน และ เอทานอล ซึ่งมีค่าแรงดึงผิวแสดงดังตารางที่ 2.3 และวิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนซีโรเจลด้วยเครื่องดูดซับแก๊สไนโตรเจน โดยศึกษาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุนจากไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของไนโตรเจน

4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนซีโรเจลจากไอโซเทอร์มการดูดซับและคายซับของไนโตรเจน โดยนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ของแก๊สไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.1, 4.3 และ 4.5 และพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของการคายซับของแก๊สไนโตรเจนกับรัศมีของรูพรุนแสดงในรูปที่ 4.2, 4.4 และ 4.6 และสามารถแสดงคุณลักษณะของซีโรเจลได้ดังตาราง 4.1 โดยสัญลักษณ์ของคาร์บอนซีโรเจลที่มีอัตราส่วนของสารตั้งต้น และตัวทำละลายที่นำมาแลกเปลี่ยน ดังนี้ คาร์บอนซีโรเจลแทนด้วย CX ตามด้วยสัญลักษณ์ของตัวทำละลายที่นำมาแลกเปลี่ยน คือ W = น้ำ E = เอทานอล และ A = อะซิโตน สุกท้ายเขียนตามด้วยอัตราส่วนของสารตั้งต้น (R/C) เท่ากับ 200 และ 500 โดยเขียนตามลำดับ เช่น CX-E-200 คือ คาร์บอนซีโรเจลที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยเอทานอลที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 200 ตามลำดับ เป็นต้น

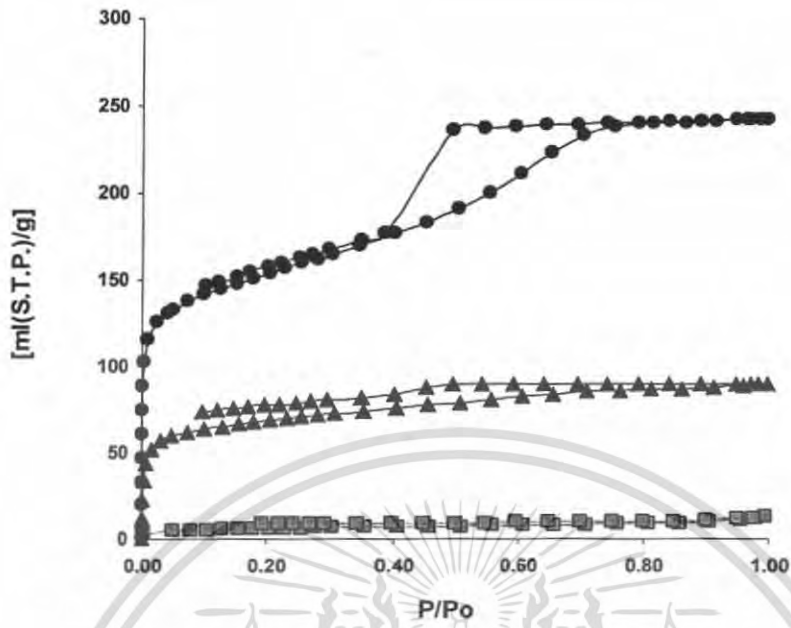


รูปที่ 4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจดที่อุณหภูมิ -195°C โดยมีอัตราส่วน R/C = 500 เส้นล่าง คือ การดูดซับ และเส้นบน คือ การคายซับของ โมเลกุลที่ผิวหน้า โดยที่ ● คือ CX-A-500 ▲ คือ CX-E-500 และ ■ คือ CX-W-500

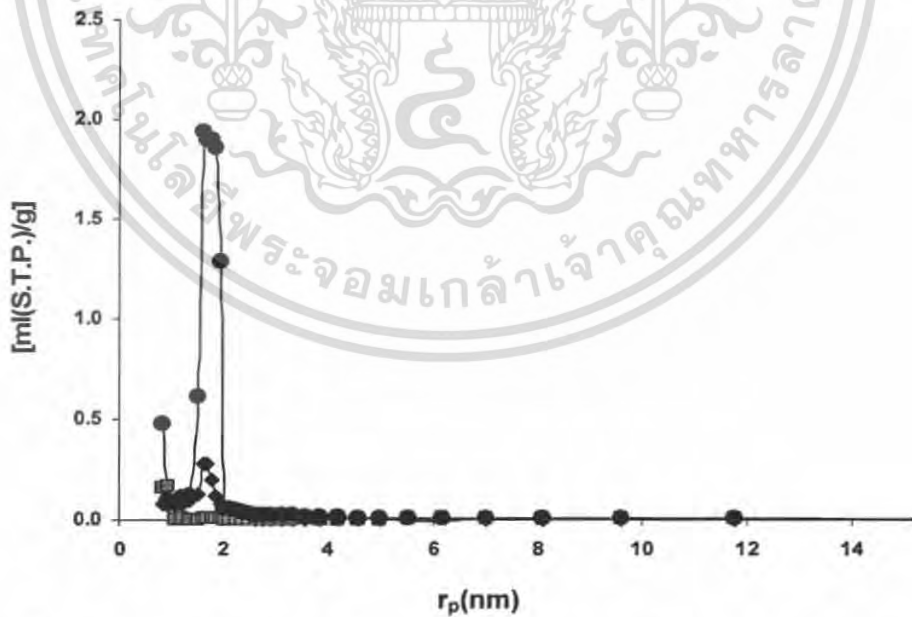


รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจด โดยมีอัตราส่วน R/C = 500 โดยที่ ● คือ CX-A-500 ▲ คือ CX-E-500 และ ■ คือ CX-W-500

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

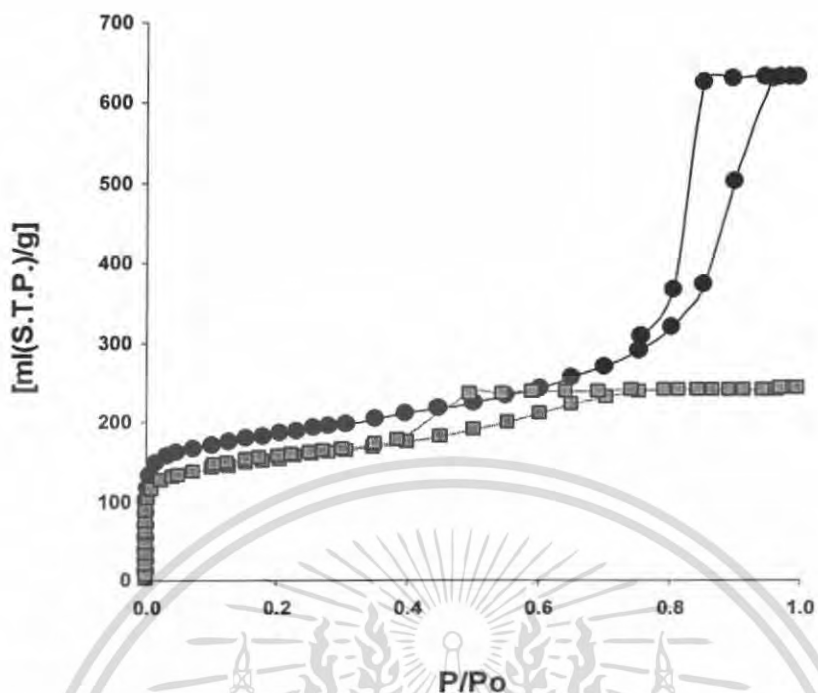


รูปที่ 4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจลที่อุณหภูมิ $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยมีอัตราส่วน R/C = 200 เส้นต่าง คือ การดูดซับและเส้นบน คือ การคายซับของโมเลกุลที่ผิวหน้า โดยที่ ● คือ CX-A-200 ▲ คือ CX-E-200 และ ■ คือ CX-W-200

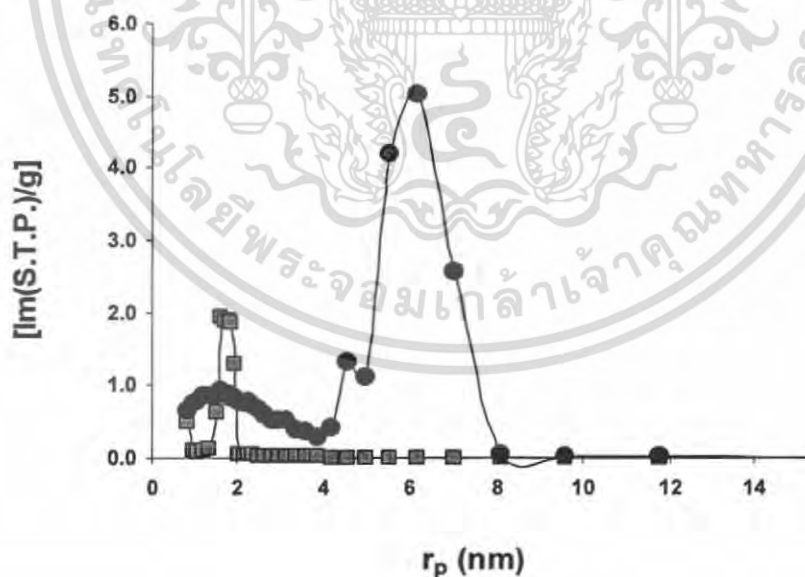


รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน R/C = 200 โดยที่ ● คือ CX-A-200 ▲ คือ CX-E-200 และ ■ คือ CX-W-200

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับและการคายซับของแก๊สไนโตรเจนบนคาร์บอนซีโรเจลที่อุณหภูมิ -195°C โดยมีอัตราส่วน R/C 500 และ 200 เส้นล่าง คือ การดูดซับ และเส้นบน คือ การคายของ โมเลกุลที่ผิวหน้า โดยที่ ● คือ CX-A-500 และ ■ คือ CX-A-200



รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจล โดยมีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 500 และ 200 โดยที่ ● คือ CX-A-500 และ ■ คือ CX-A-200

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงคุณลักษณะของคาร์บอนซีโรเจล

สารตั้งต้น	ปริมาตรเมโซพอร์ (cm^3/g)	ปริมาตรไมโครพอร์ (cm^3/g)	พื้นที่ผิวบีอีที (m^2/g)	r_{peak} (nm)
CX-W-500	0.37	0.22	660	2.38
CX-A-500	1.13	0.22	680	6.19
CX-E-500	0.65	0.25	740	3.16
CX-W-200	0.01	0.01	20	0.96
CX-A-200	0.23	0.18	560	1.78
CX-E-200	0.04	0.09	250	1.63

หมายเหตุ r_{peak} คือ สัดส่วนของรัศมีรูพรุนที่มีปริมาตรสูงสุด

จากรูปที่ 4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนของคาร์บอนซีโรเจลที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 500 พบว่าไอโซเทอร์มทุกเส้นเป็นไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 (Type IV) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีรูพรุนแบบเมโซพอร์ เนื่องจากที่ค่า P/P_0 มาก จะเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบคาปิลลารี ทำให้ค่าการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และทำให้เกิดฮิสเทอรีซิสลูป ซึ่งเกิดจากเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายซับไม่ทับกัน เพราะการคายซับเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงคาปิลลารี และจากไอโซเทอร์มการดูดซับแสดงให้เห็นอีกว่าปริมาตรรูพรุนของ CX-A-500 มีปริมาตรมากที่สุด รองลงมา คือ CX-E-500 และ CX-W-500 ตามลำดับ และจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่า CX-A-500 มีปริมาตรเมโซพอร์เท่ากับ $1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งมีค่ามากที่สุด

จากรูปที่ 4.2 กราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุน แสดงให้เห็นว่า CX-A-500, CX-E-500 และ CX-W-500 มีค่า r_{peak} เท่ากับ 6.19, 3.16 และ 2.38 nm ตามลำดับ และ CX-A-500 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.08-9.6 nm ส่วน CX-E-500 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.78-5.53 nm และ CX-W-500 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.51-3.16 nm จะเห็นได้ว่า CX-A-500 มีค่า r_{peak} มากที่สุดและมีช่วงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนกว้าง จึงเป็นเหตุผลทำให้ CX-A-500 มีปริมาตรมาก เนื่องจากการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซิโตนก่อนการทำให้แห้ง สามารถลดการถูกทำลายของโครงสร้างของรูพรุนจากแรงคาปิลลารีที่เกิดขึ้นและสามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุนได้

จากรูปที่ 4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนของคาร์บอนซีโรเจลที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 200 พบว่าไอโซเทอร์มของ CX-A-200 เป็นไอโซเทอร์มเส้นเดียวที่เป็นไอโซเทอร์มชนิดที่ 4 ซึ่งแสดงว่ามีปริมาตรเมโซพอร์เกิดขึ้น ส่วนไอโซเทอร์มของ CX-E-200 แสดงให้เห็นว่ามีปริมาตรไมโครพอร์มากและมีปริมาตรเมโซพอร์น้อยมาก และไอโซเทอร์มของ CX-W-200 แสดงให้เห็นว่ามี

ปริมาณน้อยมากหรือความพรุนต่ำ และเมื่อเปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนของ CX-A-200, CX-E-200 และ CX-W-200 พบว่าปริมาตรรูพรุนของ CX-A-200 มีปริมาตรรูพรุนมากที่สุด จากรูปที่ 4.4 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 200 พบว่า CX-A-200 มีปริมาณเมโซพอร์มากกว่า CX-E-200 และ CX-W-200 ซึ่งมีปริมาณน้อยมาก และค่า r_{pck} ของ CX-A-200, CX-E-200 และ CX-W-200 เท่ากับ 1.78, 1.70 และ 1.63 nm ตามลำดับ และ CX-A-200 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.08-2.38 nm ส่วน CX-E-200 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.08-1.96 nm และ CX-W-200 มีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1.21-1.96 nm จะเห็นได้ว่าค่า r_{pck} ของ CX-A-200 มีค่ามากที่สุดและมีรัศมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในช่วงกว้างเป็นเหตุผลทำให้มีปริมาณเมโซพอร์มากเช่นเดียวกับ CX-A-500 แสดงว่าแรงคาปิลลารีที่กระทำต่อโครงสร้างของรูพรุนระหว่างการทำให้แห้งของ CX-W-200 และ CX-E-200 มีค่ามากกว่า CX-A-200 จึงทำให้มีปริมาตรรูพรุนไม่มาก เนื่องจากการแลกเปลี่ยนตัวละลายด้วยอะซิโตนก่อนการทำให้แห้งจะช่วยลดแรงคาปิลลารีที่เกิดขึ้น ทำให้สามารถลดการหดตัวของโครงสร้างของรูพรุนได้

เมื่อเปรียบเทียบคาร์บอนซีโรเจลที่มีการแลกเปลี่ยนด้วยอะซิโตนที่มีอัตราส่วน 200 และ 500 ดังแสดงรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าปริมาตรของรูพรุนของ CX-A-500 มากกว่า CX-A-200 เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นมีผลต่อโครงสร้างของรูพรุน โดยเจลที่ได้จากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 500 จะมีขนาดอนุภาคของเจลที่มีขนาดใหญ่ เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของเจลที่ได้จากการเตรียมสารละลายตั้งต้นที่มีอัตราส่วน R/C เท่ากับ 200 และจากการที่มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันนี้ จะทำให้มีขนาดรัศมีของรูพรุนต่างกัน โดยขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีรัศมีของรูพรุนมาก ซึ่งในการเกิดแรงคาปิลลารีภายในโครงสร้างของรูพรุนนั้น แรงนี้จะแปรผกผันกับรัศมีของรูพรุน จึงทำให้แรงที่กระทำต่อโครงสร้างของรูพรุนของ CX-A-200 มากกว่าแรงที่กระทำต่อโครงสร้างของรูพรุนของ CX-A-500 จึงทำให้เกิดการแตกของผนังของรูพรุนและเกิดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุนมากกว่า ดังนั้นปริมาตรของรูพรุนของ CX-A-500 จึงมากกว่า CX-A-200 และจากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า CX-A-500 มีปริมาณเมโซพอร์มากเช่นเดียวกัน และ CX-E-200 มีปริมาตรไมโครพอร์มาก เป็นเหตุผลทำให้มีพื้นที่ผิววិธีที่มากด้วย

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล โดยมีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการทำให้แห้ง สามารถปรับปรุงโครงสร้างคาร์บอนซีโรเจลได้ โดยให้ปริมาณเมโซพอร์มาก จากการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซิโตน เนื่องจากการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการอบแห้งสามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุนได้ เนื่องจากในระหว่างขั้นตอนการให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้ง จะเกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี ซึ่งแรงนี้จะขึ้นกับค่าแรงตึงผิวของตัวทำละลายและขนาดรัศมีของรูพรุน ซึ่งค่าแรงตึงผิวจะขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย และขนาดรัศมีของรูพรุนนี้จะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นหากมีค่าแรงตึงผิวต่ำและมีความเข้มข้นของสารละลายสูง ($R/C = 500$) จะสามารถลดแรงคาปิลลารีที่

กระทำต่อโครงสร้างของรูปพรุน ดังนั้นการแลกเปลี่ยนด้วยตัวทำละลายที่มีค่าแรงตึงผิวต่ำจึงเป็นวิธีที่สามารถลดการหดตัวของโครงสร้างได้ และสามารถรักษาโครงสร้างของรูปพรุนแบบเมโซพอร์ได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

เมโซพอร์สคาร์บอนเจล สามารถเตรียมได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอนของรีซอร์ซินอลฟอร์มัลดีไฮด์เจล ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันของรีซอร์ซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นด่างอ่อน และตามด้วยการอบแห้ง จะได้อาร์เอฟซีโรเจล ซึ่งขั้นตอนการทำให้แห้งด้วยวิธีนี้ จะเกิดเฟสระหว่างแก๊สและของเหลวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ ทำให้เกิดแรงคาปิลลารี หากมีแรงคาปิลลารีเกิดขึ้น แรงนี้จะทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุน ทำให้ได้คาร์บอนที่มีความพรุนต่ำ

จากการทดลองได้ศึกษาผลของการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายที่มีผลต่อโครงสร้างของคาร์บอนซีโรเจล โดยเลือกตัวทำละลายที่มีค่าแรงดึงผิวที่ต่ำ ได้แก่ อะซิโตน และเอทานอล และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะโครงสร้างของรูพรุน พบว่าคาร์บอนซีโรเจลที่มีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซิโตนก่อนการทำให้แห้งด้วยวิธีการอบแห้งที่มีอัตราส่วนโมลของรีซอร์ซินอลต่อโซเดียมคาร์บอเนต (R/C) เท่ากับ 500 จะให้ปริมาตรเมโซพอร์มากที่สุดเท่ากับ $1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ เนื่องจากการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยอะซิโตนสามารถลดแรงคาปิลลารีที่กระทำต่อโครงสร้างของรูพรุน จึงสามารถลดการยุบตัวของโครงสร้างของรูพรุนและสามารถรักษาโครงสร้างของรูพรุนแบบเมโซพอร์ได้

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-Formaldehyde 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.** 2nded. 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 วิทยาคูณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. “**การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์**” ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- [6] L. Larry, Hench and K. W. Jon, “**The Sol-Gel Process.**” Chem. Rev., Vol 90, pp.33-35 1990.
- [7] C. J. Brinker and G.W. Scherer, **Sol-Gel Science.** Academic Press. San Diego, CA, 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.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก-1 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-E-500

ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.001	127.85	0.771	308.72
0.006	151.08	0.803	329.90
0.014	161.34	0.840	366.46
0.039	172.89	0.907	489.74
0.055	177.06	0.981	517.12
0.060	178.30	1.002	524.43
0.081	182.12	1.004	524.4
0.101	185.35	0.965	520.3
0.110	186.74	0.926	520.0
0.121	188.37	0.890	519.5
0.141	190.60	0.844	518.4
0.162	193.02	0.794	516.7
0.200	197.64	0.748	486.5
0.252	203.42	0.647	286.3
0.303	209.25	0.547	253.2
0.354	215.05	0.447	234.3
0.407	221.57	0.336	218.0
0.451	228.97	0.249	206.5
0.549	243.87	0.195	199.7
0.603	253.78	0.143	193.0
0.702	278.74	0.121	190.0
0.725	287.11	0.087	184.8
0.743	294.27	0.051	178.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก-2 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-W-500

ความดันสัมพัทธ์ของ แก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.001	117.06	0.772	277.32
0.006	137.01	0.802	293.51
0.015	145.45	0.844	314.83
0.041	154.67	0.911	330.92
0.056	158.05	0.960	333.61
0.060	158.94	0.997	335.98
0.081	162.36	0.999	336.0
0.101	165.20	0.962	337.2
0.110	166.44	0.926	336.8
0.121	167.89	0.891	336.1
0.141	170.32	0.844	335.3
0.162	172.73	0.794	334.5
0.201	176.89	0.744	333.5
0.252	182.20	0.649	331.4
0.303	187.44	0.558	260.7
0.353	192.75	0.447	212.4
0.407	198.52	0.335	194.5
0.451	203.64	0.238	183.5
0.549	216.41	0.196	178.7
0.605	225.81	0.143	172.7
0.701	248.91	0.121	170.1
0.726	257.33	0.086	165.5
0.743	264.28	0.051	159.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก-3 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-A-500

ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.001	11.56	0.309	199.18
0.001	25.19	0.351	204.66
0.001	39.32	0.400	211.28
0.001	53.99	0.449	218.20
0.001	69.22	0.501	226.20
0.001	85.06	0.551	234.52
0.001	101.37	0.601	244.09
0.002	117.99	0.652	255.94
0.005	133.88	0.701	270.22
0.013	147.60	0.752	289.92
0.031	157.00	0.802	319.93
0.045	161.48	0.852	373.10
0.072	167.08	0.900	501.23
0.101	171.85	0.959	631.05
0.129	175.85	0.984	632.11
0.155	179.46	0.998	632.71
0.181	182.82	0.971	632.4
0.207	186.12	0.949	631.6
0.232	189.34	0.898	629.8
0.257	192.60	0.852	626.2
0.283	195.93	0.806	367.9
		0.757	307.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก-4 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-E-200

ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.001	-0.04	0.910	88.07
0.001	11.89	0.960	88.99
0.001	23.01	0.982	89.77
0.002	33.68	0.998	90.49
0.005	43.71	0.861	87.30
0.015	51.94	0.971	90.3
0.031	57.30	0.947	90.1
0.046	59.73	0.892	90.0
0.074	62.13	0.841	89.9
0.102	64.04	0.791	90.3
0.129	65.49	0.742	90.3
0.156	66.70	0.693	90.2
0.181	67.84	0.641	90.2
0.206	69.01	0.591	90.2
0.233	69.92	0.541	90.1
0.257	70.89	0.492	89.9
0.283	71.85	0.450	88.4
0.309	72.77	0.400	84.5
0.355	74.24	0.350	82.5
0.405	75.85	0.299	80.7
0.454	77.56	0.272	79.9
0.505	79.22	0.247	79.2
0.555	80.96	0.222	78.4
0.605	82.75	0.196	77.7
0.656	84.30	0.172	76.9
0.708	85.53	0.147	76.2
0.762	86.12	0.122	75.3
0.810	86.70	0.097	74.4

ตารางที่ ก-5 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-W-200

ความดันสัมพัทธ์ของ แก๊สไนโตรเจน (P/P ₀)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊ส ไนโตรเจน (P/P ₀)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.003	3.45	0.955	10.93
0.049	4.86	0.980	11.70
0.079	5.21	0.995	12.64
0.105	5.48	0.906	10.02
0.130	5.62	0.976	12.0
0.155	5.78	0.950	11.6
0.181	5.93	0.901	10.8
0.206	6.09	0.850	10.3
0.231	6.24	0.799	10.0
0.256	6.38	0.748	9.8
0.281	6.54	0.698	9.7
0.306	6.67	0.648	9.6
0.356	6.87	0.597	9.5
0.406	7.06	0.547	9.5
0.457	7.26	0.497	9.4
0.507	7.48	0.447	9.3
0.557	7.69	0.397	9.1
0.607	7.91	0.346	9.0
0.657	8.18	0.296	9.0
0.707	8.42	0.271	8.9
0.757	8.71	0.246	8.8
0.807	9.01	0.221	8.8
0.857	9.44	0.196	8.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก-6 ผลการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าชั้นเดียวของ CX-A-200

ความดันสัมพัทธ์ของ แก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]	ความดันสัมพัทธ์ ของแก๊สไนโตรเจน (P/Po)	ปริมาตรของแก๊ส ไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ [ml(S.T.P.)/g]
0.000	1.27	0.815	239.74
0.000	7.03	0.866	240.34
0.000	19.95	0.916	240.93
0.001	33.17	0.965	241.68
0.001	46.64	0.986	242.12
0.001	60.50	0.998	242.49
0.001	74.52	0.703	232.64
0.001	88.75	0.753	238.19
0.002	102.86	0.970	242.2
0.008	115.89	0.946	241.9
0.022	125.76	0.892	241.3
0.040	131.25	0.842	240.8
0.049	133.46	0.791	240.4
0.073	137.62	0.742	239.9
0.100	141.58	0.692	239.4
0.127	145.03	0.643	238.7
0.154	148.17	0.592	238.0
0.180	151.10	0.543	237.2
0.205	153.95	0.494	236.2
0.231	156.74	0.388	177.5
0.256	159.54	0.350	172.9
0.282	162.30	0.301	167.6
0.308	165.09	0.275	164.8
0.349	169.87	0.254	162.7
0.402	176.52	0.224	159.8
0.451	183.18	0.203	157.6
0.501	191.11	0.174	154.6
0.551	200.47	0.153	152.5
0.601	210.84	0.124	149.3