

การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์คาร์บอนเจลโดยใช้กรดไนตริกและพลาสมา



นายอุกฤษ กิจศิริเจริญชัย

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

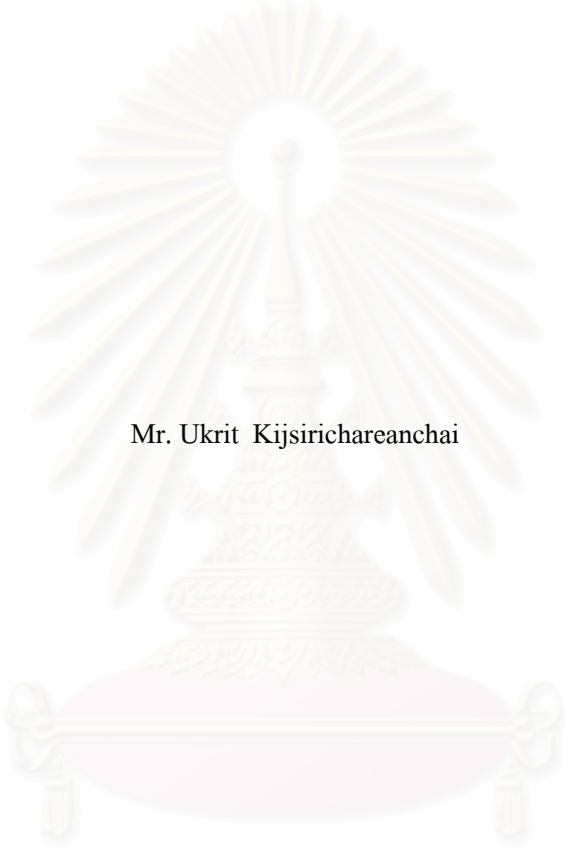
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SURFACE MODIFICATION OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE CARBON GEL BY
NITRIC ACID AND PLASMA



Mr. Ukrit Kijsirichareanchai

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

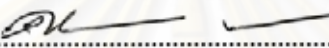
Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลโดยใช้
 กรดไนตริกและพลาสติก
โดย นายอุกฤษ กิจศิริเจริญชัย
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์.ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ศาสตราจารย์.ดร.วิวัฒน์ ตันตะพาณิชกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. ดิเรก ลาวัณย์ศิริ)

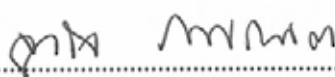
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล)


.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตันตะพาณิชกุล)

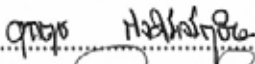
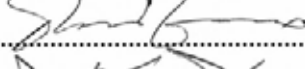
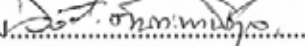

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินทร์)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ บั้นประณต)

อุกฤษ กิจติเจริญชัย: การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลโดยใช้กรดไนตริกและพลาสมา(SURFACE MODIFICATION OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE CARBON GEL BY NITRIC ACID AND PLASMA) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล , 46 หน้า

รีโซซินอลฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการ sol – gel ซึ่งมีรีโซซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์เป็นสารตั้งต้น โดยการใช้คลื่นเหนือเสียง ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมีของพื้นผิวของคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ (Mesopore) และคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ (3 Dimensional Interconnected Macroporous Monolith;3D-IMM) โดยใช้สารละลายกรดไนตริก(โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพ) และวิธีพลาสมา(โดยทำการแปรค่ากำลังของเครื่องไมโครเวฟพลาสมาและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพ) หลังจากการปรับสภาพแล้วจะทำการตรึง แพลเลเดียม (Palladium) บนพื้นผิวของคาร์บอน ซึ่งโครงสร้างคาร์บอนแบบมีรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมต่อกัน 3 มิติ นั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้รองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี เนื่องจากคุณสมบัติที่ของไหลสามารถทะลุผ่านได้ทั้งโครงสร้าง จึงสามารถนำมาใช้ในระบบที่มีการไหลของของไหลอย่างต่อเนื่องและค่าอัตราการไหลสูง โดยเกิดความดันสูญเสียน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เม็ดอนุภาคขนาดไมโครเมตร (Micro-particle) บรรจุลงในคอลัมน์ (Packed Column) ซึ่งสามารถใช้ภายใต้สภาวะการไหลของของไหลที่มีค่ามาก โดยเกิดความดันสูญเสียน้อย เมื่อเทียบกับคอลัมน์ที่บรรจุเม็ดอนุภาคไว้ภายในซึ่งใช้กันในปัจจุบัน

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4770544321: MAJOR DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: POROUS CARBON / SUPPORTED CATALYSTS / SURFACE FUNCTIONAL
GROUPS / MICRO-WAVE PLASMA

UKRIT KIJSIRICHAREANCHAI: SURFACE MODIFICATION OF RESORCINOL-
FORMALDEHYDE CARBON GEL BY NITRIC ACID AND PLASMA. THESIS

ADVISOR: ASST. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, THESIS CO-

ADVISOR: PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D., 46 pp.

Carbon gels are usually obtained by pyrolyzing resorcinol-formaldehyde (RF) gels, which are synthesized via sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde in a slightly basic aqueous solution followed by drying. In this thesis, had been studied and improved the chemical properties of the carbon surface containing mesoporous morphology and 3-Dimensional Interconnected Macroporous Monolith (3D-IMM). We studied the effect of proper temperature and time for the improvement of Resorcinol-Formaldehyde carbon gel surface area by solution method (Varing the nitric acid temperature and the improvement time) and plasma method (Varing the power of the microwave-plasma and the improvement time). After the improvement, the Palladium would be fixed on the carbon surface. Then, we assessed the results by measuring the amount of the functional groups on the surface of the nano-porous carbon. And also, the physical properties of the nano-porous carbon such as Pore size, Pore size distribution and BET surface area had been studied after the improvement of the chemical properties and the study of the size and distribution of the nano-Pd particles on carbon gel surface. The potential advantage of the 3D-IMM is its capability of packing material which allows continuous flow and in the high capacity with minimum pressure loss, compared with the micro-particle packed column used currently.

Department.....Chemical Engineering..... Student's signature..... *Ukrit Kijsirichareanchai*
Field's of study...Chemical Engineering..... Advisor's signature..... *Tawatchai Charinpanitkul*
Academic year2006..... Co-advisor's signature..... *Wiwut Tanthapanichakoon*

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ผู้ทำวิจัยขอขอบพระคุณ

อาจารย์ ฉัฐพร โทณานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์อย่างไม่เป็นทางการ และรองศาสตราจารย์ ดร.รัชชัย ชรินพานิชกุลอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา แนะนำและชี้แนะความรู้ความเข้าใจต่าง ๆ มากมายตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาวิจัย ตลอดจนแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์ ประธานกรรมการ รองศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธิ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จุงใจ บั้นประณต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับความช่วยเหลือให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขเพิ่มเติมส่วนที่บกพร่องของงานวิจัยนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญ โชติ เผ่าสวัสดิ์ชัยรยอง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับคำแนะนำและ สำหรับความช่วยเหลือเรื่องเครื่องกำเนิดพลาสมา ชนิดโพรงเรโซแนนซ์ด้วยคลื่นไมโครเวฟวิเคราะห์สารที่ใช้ในงานวิจัย

คุณอดิศักดิ์ ไสยสุข สำหรับการช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาแนะนำความรู้ความเข้าใจต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาวิจัย

คุณวรรณคารา อินทรปัญญา สำหรับการช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย

คุณชนิษฐา หงส์เลิศสกุล ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับคำแนะนำและ สำหรับความช่วยเหลือเรื่องเครื่องกำเนิดพลาสมาชนิดโพรงเรโซแนนซ์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ

สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณครอบครัว ที่ช่วยส่งเสริม และสนับสนุนในการศึกษา มาตลอดจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา ถ้ามีสิ่งผิดพลาดประการใด ผู้ทำวิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูป.....	ญ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 แนวทางในการทดลอง.....	3
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ความรู้เบื้องต้น.....	5
2.1 รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล.....	5
2.2 การปรับสภาพผิวทางเคมี.....	7
2.3 ลักษณะทั่วไปของพลาสมา.....	10
2.4 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุน.....	11
บทที่ 3 การทดลองและการตรวจวิเคราะห์.....	14
3.1 วัสดุดิบและเครื่องมือที่ใช้.....	14
3.2 รายละเอียดและวิธีการทดลอง.....	15
บทที่ 4 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล.....	22
4.1 การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก.....	22

	หน้า
4.2 การนำเอรีโซชินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลมารองรับตัวเร่งปฏิกิริยา แพลเลเดียม.....	32
4.3 การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซชินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วย พลาสติก.....	34
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	41
5.1 สรุป.....	41
รายการอ้างอิง.....	43
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	46

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	สภาวะในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจด เพื่อใช้ในการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกและพลาสติก.....	15
4.1	ค่าลักษณะสมบัติรพูนของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรพูนแบบมีโซและแบบรพูนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	27
4.2	ปริมาณของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจด ที่มีโครงสร้างรพูนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสติก ที่สภาวะต่างๆ.....	38
4.3	ปริมาณของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจด แบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสติก ที่สภาวะต่างๆ.....	38

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ขนาดของรูพรุนของสสารชนิดต่าง ๆ.....	6
2.2	ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันของเรโซซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์.....	6
2.3	หมู่ออกซิเจนที่เกิดบนพื้นผิวของคาร์บอนหลังการปรับสภาพ.....	8
2.4	แสดงขั้นตอนการดูดซับของวัสดุที่มีรูพรุน.....	9
2.5	ลักษณะต่างๆของไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ ตามหลักของ IUPAC โดยที่เส้นทึบแสดงการดูดซับ และเส้นประแสดงการคายซับ.....	13
3.1	ขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์.....	16
3.2	การใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์.....	17
3.3	อุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจลให้กลายเป็นคาร์บอนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน.....	18
3.4	วิธีการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยสารละลายกรดไนตริก.....	19
3.5	วิธีการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยพลาสมา.....	20
4.1	แผนผังศึกษาผลของการใช้กรดไนตริกในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล.....	23
4.2	ผลของ FTIR ที่ทำการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ	24
4.3	ผลของ FTIR ที่เวลาการการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส.....	25
4.4	ผลของ FTIR ที่เวลาการการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส.....	26

รูปที่	หน้า	
4.5	ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ รีโซซิน นอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับ สภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	28
4.6	ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ รีโซซิน นอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบรูพรุนแมคโครระหว่าง อนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วย กรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน	29
4.7	ภาพถ่าย SEM ของ รีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุน แบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	30
4.8	ภาพถ่าย SEM ของ รีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมค โครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการ ปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	31
4.9	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ทำการตรึงบนพื้นผิวของรีโซซินอล- พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่สภาวะ ต่างๆ.....	33
4.10	ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่สภาวะต่างๆ.....	34
4.11	ปริมาณออกซิเจน บนพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มี ช่องว่างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่ สภาวะต่างๆ.....	36
4.12	ปริมาณออกซิเจน บนพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล แบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาค คาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วย ออกซิเจนพลาสมา ที่สภาวะต่างๆ.....	37
4.13	ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยพลาสมาที่สภาวะต่างๆ.....	39
4.14	ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกและพลาสมาที่สภาวะต่างๆ.....	40

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

Vol. at STP	ปริมาณการดูดซับ-คายซับในโตรเจนที่สภาวะ STP [cm^3/g]
P/P_0	ค่าความดันสัมพัทธ์ของการดูดซับคายซับ [-]
V_{Macro}	ปริมาตรรูพรุนแบบแมคโคร [cm^3/g]
V_{Meso}	ปริมาตรรูพรุนแบบมีโซ [cm^3/g]
V_{Micro}	ปริมาตรรูพรุนแบบไมโคร [cm^3/g]
S_{BET}	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบีอีที [cm^2/g]
r_p	ค่ารัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ [nm]
R_p	ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ [nm]
$P_{\text{Ultrasonic}}$	ค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียง [W]
C/W	ค่าสัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำ [-]
R/C	ค่าสัดส่วนเชิงโมลของรีโซซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง [-]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ

ในช่วงปลายทศวรรษที่ 1980 Pekala และคณะ [R.W. Pekala, 1989,1992,1994] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์คาร์บอนจากกรีโซซินอล-ฟอร์มัลไฮด์เจล หรือเรียกว่าคาร์บอนเจล (Carbon gel) โดยพบว่าคาร์บอนเจล มีขนาดของรูพรุนในระดับมีโซพอร์ (Mesoporous, 2-50 nm) และพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเป็นผลให้วัสดุดังกล่าวมีความน่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และในงานวิจัยเกี่ยวกับคาร์บอนเจล ในระหว่างปี 1990 จนถึงปัจจุบันพบว่าสามารถปรับลักษณะสมบัติรูพรุน เช่น ขนาดของรูพรุน, การกระจายขนาดของรูพรุน, พื้นที่ผิว BET และการกระจายขนาดของอนุภาค (Particle size distribution) ด้วยการปรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา, ความเป็นกรด-เบส และกระบวนการปรับปรุงลักษณะสมบัติรูพรุนทางกายภาพ (การกระจายขนาด, รูปร่าง และพื้นที่ผิวของรูพรุน) และปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมี

ในปี 2004 Tonanon และคณะ [N. Tonanon et.al., 2004] ได้ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในการสังเคราะห์ คาร์บอนเจล พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างสูงสามารถรักษาสมบัติรูพรุนแบบมีโซไว้ได้ และใช้เวลาในการสังเคราะห์เร็วขึ้น โดยใช้คลื่นเสียงความถี่สูงมาช่วยสังเคราะห์คาร์บอนเจลโดยจะทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง โซเดียมคาร์บอเนตกับน้ำ หรือค่า C/W และสัดส่วนเชิงโมลของกรีโซซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง โซเดียมคาร์บอเนตหรือค่า R/C ที่สภาวะเริ่มแรกเพื่อปรับปรุง/รักษาโครงสร้างของรูพรุนเอาไว้และจากการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในการสังเคราะห์คาร์บอนเจล นอกจากนี้ Tonanon และคณะ [N. Tonanon et.al., 2003,2004] พบอีกว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำและการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เหมาะสมจะทำให้ได้ คาร์บอนที่มีสัดส่วนของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ (3 Dimentional Interconnected Macroporous Monolith;3D-IMM) ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับวิธีอื่นที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบนี้พบว่าการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงช่วยในการสังเคราะห์นั้นทำได้ง่ายและรวดเร็วกว่าการเตรียมคาร์บอนแบบวิธีเดิม โดยความน่าสนใจของวัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรอยู่บนพื้นฐานแบบ 3D-IMM คือ สามารถใช้ในระบบที่มีการไหลของของไหลอย่างต่อเนื่องและค่าอัตราการไหลสูง โดยเกิดความดันสูญเสียน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เม็ดอนุภาคขนาดไมโครเมตร (Micro-particle) บรรจุลงในคอลัมน์ (Packed Column) ซึ่ง สามารถใช้ภายใต้สภาวะการไหลของ

ของไหลที่มีค่ามากโดยเกิดความดันสูญเสียน้อย เมื่อเทียบกับคอลัมน์บรรจุเม็ดอนุภาคไว้ภายในที่ ใ้ใช้กันในปัจจุบัน [S. Eeltink et.al., 2006]

จากความน่าสนใจของของวัสดุที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรอยู่บนสัณฐานแบบ 3D-IMM นั้นเอง จึงทำให้มีการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเอาโครงสร้างของคาร์บอน นั้นมารองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียม (Pd) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลเลเดียม นั้นนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) เช่นปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการกำจัดสารเจือปน 4-Carboxylbenzaldehyde (4-CBA) ในปฏิกิริยาการผลิต Terephthalic acid ,ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Styrene จาก Benzene และ Ethylene , ปฏิกิริยา Oxidized ของ Propionic acid และ Benzene เพื่อสังเคราะห์ Cinnamic acid และนอกจากนี้ยังใช้สังเคราะห์ Benzoic acid ,Biaryls และ Phenol [C. Kembal, 1976] อีกด้วย โดยทั่วไปแล้วมักนิยมตรึงแพลเลเดียมกับคาร์บอนซึ่งมีหน้าที่เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Support) กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากคาร์บอนมีพื้นที่ผิวค่อนข้างมาก และปริมาตรรูพรุนสูง รวมถึงเป็นวัสดุที่เสถียรต่อสารเคมีโดยเฉพาะอย่างยิ่งในสภาวะที่มีความเป็นกรดและเบสสูง แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดบางประการเนื่องจากวัสดุคาร์บอนมี Reactivity ต่ำจึงยากต่อการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวต่ำ (Low dispersion) เนื่องจากโลหะมีการรวมตัวกัน (Agglomeration) ซึ่งเป็นเหตุให้พื้นที่กัมมันต์ (Active Site) ลดน้อยลง

ดังนั้นเพื่อให้วัสดุคาร์บอนเจมมีลักษณะสมบัติทางเคมีของพื้นที่ผิวที่เหมาะสมในการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd) จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการวิจัยปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมีของพื้นที่ผิวคาร์บอนเพื่อให้เหมาะสมต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม (Pd) [N. Krishnankutty, 1995.] โดยวิธีการปรับสภาพเพื่อให้เกิดหมู่ออกซิเจนที่ผิวของคาร์บอนนั้นจะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน แต่จะใช้วิธีการทำปฏิกิริยากับ oxidizing gases เช่น โอโซน(O₃) ออกซิเจน(O₂) ไนโตรเจน(N₂) ไฮโดรเจน(H₂) และ คาร์บอนไดออกไซด์(CO₂) หรือใช้สารละลาย เช่น กรดไนตริก(HNO₃), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(H₂O₂), และ ไฮเปอร์คลอไรด์ ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างระหว่าง คาร์บอนและออกซิเจนอย่างสมบูรณ์ โดยสารละลาย ที่นำมาใช้เพื่อให้เกิดหมู่ออกซิเจนส่วนมากจะเป็น กรดไนตริก(HNO₃) [L.Marjolein, 2001.]

ในงานวิจัยนี้จึงเน้นที่จะศึกษาและวิจัยเพื่อปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมีของพื้นที่ผิวของคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ (Mesopore) และคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบรูพรุนแมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ (3 Dimensional Interconnected Macroporous Monolith; 3D-IMM) โดยทำการปรับสภาพพื้นที่ผิวของคาร์บอนเจลโดยใช้กรดไนตริกและออกซิเจนพลาสมา และทำการตรวจวัดชนิดของหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) บนพื้นที่ผิวของคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดนาโนที่เตรียมจากกรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์เจล รวมถึงลักษณะสมบัติทางกายภาพที่เปลี่ยนไปของคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดนาโนที่เตรียมจากกรีโซซิ

นอล-พอร์มาดีไฮด์เจล เช่น ขนาดของรูพรุน, การกระจายขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิว BET (BET Surface Area) หลังการปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมีและศึกษาถึงขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคขนาดนาโนของแพลเลเดียม (Pd) บนพื้นที่ผิวของคาร์บอนเจล

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการปรับสภาพพื้นที่ผิวของรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยกรดไนตริก
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของกำลังและเวลาในการปรับสภาพพื้นที่ผิวของรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยพลาสมา
- 1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับสภาพที่มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณและการกระจายตัวของรูพรุน ลักษณะพื้นผิว เพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

1.3 แนวทางในการทดลอง

เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยแบ่งขั้นตอนในการปรับสภาพพื้นที่ผิวของรีโซซินอลพอร์มาดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ และรีโซซินอลพอร์มาดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ เพื่อศึกษาเป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นตอนการปรับสภาพพื้นที่ผิวของรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก โดยทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ปรับสภาพแตกต่างกัน
2. ขั้นตอนการปรับสภาพพื้นที่ผิวของรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยพลาสมา โดยทำการปรับสภาพที่กำลังและเวลาที่ใช้ปรับสภาพแตกต่างกัน
3. ขั้นตอนการนำเอารีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลภายหลังการปรับสภาพมา รองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 เตรียมรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจล

โดยเตรียม

- 1.1 โครงสร้างของรีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลคือ
 - 1.1.1 รีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซ
 - 1.1.2 รีโซซินอล-พอร์มาดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ

- 1.2 สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำ (C/W) ที่สภาวะเริ่มแรก เป็น 10 โมลต่อลูกบาศก์เมตร
- 1.3 สัดส่วนเชิงโมลของรีโซซินอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง (R/C) ที่สภาวะเริ่มแรกหรือค่า R/C เป็น 800

1.4.2 ศึกษาวิธีการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์คาร์บอนเจด

2.1 การปรับสภาพโดยใช้สารละลาย

โดยมีสภาวะในการปรับสภาพดังนี้

- 2.1.1 ปริมาณของกรดไนตริกที่ใช้ 40 มล. ความเข้มข้น 97% ต่อ ปริมาณ รีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์เจด 5 กรัม
- 2.1.2 อุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์เจด คือ 25, 60 และ 80 องศาเซลเซียส
- 2.1.3 เวลาที่ใช้ในการปรับพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์เจด ที่เวลา 1-12 ชั่วโมง

2.2 การปรับสภาพโดยใช้พลาสมา

โดยมีสภาวะในการปรับสภาพดังนี้

- 2.2.1 ชนิดของพลาสมาที่นำมาใช้ในการปรับสภาพ คือ ออกซิเจน
- 2.2.2 มีการแปรค่า กำลังของเครื่อง เวลาที่ใช้ในการปรับพื้นผิว

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้ทราบถึงโครงสร้างของรีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์คาร์บอนเจดที่เหมาะสมและสภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงลักษณะสมบัติทางเคมีของพื้นผิวของคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบมีโซ และได้กระบวนการปรับปรุงคาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบแมคโครที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุจาก รีโซซินอล-ฟอร์มมาดีไฮด์คาร์บอนเจด ที่เหมาะสมสำหรับการตรึงอนุภาคนาโนของแพลเลเดียมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 2

ความรู้เบื้องต้น

2.1 รีโซซินอล-ฟอรั่มดดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล (RF carbon gels)

การแบ่งแยกวัสดุที่มีรูพรุนนั้นอาจแบ่งตามการขึ้นรูปของวัสดุที่มีรูพรุนเป็น แอกรีเกต (aggregates), แบบร่างแห (network), แบบรังผึ้ง (honeycomb) ฯลฯ หรือแบ่งตามการกระจายตัวของรูพรุนเป็น แบบโพรง (hollow), แบบเส้นใย (fibril), แบบซีโอไลต์ (zeolite) หรือแบ่งตามขนาดของรูพรุนเป็น 3 ระดับคือ ระดับไมโครพอร์ (micropores : $r_p < 2 \text{ nm}$) ระดับเมโซพอร์ (mesopores: $2 < r_p < 50 \text{ nm}$) และระดับแมโครพอร์ (macropores : $r_p > 50 \text{ nm}$)

ในปัจจุบันนี้วัสดุที่มีรูพรุนได้ก้าวเข้ามามีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมชนิดต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการดูดซับของวัสดุที่มีรูพรุนได้ก่อให้เกิดประโยชน์เป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมเคมี โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ (micropores) มักจะถูกนำมาใช้เป็นตัวดูดซับเนื่องจากมีพื้นที่ผิวและมีแรงดูดซับของรูในระดับไมโครสูง ในขณะที่วัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ (mesopores) จะมีพื้นที่ผิวและแรงในการดูดซับต่ำกว่า แต่ก็มีข้อดีในด้านการถ่ายเทมวลสารได้ง่ายกว่า ดังนั้นวัสดุรูพรุนแบบเมโซพอร์จึงเริ่มเป็นที่นิยมใช้ในปัจจุบัน

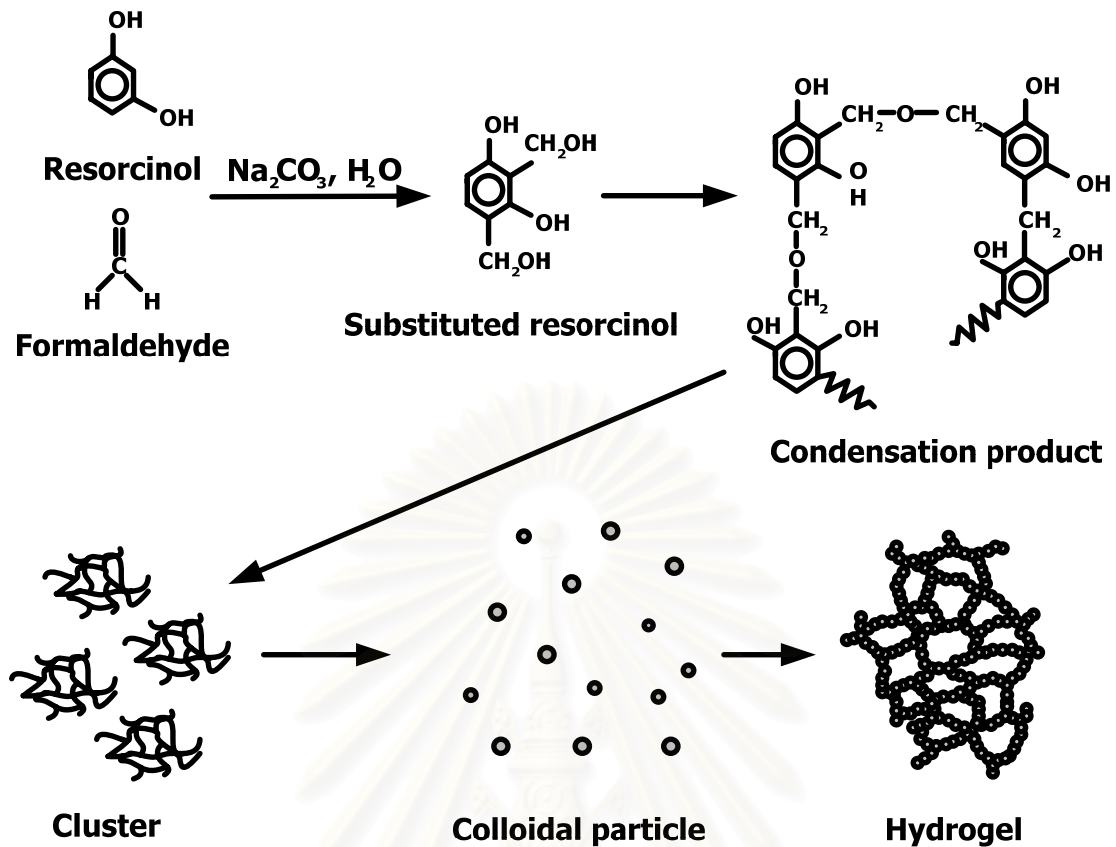
จากการศึกษาวัสดุรูพรุนประเภทสารอนินทรีย์แบบเมโซพอร์ พบว่าเราสามารถกำหนดขนาดรูพรุนให้หลากหลายได้ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนประเภทสารอนินทรีย์ ในขณะที่วัสดุรูพรุนประเภทสารอนินทรีย์แบบเมโซพอร์ยังไม่สามารถเตรียมให้มีขนาดรูพรุนที่หลากหลายเท่ากับวัสดุรูพรุนประเภทสารอนินทรีย์ได้ แต่วัสดุรูพรุนคาร์บอนประเภทสารอนินทรีย์นี้มีข้อดีในแง่ของความทนต่อความร้อน (heat resistibility) ความเสถียรต่อสารเคมี (chemical stability) และมีน้ำหนักเบา ตัวอย่างของวัสดุที่มีรูพรุนแสดงดังรูปที่ 2.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

	inorganic material	carbon material
Pore size [nm]	100	
	10	carbon aerogel
	1	activated carbon
	0.1	molecular sieving carbon

รูปที่ 2.1 ขนาดของรูพรุนของสสารชนิดต่าง ๆ

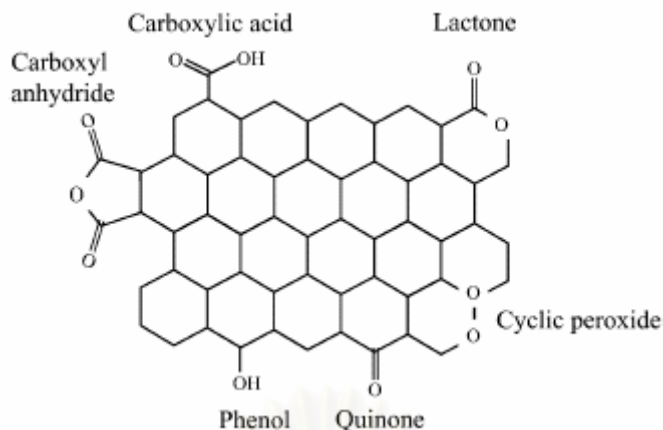
RF carbon gels สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (polycondensation) ของ resorcinol (R) กับ formaldehyde (F) โดยมี sodium carbonate (Na_2CO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อให้เกิดโมโนเมอร์ (monomer) ที่ได้จากการรวมตัวของ resorcinol และ formaldehyde จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันทำให้โมโนเมอร์เหล่านั้นเกิดเป็นโพลิเมอร์ (polymer) ของ resorcinol formaldehyde (RF gels) ดังรูปที่ 3 หลังจากนั้นจึงนำไปทำให้แห้ง (ถ้าทำให้แห้งภายใต้สภาวะ supercritical drying ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ จะเรียกเจลชนิดนี้ว่า “Aerogel” [R.W. Pekala, 1994] แต่ถ้าทำให้แห้งภายใต้สภาวะ freeze drying จะเรียกเจลชนิดนี้ว่า “Cryogel” และถ้าเป็นการทำให้แห้งด้วยการระเหยตัวทำละลายออกที่สภาวะปกติ จะเรียกเจลชนิดนี้ว่า “Xerogel” ส่วนการทำให้แห้งด้วย microwave dryer จะเรียกเจลชนิดนี้ว่า “Mwgel”) หลังจากนั้นจึงนำไปไพโรไลซิส (pyrolysis) ที่สภาวะบรรยากาศเฉื่อย (จะเกิดเป็น RF carbon gels)



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาโพลิคอนเดนเซชันของเรโซซินอลและฟอร์มัลดีไฮด์ [T. Yamamoto et.al., 2002]

2.2 การปรับสภาพผิวทางเคมี (Surface chemistry)

การปรับพื้นผิวของของคาร์บอน เพื่อให้เกิด หมู่ออกซิเจน(Oxygen functional Groups) [N. Krishnankutty, 1995.] เพื่อง่ายต่อการเกาะติดและกระจายตัวของแพลเลเดียม โดยวิธีการปรับสภาพเพื่อให้เกิดหมู่ออกซิเจนที่ผิวของคาร์บอนนั้นจะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน แต่จะใช้วิธีการทำปฏิกิริยากับ oxidizing gases เช่น โอโซน(O_3) ออกซิเจน(O_2) ไนโตรเจน(N_2) ไฮโดรเจน(H_2) และคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) หรือใช้สารละลาย เช่น กรดไนตริก(HNO_3), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(H_2O_2), และ ไฮเปอร์คลอไรต์ ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างระหว่าง คาร์บอนและออกซิเจนอย่างสมบูรณ์โดยสารละลาย ที่นำมาใช้เพื่อให้เกิดหมู่ออกซิเจนส่วนมากจะเป็น กรดไนตริก(HNO_3) [L.Marjolein, 2001.]



รูปที่ 2.3 หมู่ออกซิเจนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของคาร์บอนหลังการปรับสภาพ [L.Marjolein, 2001.]

การดูดซับหรือการดูดติดผิว (Adsorption)

การดูดซับหรือการดูดติดผิว เป็นความสามารถของสารบางชนิดในการดึงโมเลกุลของของไหลซึ่งอยู่ในของเหลวหรือก๊าซให้เคลื่อนที่ไปสัมผัสและเกาะติดอยู่บนผิวของมัน ลักษณะเช่นนี้จัดว่าเป็นการเคลื่อนย้ายสาร (Mass transfer) จากของเหลวหรือก๊าซมายังผิวของของแข็ง การเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารที่เป็นของแข็งและของไหลนั้น โมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ไปเกาะติดอยู่บนผิวของของแข็งเรียกว่า “ตั้ดถูกดูดซับ (Adsorbate)” ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของตัวถูกดูดซับเรียกว่า “สารดูดซับ (Adsorbent)” การเกาะติดของโมเลกุลบนผิวของสารดูดซับสามารถที่จะอธิบายได้ดังนี้

- ความสามารถในการดูดซับ (Adsorbability) เนื่องจากลักษณะของสารดูดซับจะมีพื้นที่ผิวเป็นรูพรุน (Capillary Tube) จึงเกิดสภาวะของ Capillary Action ทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับเกาะติดอยู่ได้

- การเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารดูดซับ อาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพ เช่น Van der Waals force หรือด้วยแรงทางเคมี หรือทั้งสองชนิดรวมกัน

- ประจุบนพื้นผิวของสารดูดซับ (Surface Charge) ทำให้สามารถที่จะดูดซับกับวัตถุอื่น ๆ ที่ประจุตรงกันข้าม ทำให้เกิดการเกาะติดกันได้ ซึ่งสภาพดังกล่าวนี้ คล้ายปรากฏการณ์ของการแลกเปลี่ยนไอออน

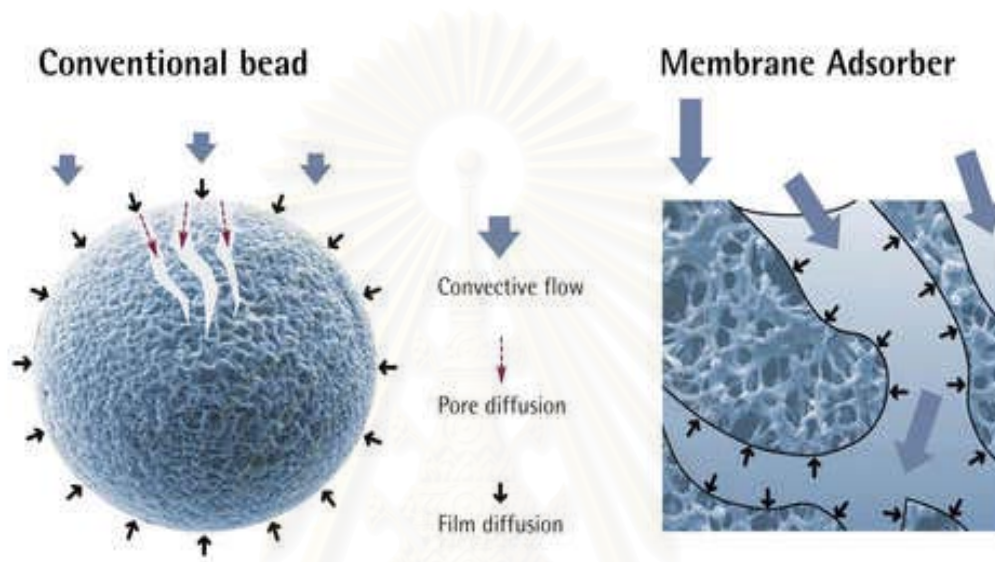
ขั้นตอนการดูดผิว

ขั้นตอนที่เกิดขึ้นในระหว่างการดูดผิวมีดังต่อไปนี้

1. การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของตัวถูกละลายเข้าหาสารดูดติดผิวเกิดขึ้นเนื่องจากการกวนของน้ำจนทำให้เกิดความปั่นป่วน หรือจากกลไกการเคลื่อนที่ในระดับโมเลกุล ที่เกิดจากการแพร่กระจายแบบบราวเนียน การเคลื่อนที่ตามเส้นทางการไหลของน้ำ

2. Pore Diffusion เนื่องจากสารดูดติดผิวมีพื้นที่ผิว ที่มีลักษณะเป็นโพรงหรือช่องว่าง ภายใน โมเลกุลของตัวถูกละลายจึงต้องแทรกตัวเข้าไปถึงช่องว่างภายในสารดูดติดผิว จึงจะมีการดูดติดผิวเกิดขึ้น

3. Film Diffusion เมื่อ โมเลกุลของตัวถูกละลายเข้ามาถึงสารดูดติดผิว ซึ่งมีฟิล์มของน้ำ ห่อหุ้มอยู่โดยรอบคล้ายเยื่อบาง ๆ โมเลกุลต้องแทรกตัวผ่านฟิล์มของน้ำให้ได้ จึงจะเข้าถึงผิวของสารดูดติดผิวได้



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการดูดติดผิวของวัสดุที่มีรูพรุน [www.sartorius.com]

การแพร่บนพื้นผิว (Surface Diffusion)

การแพร่บนพื้นผิว เป็นปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ชนผนังของรูพรุนและถูกดูดซับบนผนังนั้น หลังจากนั้น โมเลกุลของแก๊สอาจเกิดการคายซับหรือเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่ง ก่อกัมมันต์ที่อยู่ข้างเคียง ถ้าโมเลกุลของแก๊สเกิดการคายซับ โมเลกุลก็จะสามารถเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องไปในช่องว่างของรูพรุน หรืออาจจะถูกดูดซับกลับไปยังผนังของรูพรุนอีกครั้ง ในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตามผนังของรูพรุนเช่นนี้จะเห็นได้ว่าโมเลกุลตัวเดียวกันบางครั้งอาจจะเคลื่อนที่บนพื้นผิว หรือบางครั้งอาจจะเคลื่อนที่ในวัฏภาคของแก๊สก็ได้ ดังนั้นถ้าจินตนาการนี้ต้องการการแพร่บนพื้นผิวจะมีส่วนสำคัญต่อกลไกการแพร่มากยิ่งขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นผิวมากขึ้น

โดยอาศัยกฎของ Fick พลั๊กซ์การแพร่ของโมเลกุลบนพื้นผิวสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$(N_s)_e = -D_s p_p (dC/dx)$$

เมื่อ $(N_s)_c$ คือค่าฟลักซ์การแพร่บนพื้นผิว D_s คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่บนพื้นผิว P_p คือความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา และ C คือความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวซึ่งมีหน่วยเป็นโมลต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 ลักษณะทั่วไปของพลาสมา

ในปี ค.ศ. 1879 Sir William Crookes ได้จำแนกสสารด้วยสถานะแล้วกล่าวว่า มีสถานะที่สี่ของสสาร เพราะว่าเมื่อให้พลังงานกับสสาร สสารจะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะ เริ่มจากสสารในสถานะของแข็งเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว และของเหลวกลายเป็นก๊าซ และถ้ายังให้ความร้อนต่อไป สสารในสถานะก๊าซจะแตกตัวเป็นอิเล็กตรอน และไอออนการที่ก๊าซแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนและไอออนเป็นที่มาของสถานะที่สี่ของสสาร ต่อมาในปี ค.ศ. 1928 I. Langmuir และ L. Tonks ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับชั้นส่วนทางไฟฟ้าแล้วสังเกตเห็นว่าการที่ก๊าซถูกไอออนไนซ์ และมีการไหลของกระแสไฟฟ้าที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนความเร็วสูง และไอออนต่างๆ มีลักษณะคล้ายกับการไหลของเลือดที่ประกอบด้วยเม็ดเลือดแดงและเม็ดเลือดขาว และจุลินทรีย์ต่างๆ จึงได้นิยามก๊าซลักษณะนั้นว่า “พลาสมา” จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1984 Chen ได้นิยามเกี่ยวกับพลาสมาดังนี้ “พลาสมา คือก๊าซที่ประหนึ่งเป็นกลางทางไฟฟ้า (quasineutral gas) ประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออน และโมเลกุล และจะแสดงพฤติกรรมรวม (collective behavior)” คำว่าพฤติกรรมรวมคือ ในระดับมหภาคจะเห็นจะเห็นพลาสมาแสดงความเป็นกลางทางไฟฟ้าออกมาอย่างเดียวนอกพลาสมาในระดับจุลภาค จะเห็นว่าภายในพลาสมาประกอบด้วยอนุภาคประจุที่มีการเคลื่อนที่ อนุภาคประจุเหล่านี้จะทำให้เกิดความหนาแน่นของประจุบวกและประจุลบในบริเวณหนึ่งๆ ซึ่งทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้น นอกจากนี้การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุยังทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าซึ่งจะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นอีกด้วย ดังนั้นพลาสมาจึงมีอันตรกิริยาต่อ สนามไฟฟ้า แม่เหล็ก และสนามแม่เหล็กไฟฟ้า

พลาสมาสามารถเกิดจากการให้พลังงานแก่ก๊าซที่เป็นกลางทางไฟฟ้า ทำให้ อิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในก๊าซเกิดการเคลื่อนที่ไปชนอะตอมของก๊าซ ส่งผลให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ถ้าพลังงานที่ให้แก่ก๊าซมีค่าสูง ก๊าซก็จะเกิดการแตกตัวอย่างรวดเร็วและจะมีอิเล็กตรอนหลุดออกมามาก ทำให้ก๊าซเกิดการแตกตัวและเข้าสู่สถานะพลาสมาได้

การกำเนิดพลาสมาด้วยคลื่นไมโครเวฟนั้นจะเกิดจากการส่งผ่านพลังงานคลื่นไมโครเวฟ (microwave generator) ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่ 2.45 GHz สู่ก๊าซที่ถูกจัดเตรียมไว้ในภาชนะสุญญากาศ พลังงานเนื่องจากสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กของคลื่นไมโครเวฟจะถ่ายทอดพลังงานไปยังอิเล็กตรอนอิสระของก๊าซที่อยู่ภายในภาชนะสุญญากาศ เมื่ออิเล็กตรอนอิสระได้รับพลังงานมากพอ ซึ่งมากกว่าพลังงานไอออไนเซชันของก๊าซแล้ว จะทำให้อิเล็กตรอนเข้าชนกับ

อะตอมของก๊าซก็จะทำให้ก๊าซเกิดการแตกตัวและเข้าสู่สถานะพลาสมาได้ พลาสมาที่เกิดจากการจ่ายพลังงานด้วยคลื่นไมโครเวฟนี้จะเรียกโดยรวมว่า “ไมโครเวฟพลาสมา”

ซึ่งการให้พลังงานแก่กระบวนการการสะสมไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition; CVD) ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธีเช่น การใช้ขดลวดความร้อน(hot filament) การใช้ความต่างศักย์สูง (high voltage) การใช้คลื่นความถี่วิทยุ (radio frequency) และ การใช้คลื่นความถี่ไมโครเวฟ (microwave frequency) [P. May, 2003] เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมาก [D.L.Smith, 1995] เนื่องจากมีข้อดีคือ ไม่มีการใช้ขั้วไฟฟ้า ในระบบ จึงไม่เกิดปัญหาการปนเปื้อน ของการแตกตัวเป็นไอออนของขั้วไฟฟ้า ทำให้ระบบไม่สกปรก และวิธีนี้ทำให้ฟิล์มบาง [B.DC Paosawatyangyong, 2000] จึงทำให้วิธีนี้ได้รับความนิยมในงานอุตสาหกรรมการเคลือบผิวด้วยฟิล์มบางลงบนวัสดุได้เป็นอย่างดีเช่นในอุตสาหกรรมเคลือบผิวอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เครื่องมือกล และอุปกรณ์ต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้มีการนำเอาวิธีนี้ไปประยุกต์ใช้ในการกัดกร่อนผิวหน้าของวัสดุ (surface etching) ใช้ในการปรับปรุงผิวหน้าของวัสดุ (surface modification) และอื่นๆอีกมากมาย

2.4 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุน

สภาวะการเป็นรูพรุนของวัสดุพรุนสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มด้วยกันตามขนาดของรูพรุนภายในโครงสร้างของวัสดุดังนี้

รูพรุนแบบไมโคร (Micropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 2 นาโนเมตร และมีความสามารถในการดูดซับ โมเลกุลสูงมาก

รูพรุนรูพรุนแบบมีโซ (Mesopore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร เป็นขนาดรูพรุนที่มีความเหมาะสมกับตัวดูดซับที่ใช้ในกระบวนการดูดซับในวัฏภาคของเหลว

รูพรุนแบบแมโคร (Macropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร เดิมทีมีความเข้าใจว่าไม่มีบทบาทในกระบวนการดูดซับนอกจากเป็นช่องทางนำส่งโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ไปยังรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า แต่อย่างไรก็ตามวิจัยในระยะหลังๆ ได้ค้นพบว่าวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ภายในโครงสร้างแบบ Monolith เป็นประโยชน์ในการประยุกต์ใช้เป็น Column ใน HPLC เนื่องจากสามารถเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวลสารเหนือขีดจำกัดของ Column แบบเดิมที่ใช้อนุภาคเม็ดบรรจุภายใน Column ทำให้เพิ่มอัตราเร็วและผลได้จากกระบวนการแยกด้วย HPLC

ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโครเจน

เมื่อของแข็งถูกปกคลุมด้วยของไหลแล้วของไหลที่ถูกดูดซับจะเป็นฟังก์ชันกับคุณสมบัติทางเคมีของของไหล (Adsorptive) และของแข็ง (Adsorbent) รวมไปถึงคุณสมบัติทางกายภาพของระบบเช่น ความดัน อุณหภูมิ และปริมาตร

เมื่อบันทึกค่าระหว่างปริมาตรของของไหลที่ถูกดูดซับหรือมวลของของไหลที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure) เราจะเรียกความสัมพันธ์ที่ได้ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ (Adsorption – Desorption Isotherm) โดยปกติแล้วในโครเจนจะถูกเลือกใช้เป็นตัวดูดซับในการประเมินลักษณะสมบัติรูพรุนของของแข็ง ซึ่งลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของในโครเจนที่ได้สามารถแบ่งประเภทเป็น 5 แบบตามหลักของ IUPAC ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับ - คายซับของในโครเจนแต่ละแบบสามารถบอกลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุได้ดังต่อไปนี้

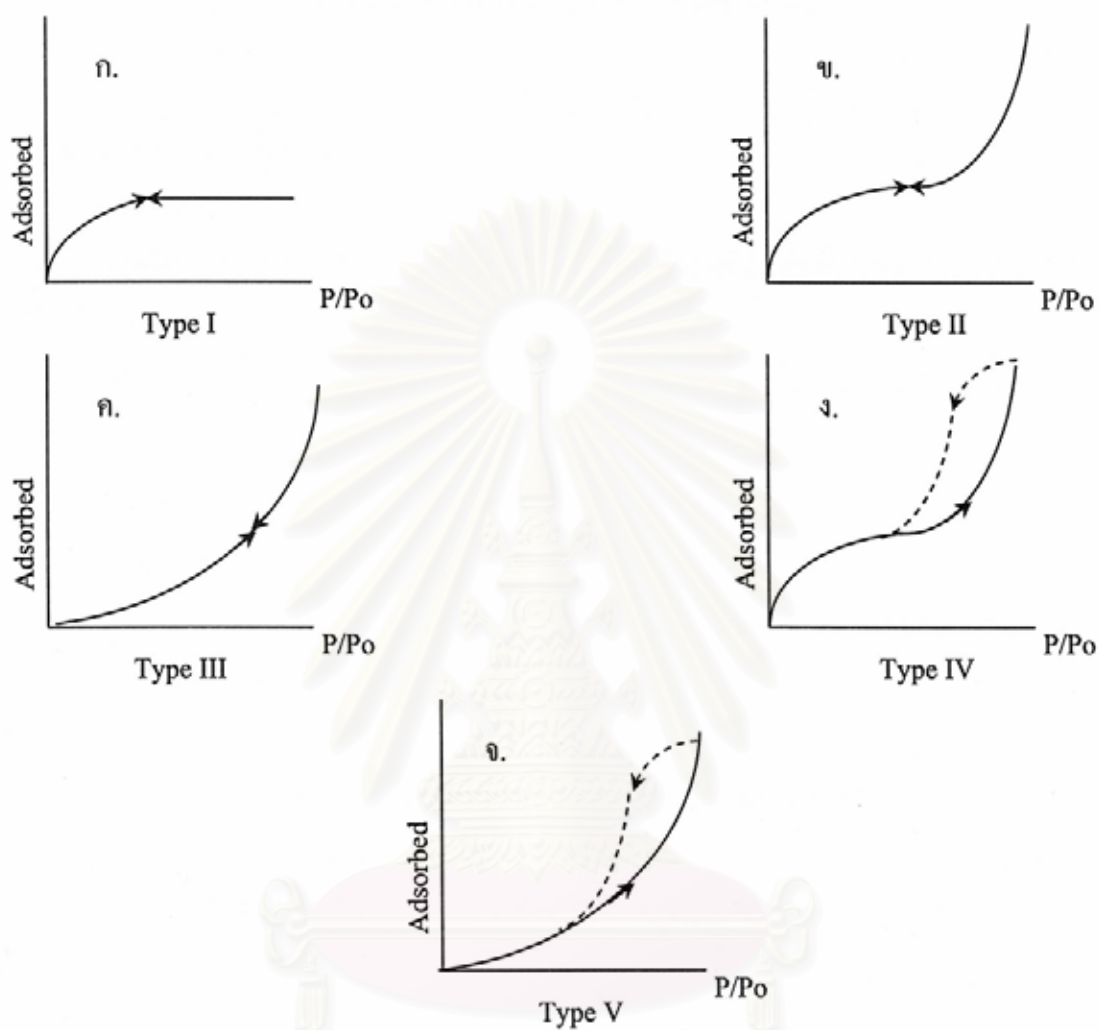
แบบที่ 1 (Type I) ซึ่งจะบ่งบอกว่าลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุเป็นวัสดุที่มีรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) เท่านั้น ลักษณะของเส้นไอโซเทอมจะเป็นรูปเส้นโค้งคว่ำโดยเส้นโค้งที่ความดันต่ำมากๆ มีความชันมากเนื่องจากโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Adsorbed) จะเริ่มถูกดูดซับลงในรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะเริ่มเป็นระนาบขนานกับแกนนอนเมื่อความดันสูงขึ้นเนื่องจากรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เต็มไปด้วยโมเลกุลตัวดูดซับแล้ว ซึ่งไอโซเทอมจะมีลักษณะดังรูปที่ 2.4 ก.

แบบที่ 2 (Type II) ลักษณะของเส้นโค้งไอโซเทอมจะเป็นเส้นโค้งคว่ำในช่วงความดันต่ำซึ่งเกิดจากอิทธิพลของการดูดซับของรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะกลายเป็นเส้นโค้งหงายหรือมีการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความดันมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดซับแบบ Multilayer หรือเกิดการซ้อนทับกันเองของโมเลกุลตัวดูดซับและเส้นการดูดซับจะทับซ้อนทับกับเส้นการคายซับ ดังรูปที่ 2.4 ข. ซึ่งไอโซเทอมแบบที่ 2 บ่งบอกถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนที่มีขนาดแมคโครพอร์ (Macropore)

แบบที่ 4 (Type IV) ลักษณะของเส้นโค้งไอโซเทอมจะคล้ายกับแบบที่ 2 (Type II) เพียงแต่ที่ความดันสูงเส้นโค้งของการคายซับจะไม่ซ้อนทับกับเส้นโค้งของการดูดซับ ดังรูปที่ 2.4 ง. ซึ่งจะเรียกว่า Hysteresis Loop เนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์ Capillary Condensation ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดภายในรูพรุนขนาดมีโซพอร์ (Mesopore) ไอโซเทอมแบบที่ 4 นี้ จึงบ่งบอกถึงการมีรูพรุนขนาดมีโซพอร์ (Mesopore) ภายในวัสดุ

แบบที่ 3 (Type III) และ 5 (Type V) ลักษณะของเส้นโค้งจะเป็นเส้นโค้งหงาย ซึ่งไอโซเทอมแบบที่ 3 ดังรูปที่ 2.4 ค. จะไม่มี Hysteresis Loop ในขณะที่แบบที่ 5 ดังรูปที่ 2.4 จ. ปรากฏ Hysteresis Loop ลักษณะของไอโซเทอมดังกล่าวบ่งบอกว่าแรงที่กระทำระหว่างโมเลกุลตัวดูดซับ (Adsorbed) กับ โมเลกุลตัวดูดซับ (Adsorbed) มีมากกว่า โมเลกุลตัวดูดซับ (Adsorbed) กับ ตัวดูดซับ (Adsorbent)

โดยรายละเอียดเกี่ยวกับลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับ - คายซับ Type ต่างๆ สามารถดูรายละเอียดเพิ่มเติมได้จาก K.S.W. Sing et.al., 1982



รูปที่ 2.5 ลักษณะต่างๆของไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ ตามหลักของ IUPAC โดยที่เส้นทึบแสดงการดูดซับ และเส้นประแสดงการคายซับ [K.S.W. Sing et.al., 1982]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลองและการตรวจวิเคราะห์

3.1 วัตถุดิบและเครื่องมือที่ใช้

3.1.1 วัตถุดิบที่ใช้

1. รีโซซินอล 98 % (Resorcinol (R), $C_6H_4(OH)_2$) โดยบริษัทฟลูก้า (Fluka) ประเทศเยอรมันนี
2. ฟอรั่มัลดีไฮด์ 38 % (Formaldehyde (F), HCHO) โดยบริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals ประเทศออสเตรเลีย
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate (C), Na_2CO_3)
4. น้ำกลั่น
5. t – Butanol โดยบริษัท Asia Pacific Specialty Chemicals ประเทศออสเตรเลีย
6. ก๊าซไนโตรเจน 99.99 %
7. ก๊าซออกซิเจน 99.89 %
8. แพลเลเดียมคลอไรด์ โดยบริษัทฟลูก้า (Fluka) ประเทศเยอรมันนี
9. กรดไนตริก 69.0-70.0% โดยบริษัท J.T.Baker
10. กรดไฮโดรคลอริก 36.5-38.0% โดยบริษัท J.T.Baker

3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. อุปกรณ์พื้นฐานในห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไป
2. เครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ (Vibra Cell รุ่น VC150) ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. เหนือเสียง โพรบ (Ultrasonic Probe) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ปลายโพรบ 6 มิลลิเมตร (Vibra Cell) จากประเทศสหรัฐอเมริกา
4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Cooling Bath)
5. เครื่องกำเนิดพลาสมาชนิดโพรงเรโซแนนซ์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ
6. เตาเผา (Furnace) สำหรับกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง

การทดลองในงานวิจัยนี้เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยตัวกรดไนตริกและพลาสมา อิทธิพลของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพที่มีผลต่อลักษณะพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาณและการกระจายตัวของรูพรุน ลักษณะพื้นผิวของคาร์บอนเจล ซึ่งได้จากการเผา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เจล ให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส สำหรับการเตรียมคาร์บอนเจล นั้นจะทำการเตรียมคาร์บอนเจลที่มีลักษณะของรูพรุนใน 2 ลักษณะคือ

- รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ (*Mesoporous Carbon Gel*)
- รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ (*3 Dimentional Interconnected Macroporous Monolith; 3D-IMM*)

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจล เพื่อใช้ในการปรับสภาพด้วยตัวกรดไนตริกและพลาสมา

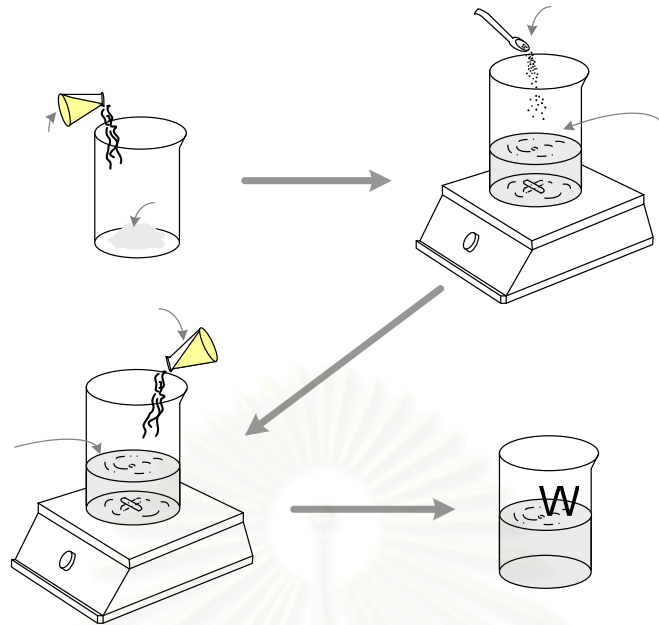
RF Carbon gel	C/W (mol/m ³)	R/C (mol/mol)	R/W (g/cc)	Power of Ultrasonic (watt)
Mesoporous	10	800	0.88	0
3D-IMM	10	800	0.88	22

3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลก่อนการปรับสภาพ

1. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์เจล

เป็นขั้นตอนเริ่มแรกในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูปที่ 3.1

1. ผสมสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต้องการดังที่แสดงในตารางที่ 3.1
2. นำรีโซซินอลฟอร์มาลดีไฮด์มาละลายด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง
3. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต แล้วปั่นกวนจนกระทั่งโซเดียมคาร์บอเนตถูกทำให้ละลายจนหมด
4. เติมสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ 38 % ลงไป แล้วปั่นกวนจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันจะได้สารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์

2. ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel polycondensation)

การทดลองในขั้นนี้แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ (1) ไม่ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในขั้นตอน โซล-เจล โพลี-คอนเดนเซชัน และ (2) ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

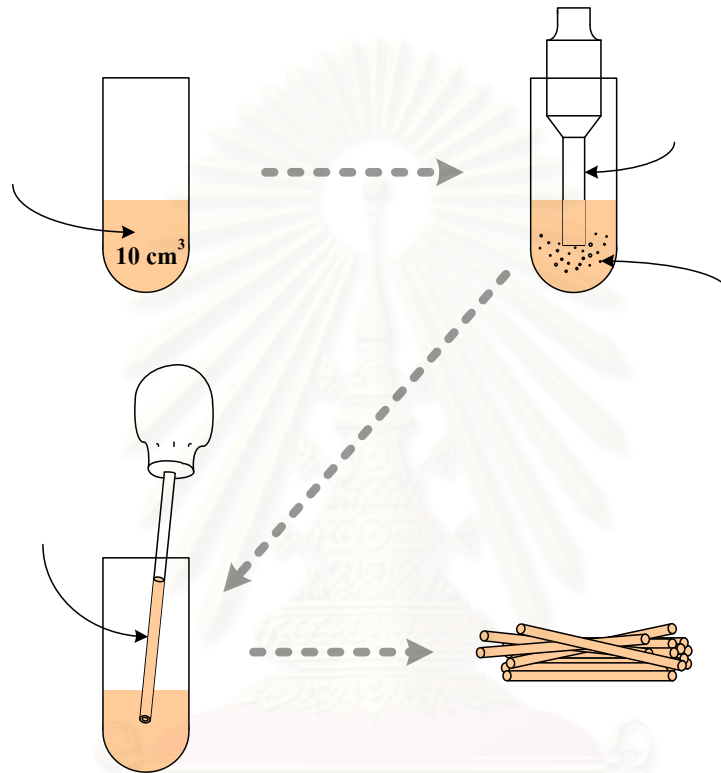
ก.) ไม่ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน

ในส่วนนี้การเตรียม รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล จะไม่ใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดน-เซชัน (Sol-gel polycondensation) โดยจะปล่อยให้สารละลายรีโซซินอล - ฟอร์มัลดีไฮด์ (RF Solution) เกิดเป็นเจลที่อุณหภูมิที่ควบคุม 35 ± 5 องศาเซลเซียส

ข.) การใช้คลื่นเสียงความถี่สูงในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน

- นำสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่เตรียมไว้แล้ว 10 ลูกบาศก์เซนติเมตรใส่ในหลอดทดลองขนาดกลาง (เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.5 เซนติเมตร) ดังรูปที่ 3.2
- ทำการป้อนคลื่นเหนือเสียงลงในสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ จากเครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงชนิดโพรบโดยใช้กำลังของคลื่นเหนือเสียง 22 วัตต์ ในขั้นนี้จะสังเกตเห็นฟองควาวิเทชันในสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์

3. รอยงครทั้งสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัดดีไฮด์ หนืดมาก ๆ และไม่สามารถสังเกตเห็นฟองควิวเทชันได้ จึงหยุดการป้อนคลื่นเหนือเสียง เนื่องจากว่าถ้าสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัดดีไฮด์ เริ่มกลายเป็นเจลจะเกิดการเปลี่ยนแปลงความหนืดอย่างรวดเร็ว
4. ใช้หลอดคาพิลลารี (Capillary tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3.5 มิลลิเมตร ดูดสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัดดีไฮด์ (RF Solution) ที่หนืดมาก ๆ ขึ้นมาเพื่อขึ้นรูปเจลเป็นแท่งทรงกระบอก ได้ RF sonogel



รูปที่ 3.2 การใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้น RF solution ของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัดดีไฮด์

3. ขั้นตอนการบ่ม (Aging)

- 3.1 อุณหภูมิระหว่างการบ่ม เป็น 75 องศาเซลเซียส
- 3.2 เวลาที่ใช้ในการบ่ม เป็น 7 วัน

4. ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย (Solvent exchange)

- 4.1 ปริมาตรของ t-Butanol เป็น 10 เท่าของปริมาตรเจล
- 4.2 แช่ใน t-Butanol จำนวน 3 ครั้ง ทุก 24 ชั่วโมง

Capillary tube

5. ขั้นตอนการอบแห้งด้วย freeze drying

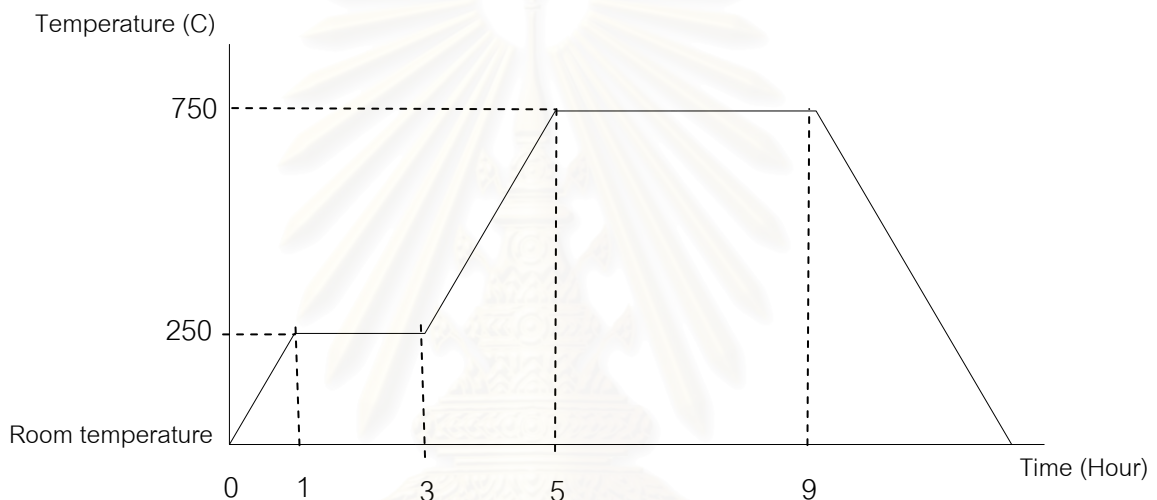
5.1 นำรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ แข็งที่อุณหภูมิ -50°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

5.2 ทำการ freeze drying เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

6. ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน

ทำการเผา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เจลให้กลายเป็นคาร์บอน(Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน เป็น 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีควบคุมอุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิดังรูปที่

3.3



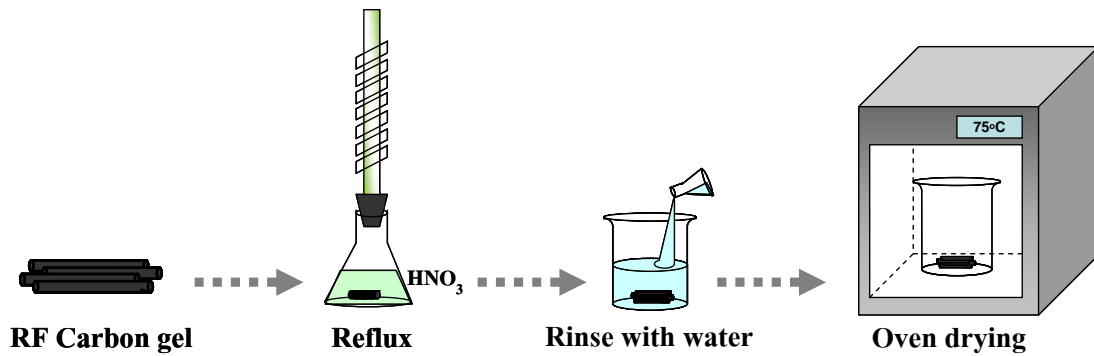
รูปที่ 3.3 อุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เจลให้กลายเป็นคาร์บอนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

3.2.2 ขั้นตอนปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจล

การทดลองในขั้นนี้แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ 1) ทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก และ 2) ทำการปรับสภาพด้วยพลาสมา ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.2.1 ขั้นตอนการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก

นำรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ได้จำนวน 5 กรัม แช่ในกรดไนตริกเข้มข้น 97% ปริมาตร 40 มล. ทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 25, 60 และ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-12 ชั่วโมง โดยใช้ชุด Reflux หลังจากครบตามเวลาที่กำหนดแล้วกรองเอา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจล แล้วนำเอา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจล ที่กรองได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งโดยใช้ตู้อบที่ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 วิธีการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยสารละลายกรดไนตริก

ขั้นตอนการตรึงแพลเลเดียมบนรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล

ทำการตรึงแพลเลเดียมบนรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลโดยคิดปริมาณแพลเลเดียมคิดเป็นปริมาณเท่ากับ 1% โดยมวลของปริมาณรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ใช้ในการตรึง โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้

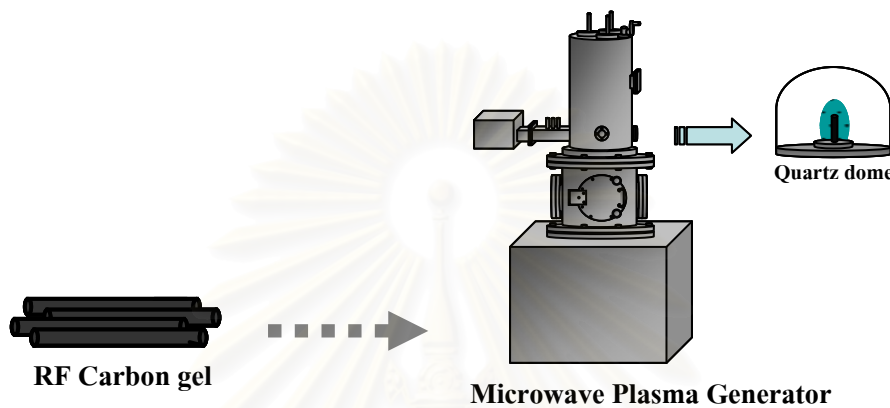
1. ผสม Na_2CO_3 ปริมาณ 3.2 กรัม กับรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลและ เพื่อทำ Catalyst ปริมาตร 5 กรัม
1. ผสมน้ำกลั่น 50 cm^3 ที่ 40 องศา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. ผสม PdCl_2 กับน้ำกลั่น 50 cm^3 โดยอุ่นสารละลายไปด้วยอ่อนๆ โดยอาจหยด HCl เพื่อช่วยการละลาย นำสารละลาย PdCl_2 ที่เตรียมได้ผสมกับรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลอย่างช้าๆ 40 องศา เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ทิ้งไว้ข้ามคืน ผสม formaldehyde ปริมาตร 1.5 cm^3 ที่ 80 องศา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. อบในตู้อบที่ประมาณ 75 องศาจนแห้ง
5. นำ Catalyst ที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัด Chlorides ใน suction ตรวจสอบปริมาณ Chlorides ด้วยสารละลาย AgNO_3

ขั้นตอนการทำแคลซิเนชันแพลเลเดียม (calcinations)

นำ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะทำการ calcination เพื่อทำการไล่น้ำ โดยทำการป้อนไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อัตรา 60 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยทำที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส heating rate ที่ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง แล้วใช้ให้อุณหภูมิคงที่ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.2.2.2 ขั้นตอนการปรับสภาพด้วยพลาสมา

นำ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ได้ ทำการปรับสภาพโดยใช้ออกซิเจนพลาสมา โดยนำรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลใส่ในเครื่องกำเนิดพลาสมาชนิดโพรงเรโซแนนซ์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ โดยใส่ในควอตซ์โดม โดยมีการแปรค่า ที่กำลังของเครื่อง พลาสมา(plasma) ที่ 50 และ 100 วัตต์ และเวลาที่ใช้ในการปรับพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลคือ 1-4 นาที



รูปที่ 3.5 วิธีการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยพลาสมา

3.3 การตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะจำเพาะ

เป็นขั้นตอนของการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ที่ทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดไนตริก

1) เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

เป็นเทคนิคที่ใช้แสดงลักษณะพื้นผิวโดยการถ่ายภาพภาคตัดขวางของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, JEOL; JSM-6700F)

2) เทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR)

เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อตรวจสอบและใช้ทำนาย หาปริมาณหมู่ฟังก์ชัน (functional group) บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล (Nicolet; Magna-IP™ spectrometer 750)

3) เทคนิค Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาปริมาณแพลเลเดียมในสารตัวอย่าง

4) เทคนิค CO chemisorption

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหา active site ของแพลเลเดียมในสารตัวอย่าง

๕) เทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อใช้หาปริมาณธาตุบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล

6) ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน (*Nitrogen Adsorption - Desorption Isotherm*) ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน ถูกนำไปวัดสมมูลการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน (BEL Japan Inc; BELSORP28) ซึ่งผลที่ได้จากเส้นสมมูลดังกล่าวสามารถนำไปคำนวณหา

1. ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore) ด้วยเทคนิควิธี Dollimore and Heal
2. การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore Radius Size Distribution) ด้วยเทคนิควิธี Dollimore and Heal
3. พื้นที่ผิว BET ด้วยแบบจำลองของ Brunauer, Emmett and Teller

ซึ่งการคำนวณสามารถดูรายละเอียดได้จาก S.J Gregg and K.S.W. Sing, 1982

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลของการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจล โดยการใช้กรดไนตริกและพลาสมา โดยศึกษาโครงสร้างของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจลที่เตรียมโดยใช้คลื่นเหนือเสียง และไม่ได้ใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียมซึ่งสภาวะการเตรียมเริ่มแรกที่แตกต่างกัน มีผลต่อสมบัติความเป็นรูพรุนของ รีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งการเตรียมโดยไม่ใช้คลื่นเหนือเสียงในภาวะเริ่มต้นซึ่งจะได้ รีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ (Mesoporous Carbon Gel) และถ้าใช้คลื่นเหนือเสียงในภาวะเริ่มต้น จะได้ คาร์บอนที่มีสัดส่วนของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ (3 Dimensional Interconnected Macroporous Monolith; 3D-IMM)

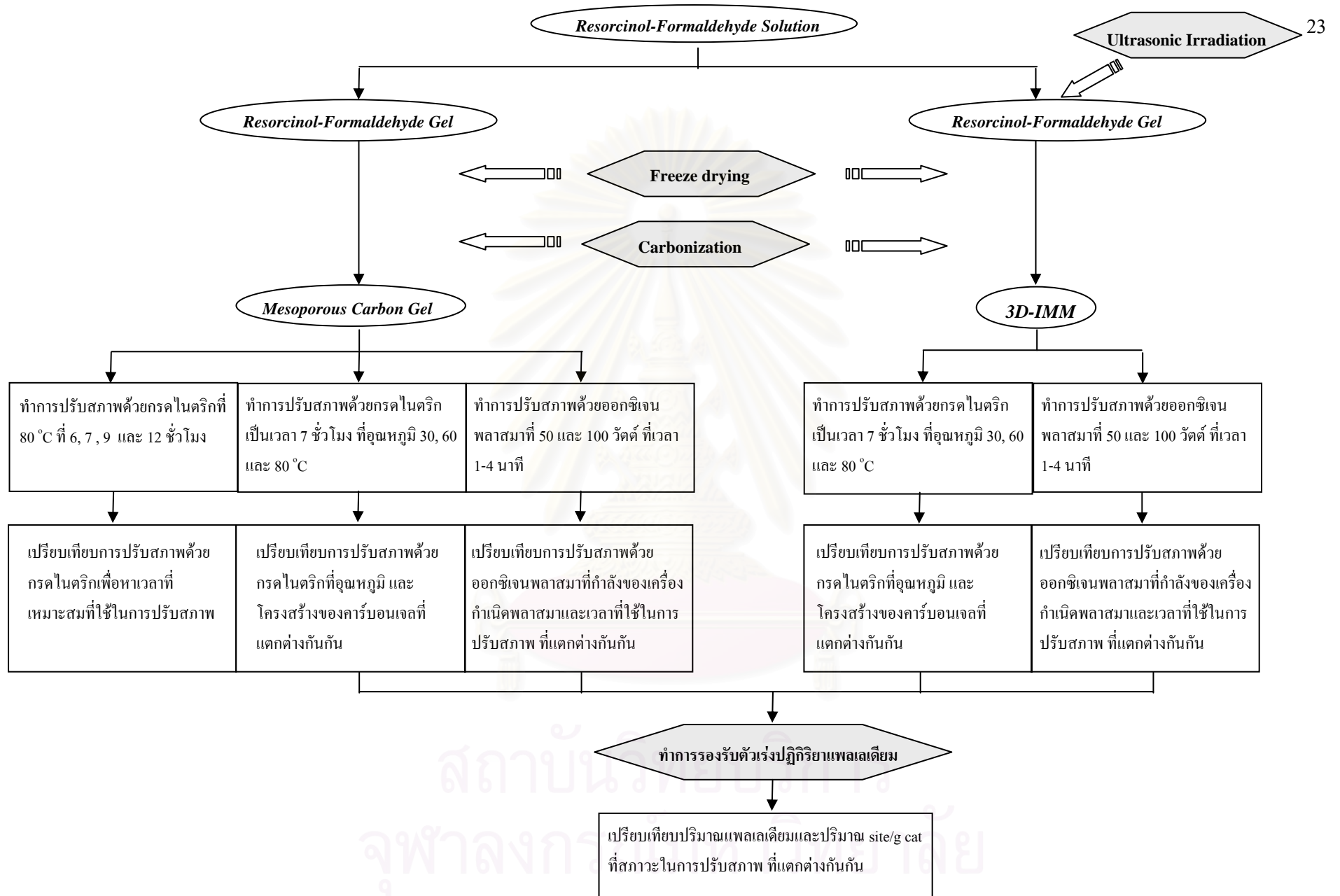
สำหรับผลการศึกษาและอภิปรายผลจะแบ่งเป็น 2 ส่วน ตามลักษณะการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คือ

-การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก

-การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยพลาสมา

4.1 การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก

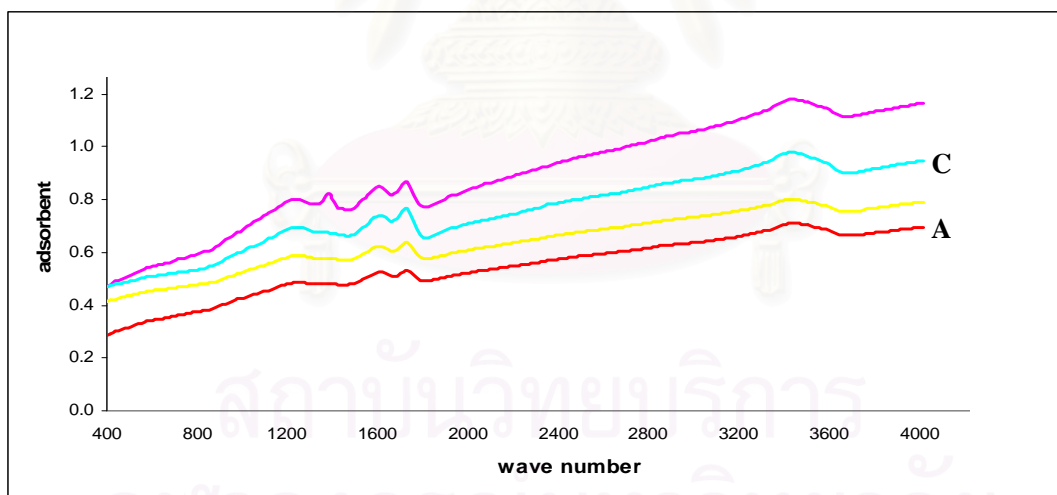
ในส่วนนี้จะศึกษาถึงการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก โดยศึกษาถึงผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซและแบบคาร์บอนที่มีสัดส่วนของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ การกระจายขนาดคาร์สิมูรูพรุนของรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ฟังก์ชันกรุป และหาปริมาณและ active site ของแพลเลเดียมบนพื้นผิวของคาร์บอน ภายหลังจากการนำมารองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม



รูปที่ 4.1 แผนผังศึกษาผลของการใช้กรดไนตริกในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล

4.1.1 การศึกษาหาเวลาที่เหมาะสมเพื่อใช้กรดไนตริกในการปรับสภาพพื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล

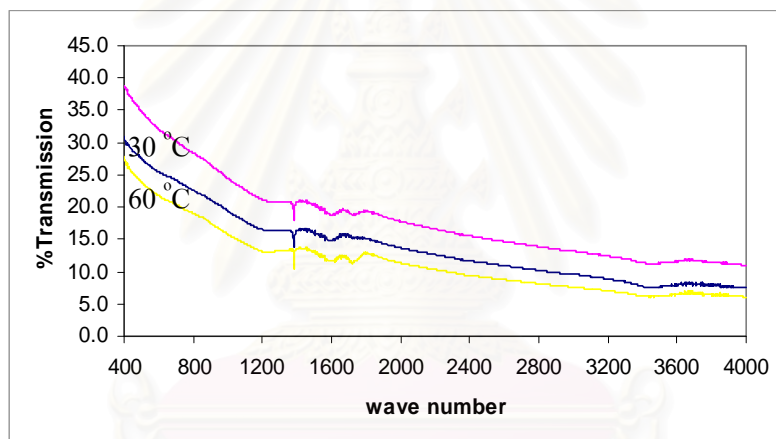
จากการนำเอา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซมาทำการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6, 7, 9 และ 12 ชั่วโมง หลังจากผ่านไป เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจสอบหาปริมาณหมู่ฟังก์ชัน (functional group) บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซด้วยเครื่อง *Fourier Transform Infrared (FTIR)* ยี่ห้อ Nicolet; Magna-IP™ spectrometer 750 แล้วนำข้อมูลมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง wave number กับ adsorbent ดังกราฟที่ 1 พบว่า เมื่อทำการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 6, 7, 9 และ 12 ชั่วโมง หลังจากผ่านไป เป็นเวลา 6 ชั่วโมง รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยพบ พีคที่ 3500 cm^{-1} จะพบหมู่ -OH และที่ $1460\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ จะพบหมู่ $\text{-CH}_2\text{-}$ และที่ 1640 cm^{-1} จะพบหมู่ C=O ซึ่งหลังจากทำการการปรับสภาพเป็นเวลา 7 ชั่วโมง พบว่าจะพีคเกิดความสูงที่สุด แต่ที่เวลา 9 และ 12 ชั่วโมงไม่พบการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น [L.Marjolein, 2001.]



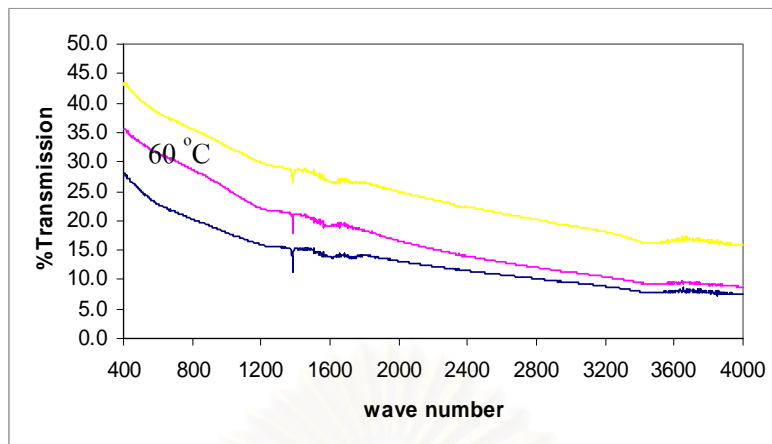
รูปที่ 4.2 ผลของ FTIR ที่ทำการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ที่เวลาต่างๆ : A)ที่เวลา 6 ชั่วโมง, B) ที่เวลา 7 ชั่วโมง, C)ที่เวลา 9 ชั่วโมงและ D)ที่เวลา 12 ชั่วโมง

4.1.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอน เจลด้วยกรดไนตริก

จากรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อปรับสภาพที่รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าที่ 80 องศาเซลเซียส จะมีโอกาสพบหมู่ฟังก์ชันได้สูงกว่าที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยพบ พีคที่ 3500 cm^{-1} จะพบหมู่ -OH และที่ $1460\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ จะพบหมู่ $\text{-CH}_2\text{-}$ และที่ 1640 cm^{-1} จะพบหมู่ C=O เช่นเดียวกับรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าจะได้ผลแบบเดียวกัน[L.Marjolein, 2001.]



รูปที่ 4.3 ผลของ FTIR ที่เวลาการการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.4 แสดงผลของ FTIR ที่เวลาการการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิของกรดไนตริก ที่ 30 60 และ 80 องศาเซลเซียส

4.1.3 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติความเป็นรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอน ภายหลังการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆ

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงสมบัติความเป็นรูพรุนของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุภายหลังจากการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกโดยศึกษาจาก ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน และภาพถ่าย SEM

การศึกษาผลของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน

จากการนำ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ไปตรวจสอบสมบัติการดูดซับ-คายซับ ก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน แล้วนำข้อมูลมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของของไหลที่ถูกดูดซับ (Vol. at STP) กับความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure, P/P_0) กราฟที่ได้คือ ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน ดังรูปที่ 4.5(a), 4.5(b), 4.5(c), 4.5(d) พบว่ามีลักษณะไอโซเทอมเป็น Type IV ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนภายในโครงสร้างของวัสดุดังกล่าวเป็นแบบมีโซ [K.S.W. Sing et.al., 1982] ส่วนไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน ดังกราฟรูปที่ 4.6(a), 4.6(b), 4.6(c), 4.6(d) พบว่ามีลักษณะไอโซเทอมเป็น Type II ตามการจำแนกของ IUPAC บ่งบอกถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนที่มีขนาดแมคโครพอรีได้

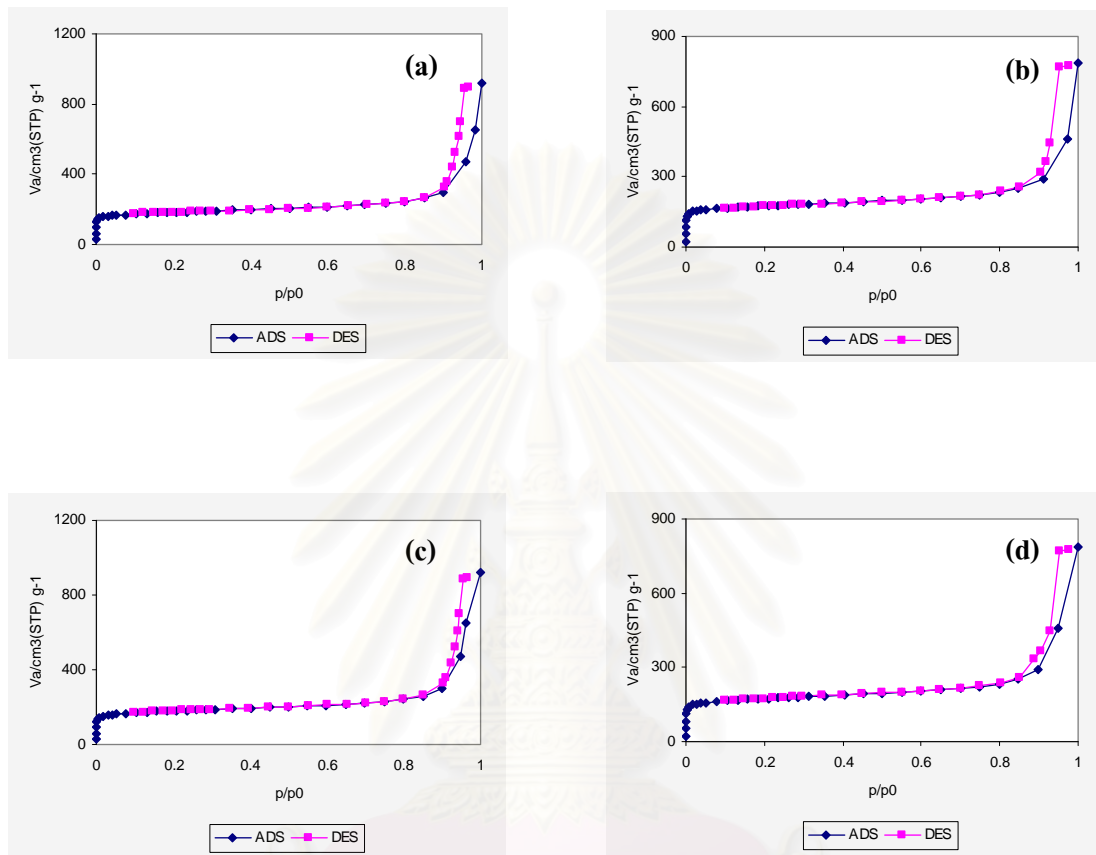
จากผลดังกล่าวสามารถคำนวณลักษณะสมบัติรูพรุนซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งประกอบไปด้วยค่าต่างๆ ดังนี้

- ปริมาตรรูพรุนแบบไมโคร (Micropore volume; V_{mic})
- ปริมาตรรูพรุนแบบมีโซ (Mesopore volume; V_{mes})
- รัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Peak Radius of Mesopore Size Distribution; R_p)
- พื้นที่ผิว BET (BET Surface Area; S_{BET})

ตารางที่ 4.1 ค่าลักษณะสมบัติรูพรุนของ รีโซซินอล-ฟอร์มาดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน

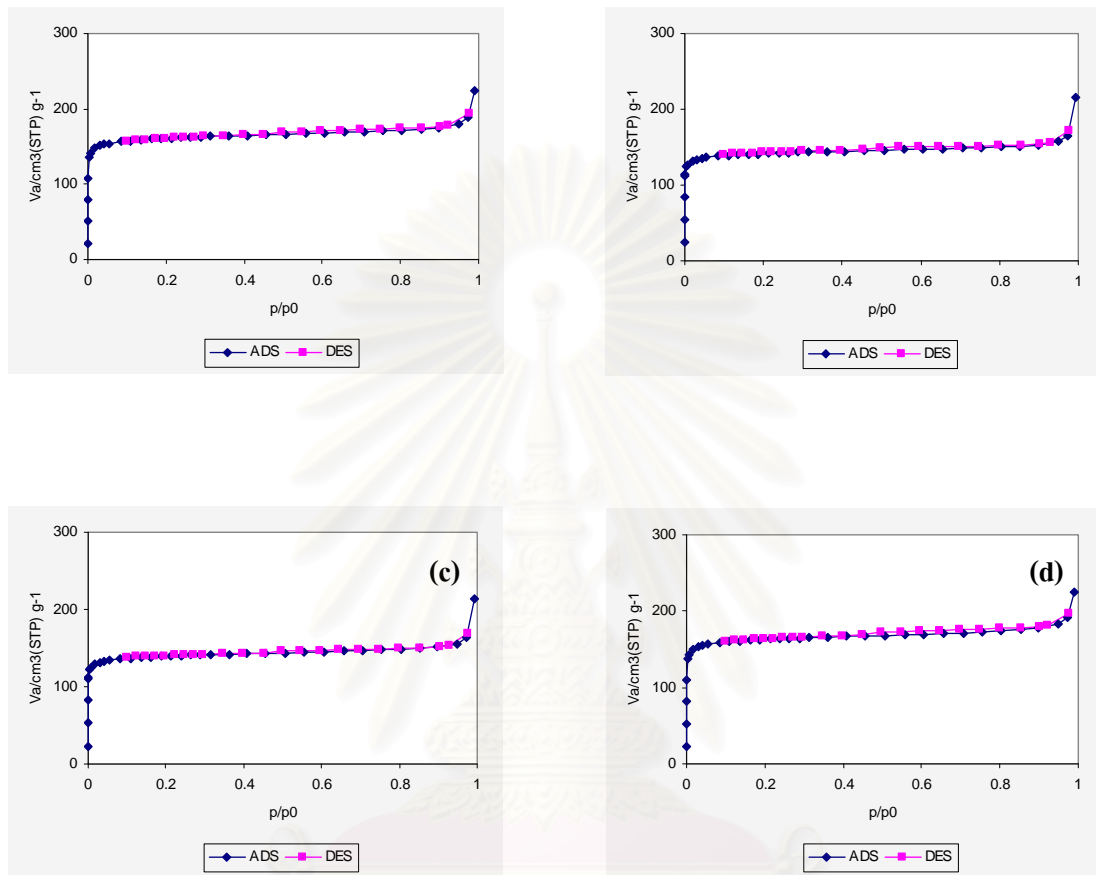
Sample	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	R_p (nm)	S_{BET} (m^2/g)
M	0.2621	1.0961	9.239	563.43
30 M	0.2849	1.1321	9.346	597.23
60 M	0.2843	1.1212	9.416	563.14
80 M	0.2867	0.9157	7.8461	569.69
IMM	0.2051	0.1253	2.346	533.76
30 IMM	0.2564	0.1279	2.983	512.46
60 IMM	0.2154	0.1195	3.1336	410.47
80 IMM	0.2519	0.1113	2.6211	529.94

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



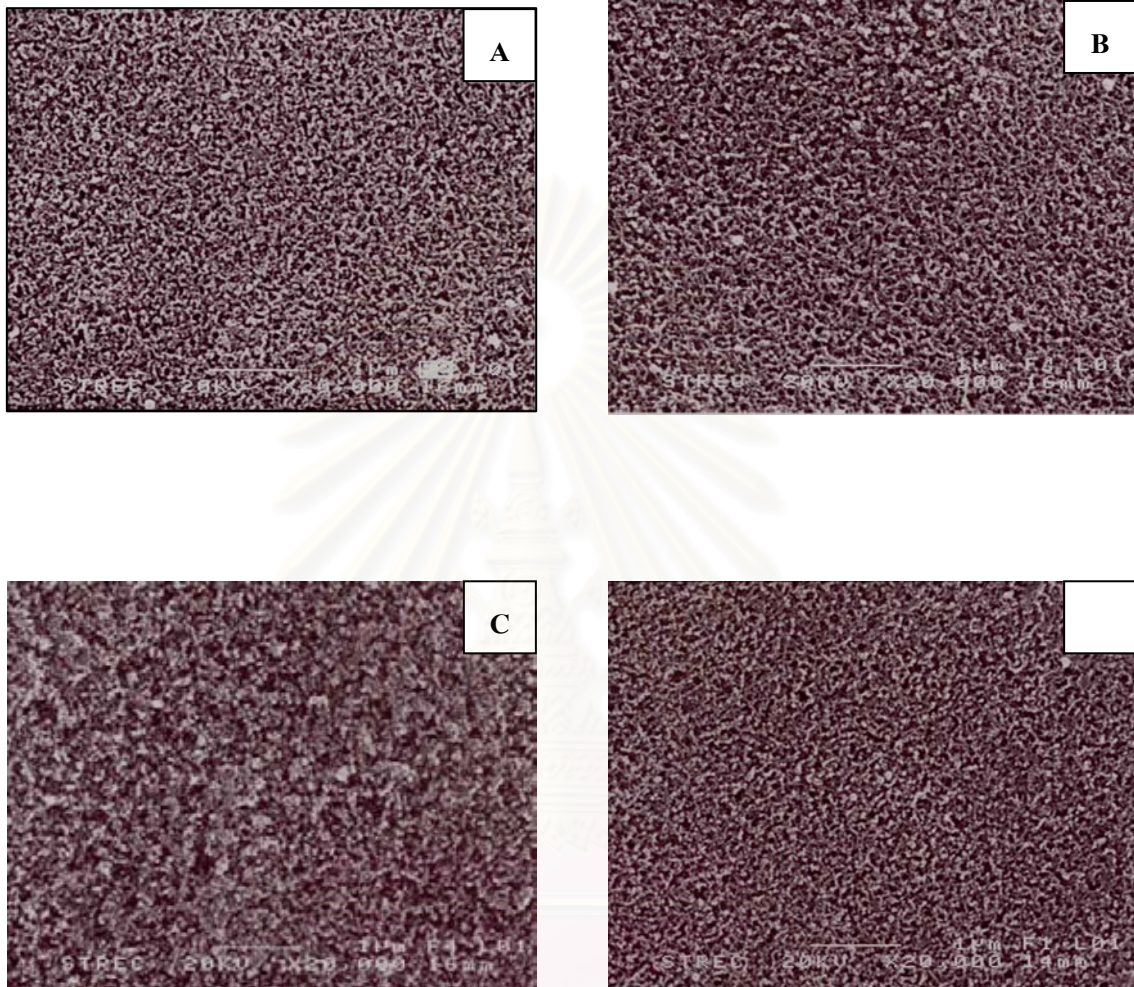
รูปที่ 4.5 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน (a) ยังไม่ทำการปรับสภาพ (b) 30 องศาเซลเซียส (c) 60 องศาเซลเซียส และ (d) 80 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

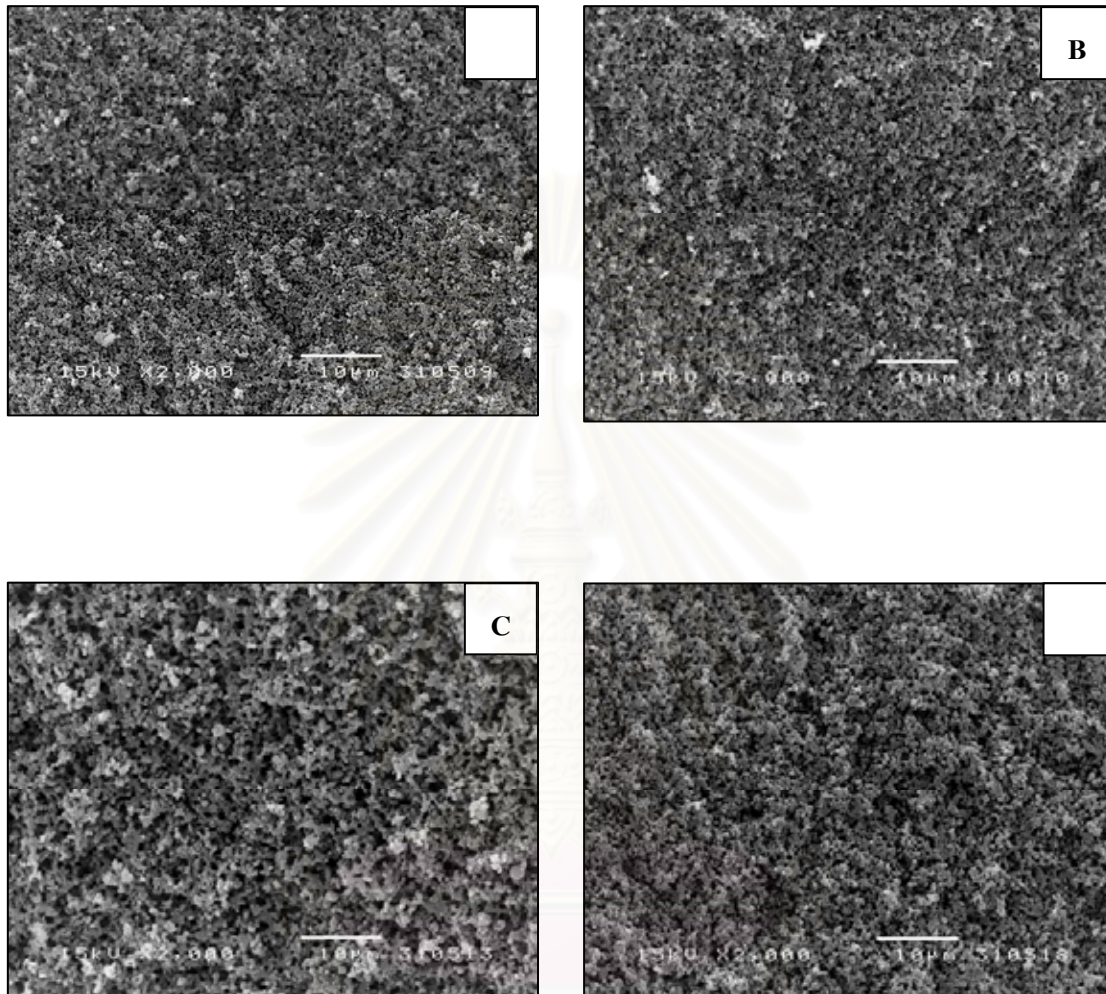


รูปที่ 4.6 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่างๆกัน (a) ยังไม่ทำการปรับสภาพ (b) 30 องศาเซลเซียส (c) 60 องศาเซลเซียส และ (d) 80 องศาเซลเซียส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (a) ยังไม่ทำการปรับสภาพ (b) 30 องศาเซลเซียส (c) 60 องศาเซลเซียส และ (d) 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (a) ยังไม่ทำการปรับสภาพ (b) 30 องศาเซลเซียส (c) 60 องศาเซลเซียส และ (d) 80 องศาเซลเซียส

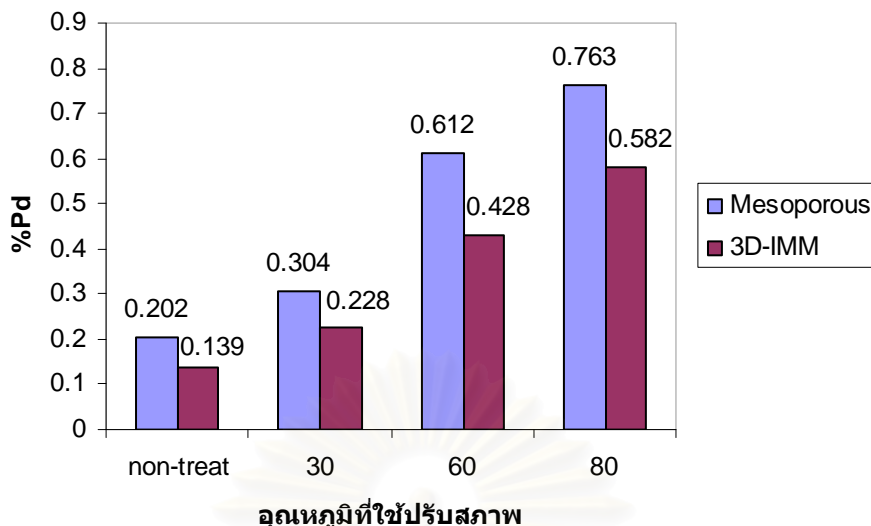
ภายหลังจากการนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนำไปทำการตรวจวิเคราะห์ด้วย ไอโซโทมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน และภาพถ่าย SEM พบว่าภายหลังจากการปรับสภาพด้วยกรดไนตริก รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลยังสามารถรักษาสสมบัติโครงสร้างความเป็นรูพรุนเอาไว้ได้

4.2 การนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลมารองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม

ภายหลังจากการนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนำไปทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม โดยทำการตรวจสอบปริมาณแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บริเวณพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล โดยทำการชะแพลเลเดียมที่อยู่บริเวณพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยกรด แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP AA และทำการตรวจสอบการกระจายตัว ของแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บริเวณพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล โดยใช้วิธีการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์

4.2.1 การศึกษาหาปริมาณแพลเลเดียมบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล

ภายหลังจากการนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนำไปทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP AA โดยพบว่าเมื่อนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนำไปทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม นั้นมีผลทำให้พื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลมีความสามารถในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกโดยจากรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพเพิ่มมากขึ้นจะมีผลทำให้รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลนั้นสามารถรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้เพิ่มมากขึ้นทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ และพบว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซจะมีความสามารถในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้ดีกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ที่อุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพเดียวกัน

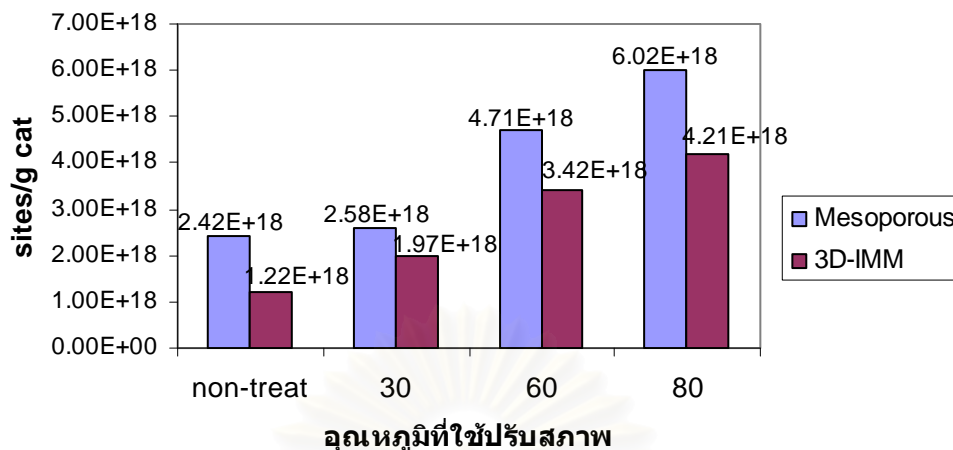


รูปที่ 4.9 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมที่ทำการตรึงบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่สภาวะต่างๆ

อาจจะเป็นเพราะว่าภายหลังจากทำการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล ด้วยกรดไนตริก นั้นมีผลทำให้พื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล มีการเปลี่ยนแปลงโดยเกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้น ทำให้มีผลให้สามารถตรวจพบปริมาณแพลเลเดียมได้มากขึ้นด้วย

4.2.2 การศึกษาผลการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์

ทำการตรวจสอบการกระจายตัวของแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บริเวณพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจล โดยใช้การดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์โดยพบว่าเมื่อนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนำไปทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมนั้น มีผลทำให้ตรวจพบปริมาณ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริก โดยจากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพเพิ่มมากขึ้นจะมีผลทำให้รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลนั้นทำให้ตรวจพบปริมาณ site/g cat บนพื้นผิวได้เพิ่มมากขึ้นทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ และพบว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซจะสามารถตรวจพบปริมาณ site/g cat ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ที่อุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพเดียวกัน



รูปที่ 4.10 ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกที่สภาวะต่างๆ

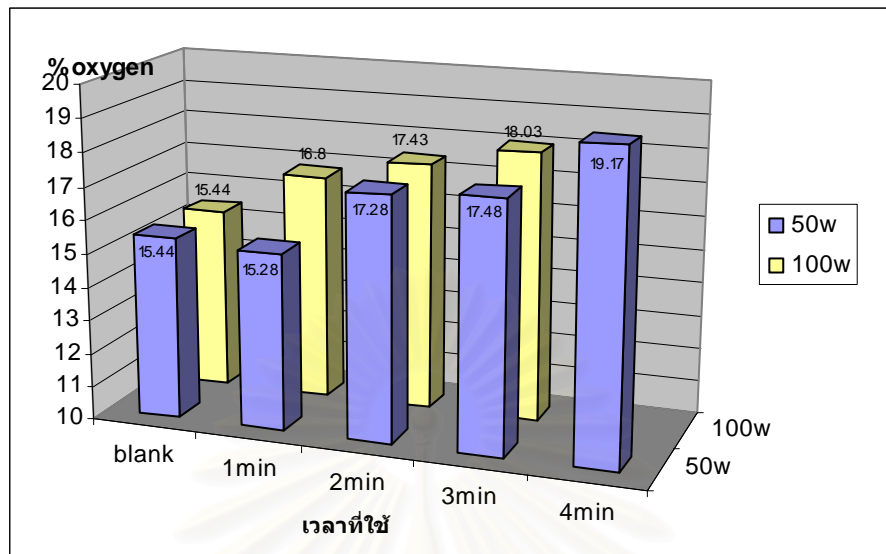
จากข้อมูลข้างต้น การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยกรดไนตริก นั้นทำพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจลเกิดหมู่ฟังก์ชันกรุป เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม โดยเมื่ออุณหภูมิของกรดไนตริกที่เพิ่มสูงขึ้นมีแนวโน้มทำให้ภายหลังจากการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม สามารถตรวจพบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้มากขึ้น ทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซและแบบคาร์บอนที่มีลักษณะของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิของกรดไนตริกที่เพิ่มสูงขึ้นมีผลทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลได้ดีมากขึ้นด้วย โดยรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ มีแนวโน้มที่จะสามารถตรวจพบ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลแบบคาร์บอนที่มีลักษณะของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ อาจจะเนื่องมาจากคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ อาจมีความเหมาะสมในสร้างหมู่ฟังก์ชันกรุปหรือการเกาะยึดของโลหะแพลเลเดียมได้ดีกว่าคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบแมคโคร

4.3 การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลด้วยพลาสมา

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจลด้วยพลาสมา โดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด โดยศึกษาถึงกำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมาและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซและแบบคาร์บอนที่มีลักษณะของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ปริมาณของออกซิเจนบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด ตลอดจนปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด

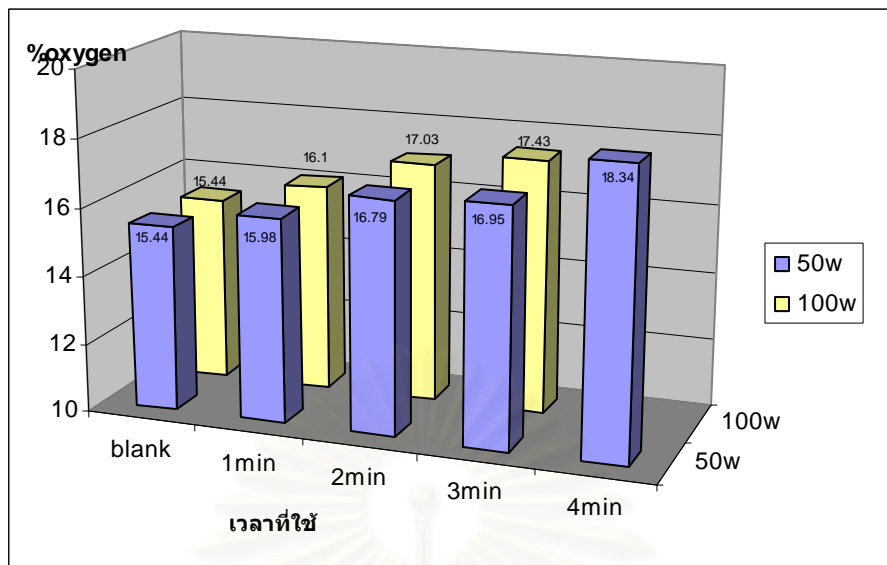
4.3.1 การศึกษาปริมาณของออกซิเจนบนพื้นผิวของ พลาสมารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด

หลังจากปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลดด้วยพลาสมาโดยใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด โดยทำการหาปริมาณออกซิเจนภายหลังทำการปรับสภาพด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) แล้วนำข้อมูลที่ได้ออกไป เขียนกราฟปริมาณออกซิเจนกับเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพและกำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมา โดยจากรูปที่ 4.11 พบว่าภายหลังการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลดที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซที่กำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมา 50 วัตต์ ปริมาณของออกซิเจนจะมีค่าสูงขึ้น โดยจะสังเกตได้ชัดที่เวลาการปรับสภาพ 2 นาทีขึ้นไป และสูงสุดที่เวลาการปรับสภาพ 4 นาที โดยหลังจากเวลาการปรับสภาพ 4 นาทีและรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลดจะเกิดการ Burn off ขึ้นที่บริเวณผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลด ส่วนที่กำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมา 100 วัตต์ จะพบการเปลี่ยนแปลงตั้งแต่เวลาการปรับสภาพ นาทีขึ้นไป และสูงสุดที่เวลาการปรับสภาพ 3 นาที โดยหลังจากนั้นจะเกิดการ Burn off ขึ้นที่บริเวณผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลดเช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.11 ปริมาณออกซิเจน บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่สภาวะต่างๆ

จากรูปที่ 4.12 พบว่าภายหลังการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลแบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่กำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมา 50 วัตต์ ปริมาณของออกซิเจนจะมีค่าสูงขึ้น โดยจะสังเกตได้ชัดที่เวลาการปรับสภาพ 1 นาทีขึ้นไป และสูงสุดที่เวลาการปรับสภาพ 4 นาที โดยหลังจากเวลาการปรับสภาพ 4 นาทีและ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลจะเกิดการ Burn off ขึ้นที่บริเวณผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ส่วนที่กำลังของเครื่องกำเนิดออกซิเจนพลาสมา 100 วัตต์ จะพบการเปลี่ยนแปลง ตั้งแต่เวลาการปรับสภาพ นาทีขึ้นไป และสูงสุดที่เวลาการปรับสภาพ 3 นาทีโดยหลังจากนั้นจะเกิดการ Burn off ขึ้นที่บริเวณผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลเช่นเดียวกัน โดยรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซจะสามารถตรวจพบปริมาณของออกซิเจนได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลแบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุเล็กน้อย



รูปที่ 4.12 ปริมาณออกซิเจน บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล แบบคาร์บอนที่มีลักษณะของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่สภาวะต่างๆ

4.3.2 การศึกษาปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่เปลี่ยนแปลงไปในการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ภายหลังจากการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา โดยจากตารางที่ 4.2 พบว่าภายหลังจากการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซด้วยกำลัง 50 วัตต์ ที่เวลาการปรับสภาพ 1 และ 2 นาที ปริมาตรยังไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยหลังจาก 3 นาที ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซเริ่มมีขนาดเล็กลงเหลือ 24.99 เปอร์เซ็นต์ และที่ 4 นาที เหลือเพียง 7.59 เปอร์เซ็นต์ ขณะที่กำลัง 100 วัตต์ ที่เวลาปรับสภาพมากขึ้น ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซก็มีแนวโน้มลดลง โดยจากตารางที่ 4.3 รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล แบบคาร์บอนที่มีลักษณะของช่องว่างแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ เมื่อเวลาการปรับสภาพเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ก็มีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกัน เนื่องจากเมื่อทำการปรับสภาพเป็นเวลานานขึ้น รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล จะเกิดการ Burn off ขึ้น ป็นสาเหตุทำให้รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจล มีปริมาตรเล็กลง

ตารางที่ 4.2 ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่สภาวะต่างๆ

กำลังที่ใช้ (วัตต์)	เวลาที่ใช้ปรับสภาพ (นาที)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (เซนติเมตร)	ความยาว (เซนติเมตร)	ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	% Burn off
50w	1min	0.21	3.50	0.49	0.00
	2min	0.21	3.50	0.49	0.00
	3min	0.14	3.02	0.19	61.65
	4min	0.09	2.05	0.05	89.24
100w	1min	0.20	3.50	0.44	0.00
	2min	0.15	3.01	0.21	51.63
	3min	0.08	1.98	0.04	90.95

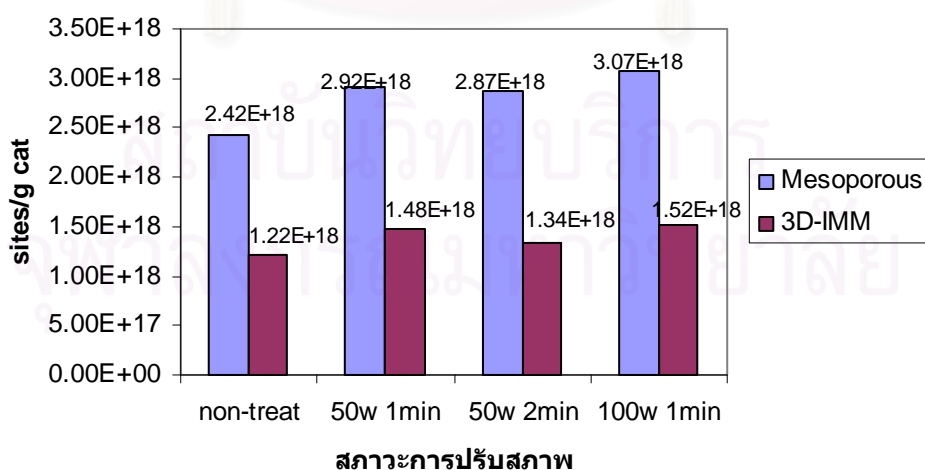
ตารางที่ 4.3 ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล แบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา ที่สภาวะต่างๆ

กำลังที่ใช้ (วัตต์)	เวลาที่ใช้ปรับสภาพ (นาที)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (เซนติเมตร)	ความยาว (เซนติเมตร)	ปริมาตร (ลูกบาศก์เซนติเมตร)	% Burn off
50w	1min	0.22	3.50	0.53	0.00
	2min	0.22	3.50	0.53	0.00
	3min	0.12	2.94	0.13	75.01
	4min	0.08	2.01	0.04	92.41
100w	1min	0.22	3.50	0.53	0.00
	2min	0.12	2.99	0.14	74.58
	3min	0.08	1.97	0.04	92.56

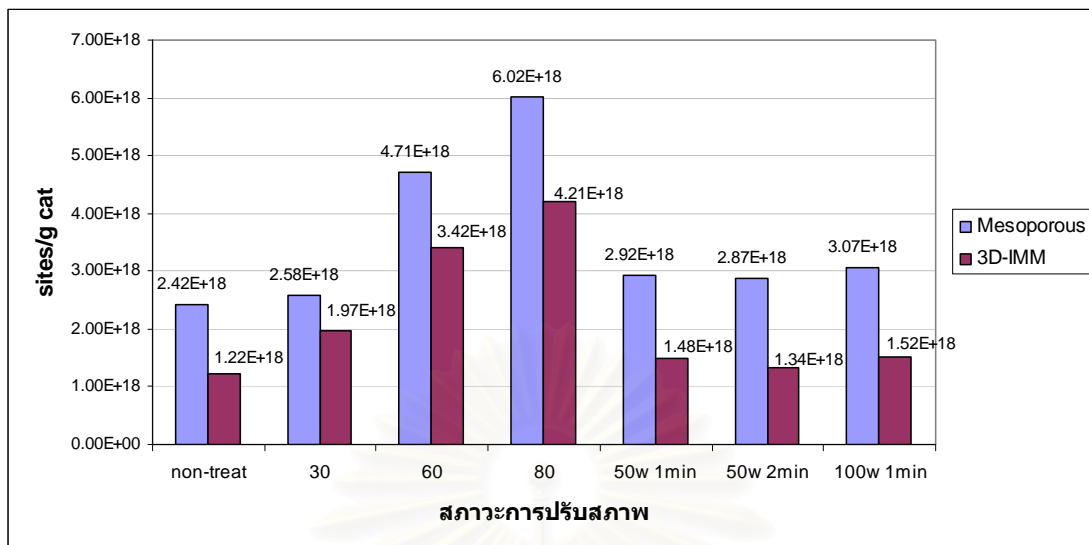
จากข้อมูลข้างต้น เมื่อปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์และเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพมากขึ้นจะทำให้สามารถตรวจพบออกซิเจนบนพื้นผิวได้มากขึ้นแต่ก็มีโอกาสทำให้เกิดการ Burn off บริเวณพื้นผิวทำให้ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจลเกิดความเสียหายได้เช่นเดียวกันทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ คาร์บอนเจล ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซและแบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบแมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ

4.3.3 การศึกษาผลการดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์

ภายหลังจากการปรับสภาพโดยใช้ออกซิเจนพลาสมา นำรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ไม่เกิดการ burn off มาทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม โดยทำการตรวจสอบการกระจายตัวของแพลเลเดียมที่ตรึงอยู่บริเวณพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจล โดยใช้การดูดซับด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยพบว่าเมื่อนำเอารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมาไปทำการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมนั้น มีผลทำให้ตรวจพบปริมาณ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ไม่ได้ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสมา โดยจาก **รูปที่ 4.13** พบว่าเมื่อกำลังของออกซิเจนพลาสมาที่ใช้ในการปรับสภาพเพิ่มมากขึ้นจะมีผลทำให้รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลนั้นทำให้ตรวจพบปริมาณ site/g cat บนพื้นผิวได้เพิ่มมากขึ้นทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซและรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ และพบว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซจะสามารถตรวจพบปริมาณ site/g cat ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ที่อุณหภูมิของกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับสภาพเดียวกัน โดยที่ กำลังของออกซิเจนพลาสมาที่ 50 วัตต์ เมื่อเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพเพิ่มขึ้นพบว่าปริมาณของปริมาณ site/g cat ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนขึ้น ทั้งรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนที่มีแบบรูพรุนแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ และพบว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีช่องว่างรูพรุนแบบมีโซ



รูปที่ 4.13 ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยพลาสมาที่สภาวะต่างๆ



รูปที่ 4.14 ปริมาณของ site/g cat บนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกและพลาสติกในสภาวะต่างๆ

จากรูปที่ 4.14 พบว่าการปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนั้นสามารถตรวจพบปริมาณ site/g cat ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสติก อาจเป็นเพราะการปรับสภาพด้วยกรดไนตริกนั้นสามารถทำให้พื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลนั้นเกิดหมู่ฟังก์ชันกรุปทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้ดีกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่ผ่านการปรับสภาพด้วยออกซิเจนพลาสติกซึ่งสามารถตรวจพบปริมาณออกซิเจนได้ที่บริเวณผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลเท่านั้น และรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ มีแนวโน้มที่จะสามารถตรวจพบ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์คาร์บอนเจลแบบคาร์บอนที่มีสัณฐานของช่องว่างแบบเมโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะลุถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ อาจจะเนื่องมาจากคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ อาจมีความเหมาะสมในสร้างหมู่ฟังก์ชันกรุปทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมได้ดีกว่าคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโคร

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

การปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจด นิยมใช้วิธีการทำปฏิกิริยากับ oxidizing gases หรือใช้สารละลาย โดยนิยมใช้ได้แก่การปรับสภาพด้วยกรดไนตริกและพลาสมาเพราะวิธีการที่ไม่ยุ่งยากและประสิทธิภาพที่ดี โดยงานวิจัยนี้ได้นำวิธีการปรับสภาพด้วยกรดไนตริก และออกซิเจนพลาสมาในการทำปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจดที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซและรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดที่มีลักษณะรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ โดยภายหลังจากการปรับสภาพโดยใช้สารละลายกรดไนตริกแล้วทำให้พื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจด นั้นเกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้น โดยยังสามารถรักษาสมบัติความเป็นรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดทั้งสองชนิดเอาไว้ได้ และเมื่อผ่านการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดแล้วจะนำรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดที่ได้ไปทำการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิของสารละลายกรดไนตริก เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมมีมากขึ้นอีกทั้งการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนพื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจด ได้ดีขึ้นด้วย โดยรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซ สามารถตรวจพบปริมาณแพลเลเดียม ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดที่มีลักษณะรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ที่สภาวะการปรับสภาพเดียวกัน โดยเนื่องมาจากคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซ มีความเหมาะสมในสร้างหมู่ฟังก์ชันกรุปหรือการเกาะยึดของโลหะแพลเลเดียมได้ดีกว่าคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบแมคโคร

นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ออกซิเจนพลาสมาในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดนั้นทำให้ปริมาณออกซิเจนบนพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจดนั้นมีปริมาณมากขึ้น มีผลทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมบนพื้นผิวของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจด ได้ดีขึ้นด้วยโดยรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจดที่มีลักษณะรูพรุนแบบมีโซ สามารถตรวจพบปริมาณออกซิเจน ได้มากกว่ารีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจด

ที่มีลักษณะรูพรุนแบบแมคโครระหว่างอนุภาคคาร์บอนที่เชื่อมทะเลถึงกันทั่วทั้งเนื้อวัสดุ ที่สภาวะการปรับสภาพเดียวกัน

สำหรับผลการศึกษาอื่นๆที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. เวลาที่เหมาะสมในการใช้สารละลายกรดไนตริกในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนเจลนั้นได้แก่ 7 ชั่วโมง
2. การใช้ออกซิเจนพลาสมาในการปรับสภาพพื้นผิวของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลนั้นทำให้ปริมาตรของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลดลงเมื่อใช้เวลาในการปรับสภาพตั้งแต่ 3 นาทีขึ้นไป ที่กำลัง 50 วัตต์ และ 2 นาทีขึ้นไปที่ 100 วัตต์
3. การปรับสภาพรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนเจลโดยใช้สารละลายกรดไนตริกนั้นให้ผลดีกว่าการปรับสภาพโดยใช้ออกซิเจนพลาสมาทั้งในด้านค่าใช้จ่ายที่ถูกลงและประสิทธิภาพที่ดีกว่า



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- A. Francony, C. Petrier. Sonochemical Degradation of Carbon Tetrachloride in Aqueous Solution at Two Frequencies. Ultrason. Sonochem. 3 (1996): S77-S82.
- A. Henglein, C. Kormann. Scavenging of OH Radicals Produced in the Sonolysis of Water. Int. J. Radiat. Biol. 48 (1985): 251-258.
- C.M. Sehgal, S.Y. Wang. Threshold Intensities and Kinetics of Sonoreaction of Thymine in Aqueous Solutions at Low Ultrasonic Intensities. J. Am. Chem. Soc. 103 (1981): 6606-6611.
- F. Contamine, F. Faid, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas. Chemical Reactions Under Ultrasound. Chem. Eng. Sci. 49 (1994): 5865-5873.
- G.O.H. Whillock, B.F. Harvey. Ultrasonically Enhanced Corrosion of 304L Stainless steel. Ultrason. Sonochem. 4 (1997): 33-38.
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki. Influence of Freeze-Drying Conditions on the Mesoporosity of Organic Gels as Carbon Precursors. Carbon 38 (2000): 1099 - 1105.
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki. Preparation of Mesoporous Carbon by Freeze Drying. Carbon 37 (1999): 2049 - 2055.
- H. Tamon, H. Ishizaka. Influence of Gelation Temperature and Catalyst on the Mesoporous Structure of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. J. of Colloid and Interface Sci. 223 (2000): 305-307.
- H. Tamon, S.R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, T. Yamamoto, . Microwave Drying for Preparation of Mesoporous Carbon . Adsorption Science and Technology. (2003): 99-103.
- H. Thompson, L.K. Doraiswamy. Sonochemistry: Science and Engineering. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 1215-1249.
- H. Marsh, F.R. Reinoso. Science of Carbon Materials. 2000.
- J.A. Ritter , S.A. Al-Muhtasep. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Adv. Mater. 15, 2 (2003): 101-114.
- J.A. Ritter, C. Lin. Effect of Synthesis pH on the Structure of Carbon Xerogel. Carbon 35, 9 (1997): 1271-1278.

- J.L. Kascmitter, S.T. Mayer, R.W. Pekala. U.S. Patent 5 789 388, 1998.
- J.P. Lorimer, T.J. Mason. Sonochemistry: Part-1 The Physical Aspects. Chem. Soc. Rev. 16, 1 (1987): 239-274
- K. Pavel, R. Albert, L.Kiwi-Minsker. Microwave plasma assisted preparation of Pd-nanoparticles with controlled dispersion on woven activated carbon fibres. Catalysis Today 102 (2005) 133–141.
- K.J. Moulton, S. Koritara, E.N. Frankel. Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 60, 7 (1983): 1257-1258.
- K.J. Moulton, S. Koritara, K. Warner, E.N. Frankel. Continuous Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 64, 4 (1987): 542-547.
- K.S.W. Sing, S.J. Gregg. Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd edition. New York: Academic Press, 1982.
- L.M. Toebes, A. Jos van Dillen, P.K. de Jong. Synthesis of supported palladium catalysts. Journal of molecular catalyst 173 (2001) 75–98.
- M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. Perez-Mendoza. Effect of Some Oxidation Treatments on the Textural Characteristics and Surface Chemical Nature of an Activated Carbon. Colloid and Interface Science 222 (2000) 233–240.
- M. Gutierrez, A. Henglein, Chemical Action of Pulsed Ultrasound. J. Phys. Chem. 94, 9 (1990): 3625-3628.
- M.H. Entezari, P. Kruus, R. Oton. The Effect of Frequency on Sonochemical Reaction. Ultrason. Sonochem. 4 (1997): 49-54.
- N. Ratoasinoro, F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas. Power Measurement in Sonochemistry. Ultrason. Sonochem. 2, 1 (1995): S43-S47.
- N. Tonanon, A. Siyasukh, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon. Improvement of Mesoporosity of Carbon Cryogels by Ultrasonic Irradiation. Carbon 43 (2005): 525-521.
- N. Tonanon, W. Tanthapanichakoon, T. Yamamoto, H. Nishimura, S.R. Mukai, H. Tamon. Influence of Surfactants on Porous Properties of Carbon Cryogels Prepared Sol-Gel Polycondensation of Resorcinol and Formaldehyde. Carbon 41 (2003): 2981-2990.

- N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard. Porous Carbon Xerogels with Texture Tailored by pH Control during Sol-Gel Process. Carbon 42 (2004): 619-628.
- R.W Pekala, J.C Faemer, C.T Alviso, T.D. Tran, S.T Mayer, J.M. Miller, B. Dunn. Carbon Aerogels for Electrochemical Applications. J. Non-Cryst. Solids. 225 (1998): 74-80.
- R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. Lemay. In Chemical Processing of Advanced Materials. New York: John Wiley and Sons. 1992.
- R.W. Pekala. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. J. of Mat. Sci. 24 (1989): 3221-3227.
- R.W. Pekala. U.S. Patent 4 873 218. 1989.
- S. Bertho, O. Barbieri, F. Ehrbuger-Dolle, E. Geissler, P. Achard, F. Bley . J. Non-Cryst. Solids. 285 (2001): 154-162.
- S. Lowell, J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity. 2nd edition. New York: Chapman and Hall, 1984.
- T. Yamamoto, S.R. Mukai, A. Endo, M. Nakaiwa and H. Tamon. Interpretation of Structure Formation during the Sol-gel Transition of a Resorcinol-Formaldehyde Solution by Population Balance. J. of Colloids Interface Sci. 264 (2003): 532-537.
- T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon. Control of Mesoporosity of Carbon Gels Prepared by Sol-gel Polycondensation and Freeze Drying. J. Non-Cryst Solids. 288 (2001): 46-55.
- T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S.R Mukai, H. Tamon. Dynamic and Static Light Scattering on the Sol-gel Transition of Resorcinol-Formaldehyde Aqueous Solution. J. of Colloids Interface Sci. 245 (2002): 391-396.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอุกฤษ กิจศิริเจริญชัย เกิดเมื่อวันที่ 11 กรกฎาคม พ.ศ. 2525 จบการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย นนทบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต จาก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2546 หลังจากนั้นได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2547 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2549



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย