

โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนสูงจากแคลเซียมคาร์ไบด์

Synthesis of Carbon-rich Materials from Calcium Carbide

ชื่อนิสิต นาย ภูมิ สังข์สุวรรณ เลขประจำตัว 5433130123

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2557

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนสูงจากแคลเซียมคาร์ไบด์

Synthesis of Carbon-rich Materials from Calcium Carbide



โดย
นายภูมิ สังข์สุวรรณ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การส่งเคราะห์วัสดุคาร์บอนสูงจากแคลเซียมคาร์ไบด์

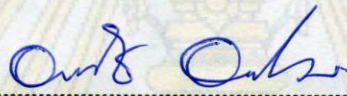
โดย นายภูมิ สังข์สุวรรณ

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

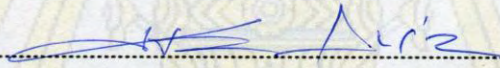
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



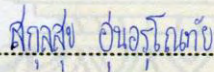
(ผศ. ดร. อนวัช อาชวาคม)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธิ์)

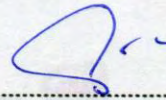
อาจารย์ที่ปรึกษา



(อ.ดร. สกฤษ สุขอรุณทัย)

กรรมการ

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(รศ.ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน 22 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ



ดีมาก



ดี



พอใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนสูงจากแคลเซียมคาร์ไบด์
 ชื่อนิสิตในโครงการ นายภูมิ สังข์สุวรรณ เลขประจำตัว 5433130123
 ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รศ. ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธิ์
 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

Carbide-derived Carbon (CDC) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น อุปกรณ์ไฟฟ้า วัสดุดูดซับ โดยทั่วไป การสังเคราะห์ CDC มักใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่มีอุณหภูมิสูง และแหล่งของคาร์บอนที่ใช้มีราคาสูง โดยในงานวิจัยนี้ แคลเซียมคาร์ไบด์ ถูกใช้เป็นแหล่งของคาร์บอน ซึ่งมีราคาถูก โดยสันนิษฐานว่าตัวออกซิไดซ์ และสารเริ่มปฏิกิริยาเรดิคัลสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ได้ เพื่อหลีกเลี่ยงกระบวนการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิสูง ตัวออกซิไดซ์ที่เลือกมาใช้ในการวิจัยนี้ได้แก่ KNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Benzoyl peroxide, Oxone[®], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ และ Azobisisobutyronitrile (AIBN) และเลือกใช้วิธี solid-state reaction เป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยทำการบดแคลเซียมคาร์ไบด์ กับตัวออกซิไดซ์ร่วมกัน แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้าง พบว่า Oxone[®] และ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์สูง กว่าตัวออกซิไดซ์ อื่น ภายหลังจาก การปรับปรุงการสังเคราะห์โดยใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือใช้ Oxone[®] ในอัตราส่วน 0.025 eq ทำการบดเป็นเวลา 10 นาทีและล้างด้วย 6M HCl จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเทาเข้มในปริมาณ 0.2808 g ต่อ 1 g ของแคลเซียมคาร์ไบด์ เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR, FT-Raman, Elemental analysis และ Optical microscope พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็น CaCO_3 ที่เจือปนมาจากแคลเซียม (II) ไอออนที่ตกค้างจากกระบวนการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยกรดทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมโบคาร์บอเนต ระหว่างกระบวนการล้าง การสังเคราะห์โดยใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์ในภาวะการทดลองเดียวกันให้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำในปริมาณ 0.3300 g ต่อ 1 g ของแคลเซียมคาร์ไบด์ เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR, FT-Raman, Elemental analysis และ Optical microscope พบว่าผลิตภัณฑ์มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 22.51 แต่ยังคงมี CaCO_3 เจือปน ต่อมาได้ทำการปรับปรุงกระบวนการล้างเพื่อกำจัด CaCO_3 พบมีเพียง $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เท่านั้นที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงกว่าชุดการทดลองควบคุม โดยให้ ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำในปริมาณ 0.1152 g ต่อ 1 g ของแคลเซียมคาร์ไบด์ เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ปรากฏพีคที่เด่นชัดในช่วง ความยาวคลื่นอินฟราเรด จึงสรุปผลว่าการสังเคราะห์ CDC จากแคลเซียมคาร์ไบด์โดยใช้ตัวออกซิไดซ์และสารเริ่มปฏิกิริยาเรดิคัลไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ยกเว้นการใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ซึ่งอาจให้วัสดุคาร์บอนที่ต้องการ แต่จำเป็นต้องทำการศึกษาเพื่อยืนยันต่อไป

คำสำคัญ: Carbide-Derived-Carbons, Calcium carbide, Solid-state reaction

Title Synthesis of Carbon-rich Materials from Calcium Carbide

Student name Mr. Phoom Sangsuwan ID 5433130123

Advisor Assoc. Prof. Dr. Mongkol Sukwattanasinitt

Department of Chemistry, Faculty of Science,

Chulalongkorn University, Academic year 2014

Abstract

Carbide-derived Carbon (CDC) has been used in many applications, such as electronic devices and adsorbents. Typically, CDC synthesis requires high temperature and expensive carbide materials. In this work, calcium carbide was used as a low-cost carbon source. It was assumed that oxidizing agents and radical initiators could be used as reagent to synthesize carbon materials at low temperature. KNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Benzoyl peroxide, Oxone[®], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and Azobisisobutyronitrile (AIBN) were selected as reagent. Solid-state reaction was selected as a synthesis method. Mixture of calcium carbide and reagent was grinded and resulting product was washed. It was found that Oxone[®] and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gave higher yields than other reagents. Optimized condition for reaction using Oxone[®] was using 0.025 equivalent of Oxone[®], grinding for 10 minutes and washing with 6M HCl. This condition gave 0.2808 g of dark gray solid as a product per 1 g of initial calcium carbide. The product was characterized by FT-IR, FT-Raman, elemental analysis and optical microscope. The result showed that most of product was CaCO_3 formed during washing process. After washed with acid, remaining calcium (II) ion reacted with sodium bicarbonate, a washing solution, to give calcium carbonate. Synthesis using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ as a reagent under the same condition gave 0.3300 g of black solid per 1 g of starting calcium carbide. The product was characterized by FT-IR, FT-Raman, elemental analysis and optical microscope. The result showed that 22.51% of the product was carbon, but the product also contained CaCO_3 . The washing method was modified to remove CaCO_3 . Only $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gave higher yield than control group and gave 0.1152 g of black solid per 1 g of initial calcium carbide. It was found that the product did not show any significant signal in IR spectrum. To conclude, synthesis of CDC from calcium carbide using KNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Benzoyl peroxide, Oxone[®] and AIBN could not give desired product. But synthesis using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ might give desired carbon materials. This product is subject for further study.

Keywords: Carbide-Derived-Carbons, Calcium carbide, Solid-state reaction

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้จะสำเร็จมิได้ หากมิได้รับความกรุณาอย่างสูงจากรองศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินีทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่มอบความรู้ ข้อแนะนำ แนวทางในการวิจัย ข้อคิด และกำลังใจอันทรงคุณค่ายิ่ง อีกทั้งยังสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด ทางผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง และขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนวัช อาชวาคม และอาจารย์ ดร. สกฤษ สุข อุ่นอรุณทัย ที่นอกจากได้มอบคำแนะนำและกำลังใจในการทำวิจัยแล้วยังยินดีสละเวลาในการตรวจทานแก้ไขและให้เกียรติเป็นประธานและกรรมการในการสอบโครงการนี้

ขอขอบคุณคุณพ่อ คุณแม่ น้องสาว และญาติของผู้วิจัยสำหรับกำลังใจและข้อแนะนำต่างๆ ตลอดมา ซึ่งเป็นแรงผลักดันให้ผู้วิจัยฝ่าฟันอุปสรรคต่างๆ ที่ประสพระหว่างการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณนางสาวกนกธร บุญกิจภัทรกุล นายอภิวัฒน์ พรหมชาติ นายชาคริต ยิ้มสุขอนันต์ และนิสิตระดับปริญญาโทและปริญญาเอกในหน่วยวิจัยทุกท่าน สำหรับกำลังใจและคำแนะนำที่มีประโยชน์ รวมถึงเอื้อเฟื้อเครื่องมืออุปกรณ์ และสารเคมีที่จำเป็น

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอน เพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนในการทำโครงการนี้

ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากเพื่อนและรุ่นพี่รุ่นน้องในภาควิชาเคมี รวมถึงอาจารย์ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ผู้วิจัยทุกท่าน ผู้วิจัยขอโน้มระลึกในความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น และบุคคลที่มีได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้

ผู้วิจัย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปประกอบ	ฌ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 มูลเหตุจูงใจและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง	2
1.2.1 แคลเซียมคาร์ไบด์	2
1.2.2 Solid state reaction	3
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	7
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	8
2.2 สารเคมี	9
2.3 วิธีการทดลอง	10
2.3.1 การทดลองหาตัวออกไซด์ที่เหมาะสม	10
2.3.2 การทดลองหากระบวนการสังเคราะห์ที่เหมาะสม	11
2.3.3 การทดลองหาขั้นตอนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	12
2.4 การศึกษาสมบัติของผลิตภัณฑ์	13
2.4.1 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy	13
2.4.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy	13
2.4.3 การตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ Optical microscope	13
2.4.4 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Elemental analysis	13
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	14
3.1 การสังเคราะห์	14
3.1.1 การทดลองหาตัวออกไซด์ที่เหมาะสม	14
3.1.2 ผลของกรดที่ใช้ล้างต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	16
3.1.3 ผลของอัตราส่วนของตัวออกไซด์ต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	17
3.1.4 ผลของระยะเวลาพักต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	18
3.1.5 ผลของอุณหภูมิการพักต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	19
3.1.6 ผลของระยะเวลาการบดต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	20

	ช
3.1.7 ขั้นตอนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์	21
3.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy	22
3.3 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy	28
3.4 การตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ Optical microscope	34
3.5 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Elemental analysis	36
3.6 การทดลองตัดแปลงกระบวนการล้างเพื่อกำจัด CaCO_3	39
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	39
สรุปผลการทดลอง	39
การพัฒนางานวิจัยในอนาคต	39
เอกสารอ้างอิง	40
ประวัติผู้วิจัย	41



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ น้ำหนักและอัตราส่วนที่ใช้	10
ตารางที่ 2.2 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ น้ำหนักและอัตราส่วนที่ใช้ และตัวแปรที่ปรับเปลี่ยน	11
ตารางที่ 3.1 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อัตราส่วนที่ใช้ ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	14
ตารางที่ 3.2 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ และกรดที่ใช้ล้าง เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	16
ตารางที่ 3.3 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อัตราส่วนเทียบกับ CaC_2 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	17
ตารางที่ 3.4 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ และระยะพักสาร เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	18
ตารางที่ 3.5 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อุณหภูมิที่ใช้ และเวลาที่ใช้พัก เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	19
ตารางที่ 3.6 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ เวลาที่ใช้บด ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	20
ตารางที่ 3.7 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ สภาวะที่ใช้ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2	21
ตารางที่ 3.8 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Elemental analysis	36
ตารางที่ 3.9 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ ปริมาณที่ใช้ ลักษณะของผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2 จากการทดลองดัดแปลงกระบวนการล้าง	37

สารบัญรูปประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์ไบด์	2
รูปที่ 1.2 ผลึกแกรไฟต์ที่สังเคราะห์จาก MgCl ₂ และ CaC ₂	4
รูปที่ 1.3 ภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการ Selective etching ด้วยแก๊สคลอรีน	5
รูปที่ 1.4 เส้นใยคาร์บอนจากกระบวนการเผาไหม้	5
รูปที่ 3.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว Oxone [®] ที่บดแล้ว และของผสมของ แคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone [®]	22
รูปที่ 3.2 ATR-FTIR สเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว และชุดทดลองควบคุมที่ล้างด้วย 6M HCl 6M HNO ₃ และพักไว้ 7 วันก่อนล้างด้วย 6M HCl	23
รูปที่ 3.3 ATR-FTIR สเปกตรัมของของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone [®] แล้ว และผลิตภัณฑ์ สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone [®] และล้างด้วย 6M HCl, 6M HNO ₃ และ และพักไว้ 7 วันก่อนล้างด้วย 6M HCl	23
รูปที่ 3.4 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone [®] ในอัตราส่วน 0.025 eq, 0.050 eq และ 0.101 eq	24
รูปที่ 3.5 ATR-FTIR สเปกตรัมของของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone [®] เป็นระยะเวลา 30 นาที ของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone [®] เป็นระยะเวลา 10 นาทีแล้วนำไปพักที่ อุณหภูมิ 65 °C 100 °C และไม่ได้พัก	25
รูปที่ 3.6 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone [®] เป็นเวลา 30 นาที และจากของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone [®] เป็นเวลา 10 นาทีแล้ว นำไปพักที่อุณหภูมิ 65 °C 100 °C และไม่ได้พัก	25
รูปที่ 3.7 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone [®] ในการทดลองที่ 2.3.1 และจากการทดลองย่อยที่ 1, 2 และ 3 ในการทดลองที่ 2.3.3	26
รูปที่ 3.8 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากชุดทดลองควบคุม และจากการใช้ Oxone [®] เป็น ตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1 และจากการใช้ AIBN และ Pd(OAc) ₂ เป็นตัวออกซิไดซ์	27
รูปที่ 3.9 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากชุดทดลองควบคุม ในการทดลองที่ 2.3.1	28
รูปที่ 3.10 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone [®] เป็นตัวออกซิไดซ์ ในการทดลองที่ 2.3.1	29
รูปที่ 3.11 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone [®] เป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้เวลาบด 30 นาที	30
รูปที่ 3.12 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone [®] เป็นตัวออกซิไดซ์และพักที่อุณหภูมิ 100 °C	31
รูปที่ 3.13 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากทดลองบดเฉพาะ CaC ₂ ในการทดลองที่ 2.3.3	32
รูปที่ 3.14 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Pd(OAc) ₂ เป็นตัวออกซิไดซ์	33
รูปที่ 3.15 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากชุดการทดลองควบคุม การทดลองที่ 2.3.1	34
รูปที่ 3.16 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากการใช้ Oxone [®] เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1	34
รูปที่ 3.17 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากการใช้ Pd(OAc) ₂ เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1	35
รูปที่ 3.18 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากชุดทดลองควบคุม, จากการใช้ Oxone [®] และ Pd(OAc) ₂ เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.4	37

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

% Weight recovery	ร้อยละของน้ำหนักผลิตภัณฑ์ต่อสารตั้งต้นทั้งหมด
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared
EA	Elemental analysis
eq	equivalent
FT-IR	Fourier Transform Infrared
FT-Raman	Fourier Transform Raman
g	gram
h	hour(s)
M	Molar
mL	milliliter
mmol	millimole
OAc ⁻	Acetate anion
Oxone [®]	Oxone [®] , monopersulfate compound
RT	Room Temperature

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มุมเหตุจูงใจและที่มาของงานวิจัย

คาร์บอนเป็นธาตุที่มีอัญรูปหลากหลาย เช่น แกรไฟต์ เพชร แกรไฟน์ ฟูลเลอร์รีน เส้นใยนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอน เป็นต้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ให้เหมาะสมกับงานด้านต่างๆ การเตรียมวัสดุคาร์บอนสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น ไพโรไลซิส (Pyrolysis) และการตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical-vapor deposition)

Carbide-Derived Carbons หรือ CDC เป็นคาร์บอนที่เตรียมจากวัสดุกลุ่มคาร์ไบด์ โดยการดึงไอออนของโลหะออก จึงได้วัสดุคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนสูง โดย CDC มีศักยภาพที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ มากมาย เช่น ขั้วไฟฟ้า ตัวเก็บประจุ การกักเก็บ แก๊ส และเซลล์เชื้อเพลิง โดย CDC สามารถเตรียมได้หลาย อัญรูป ขนาดอนุภาค และขนาดรูพรุนได้ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นและกระบวนการสังเคราะห์ วัสดุที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CDC ได้แก่ TiC, ZrC, SiC ฯลฯ ซึ่งวัสดุเหล่านี้ ส่วนใหญ่มีราคาที่สูง

แคลเซียมคาร์ไบด์ (CaC_2) เป็นวัสดุคาร์ไบด์ที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย โดยแคลเซียมคาร์ไบด์ทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับน้ำให้แก๊ซอะเซทิลีน จึงมักใช้เป็นแหล่งของแก๊ซอะเซทิลีนสำหรับเร่งการสุกของผลผลิตทางการเกษตรและเป็นเชื้อเพลิงให้แสงสว่าง

วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ CDC จากแคลเซียมคาร์ไบด์ในอดีตมีหลายวิธี เช่น วิธีการสังเคราะห์ผ่านเกลือของโลหะชนิดอื่น วิธี Selective Etching ด้วยแก๊ซคลอรีน และวิธีการเผาไหม้ เป็นต้น ซึ่งวิธีการเหล่านี้ล้วนใช้อุณหภูมิสูง ในงานวิจัยนี้ จึงมีแนวคิดที่จะหาวิธีการสังเคราะห์ CDC จากแคลเซียมคาร์ไบด์โดยไม่ใช้อุณหภูมิสูง ในปี 2008 Dai และคณะ มีข้อสังเกตถึงวิธี Selective Etching ด้วยแก๊ซคลอรีนว่า ควรใช้ แก๊ซคลอรีนที่เตรียมขึ้นใหม่ๆ เพื่อให้มีคลอรีนแรดิคัลปริมาณมาก และในงานวิจัยของ Xie และคณะ ซึ่งใช้ Oxalic acid ซึ่งสามารถแตกตัวให้แรดิคัลได้

ในงานวิจัย นี้จึงสนใจที่จะใช้ตัวออกซิไดซ์หรือสาร เริ่มปฏิกิริยา แรดิคัล ในการสังเคราะห์ CDC จากแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยใช้วิธี solid state ซึ่งเคยมีรายงานว่าสามารถให้คาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์ พลอยได้จากการสังเคราะห์เมทัลคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิสูง และเป็นวิธีที่ได้ปริมาณผลผลิตสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ภาควิชาเคมี

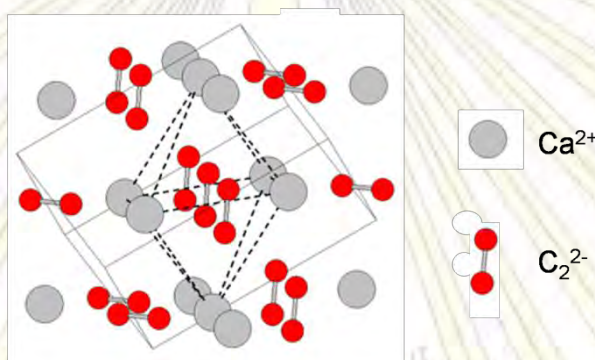
คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

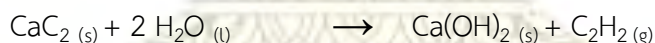
1.2.1 แคลเซียมคาร์ไบด์

แคลเซียมคาร์ไบด์ (Calcium carbide) มีสูตรเคมีเป็น CaC_2 เป็นสารประกอบไอออนิกของแคลเซียม (II) ไอออน และอะเซทิลไดด์ไอออน (C_2^{2-}) ได้จากการเผาหินปูนและถ่านโค้กในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิประมาณ $2000\text{ }^\circ\text{C}$ โดยอาจมีสิ่งเจือปนเป็น ถ่านหิน CaO CaS CaN_2 Ca_3P_2 และ SiC ปนอยู่ในปริมาณน้อย แคลเซียมคาร์ไบด์มีโครงสร้างของอะไซด์ไอออนที่เรียงตัวอย่างมีระเบียบดังแสดง



รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์ไบด์

แคลเซียมคาร์ไบด์สามารถเกิดปฏิกิริยา hydrolysis ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ซอะเซทิลีนและแคลเซียมไฮดรอกไซด์ได้ดังสมการ



แคลเซียมคาร์ไบด์จึงนิยมใช้เป็นแหล่งของแก๊ซอะเซทิลีนทั้งในอุตสาหกรรมและในการเกษตร ซึ่งแก๊ซอะเซทิลีนถูกใช้เป็นฮอร์โมนพืชสำหรับเร่งการสุกของผลไม้ นอกจากนี้แคลเซียมคาร์ไบด์ยังถูกใช้ในกระบวนการผลิตเหล็กกล้าและใช้เป็นเชื้อเพลิงในตะเกียงอ็อกซ์ไดอ็อกไซด์

1.2.2 Solid state reaction

Solid-state reaction เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยมีสารตั้งต้นอยู่ในรูปของแข็ง โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย ในปฏิกิริยา กลไกของ Solid-state reaction ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่ (1) phase rebuilding, (2) phase transformation, และ (3) crystal disintegration โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นสามารถเกิดแบบ nontopotactic (อะตอมเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมเป็นระยะทางไกล) เป็นส่วนใหญ่ หรืออาจเกิดแบบ topotactic (อะตอมเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมเพียงเล็กน้อย)

Solid-state reaction สามารถแบ่งได้เป็นสองกลุ่มหลัก คือ Solid-gas reaction และ Solid-solid reaction โดย Solid-gas reaction นั้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งกับสารตั้งต้นที่เป็น แก๊ส โดยกลไกของทั้งสองกลุ่มนั้นมีความคล้ายคลึงกัน คือเริ่มจากการก่อตัวของ reaction interface และการขยายตัวของ reaction interface ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจาก Solid-gas reaction นั้น สามารถเกิดเป็นชั้นของผลิตภัณฑ์ที่สามารถลดประสิทธิภาพในการแพร่ของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สเข้าสู่ชั้นของสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง ส่งผลให้เกิดการหน่วงปฏิกิริยาขึ้น solid-solid reaction นั้นพบปัญหาที่เกิดจากข้อจำกัดในการแพร่ของสารตั้งต้นเช่นเดียวกัน โดยทั่วไปแล้วการจะแก้ไขปัญหที่เกิดขึ้น จำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก หรือใช้ระยะเวลายาวนานเพื่อชดเชยข้อจำกัดในการแพร่ รวมถึงจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิเป็นระยะ เพื่อให้ผิวสัมผัสสดใหม่เสมอ นอกจากนี้ ภาวะของปฏิกิริยา พื้นที่ผิว โครงสร้าง พลังงานอิสระ และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นยังส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย เช่นเดียวกัน

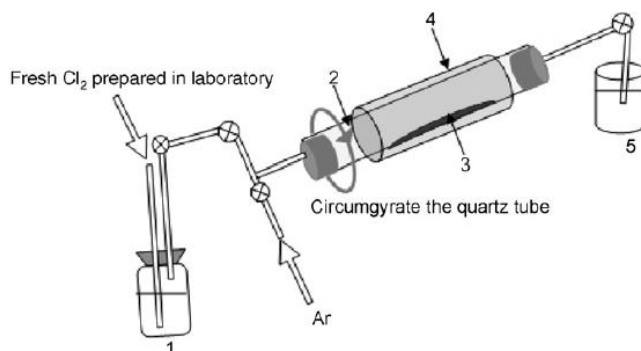
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Osetzky D. [1] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกคาร์บอนที่มีความเป็นระเบียบสูงจากการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์ไบด์ แคลเซียมคาร์ไบด์ถูกใช้เป็นแหล่งของคาร์บอนโดยทำปฏิกิริยากับ $MgCl_2$ ได้เป็น MgC_2 และ Mg_2C_3 ก่อนจะนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 950-1200 °C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง กระบวนการดังกล่าวสามารถให้แกรไฟต์เป็นผลิตภัณฑ์ได้สูงสุดถึง 86% ของคาร์บอน และให้ผลึกแกรไฟต์ที่มีขนาดใหญ่ได้สูงสุดถึง 10 μm



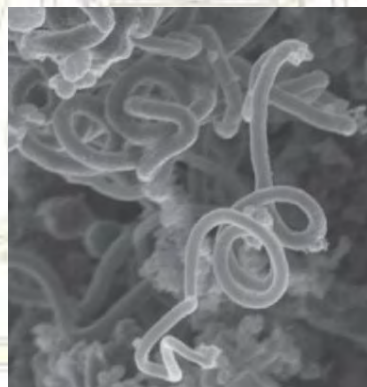
รูปที่ 1.2 ผลึกแกรไฟต์ที่สังเคราะห์จาก $MgCl_2$ และ CaC_2

Dai C. และคณะ [2] ได้ทำการสังเคราะห์ CDC จากแคลเซียมคาร์ไบด์โดยวิธีการ Selective etching ด้วยแก๊สคลอรีนที่อุณหภูมิ 100-600 °C จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าคาร์บอนที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นวัสดุอสัณฐานฐานที่มีรูพรุน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงจะมีความเป็นผลึกมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ ในทางตรงกันข้าม พื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าต่ำกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง คณะผู้วิจัยได้ให้เหตุผลว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้การแพร่ของคาร์บอนในโครงร่างผลึกเกิดได้ดีขึ้นและเกิดการจัดเรียงตัวให้มีระเบียบมากขึ้น ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เริ่มมีแนวโน้มคล้ายแกรไฟต์ คณะผู้วิจัยยังได้รายงานว่าคุณสมบัติที่ได้มีการกระจายของขนาดรูพรุนที่ต่ำ และสามารถนำไปสร้างขั้วไฟฟ้าได้โดยมีค่า specific capacitance เป็น 127.7 $F\ g^{-1}$ เมื่อวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ที่ 10 $mV\cdot s^{-1}$



รูปที่ 1.3 ภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการ Selective etching ด้วยแก๊สคลอรีน (1) กรดกำมะถัน (2) หลอดควอตซ์ (3) สารตัวอย่าง (4) เต้าเผา (5) สารดูดซับแก๊ส

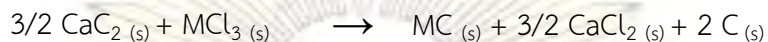
Szala M. [3] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนคาร์บอนจากแคลเซียมคาร์ไบด์ เฮกซะคลอโรอีเทน และโซเดียมเอไซด์ด้วยกระบวนการเผาไหม้โดยใช้ ferrocene เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแคลเซียมคาร์ไบด์ และโซเดียมเอไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ในขณะที่เฮกซะคลอโรอีเทนทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาเกิดภายใน autoclave ภายใต้บรรยากาศความดันสูง และใช้ลวดไฟฟ้าในการเริ่มต้นปฏิกิริยา ปฏิกิริยามีการคายความร้อนจนอุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย NaCl CaCl_2 และคาร์บอนในรูปอสัณฐาน แกรไฟต์ Chaoite และเส้นใยกลวง โดยมีร้อยละผลผลิตคาร์บอนตั้งแต่ 2.4-66.1 ผู้วิจัยคาดว่าเส้นใยที่เกิดขึ้นเกิดจากการเร่งปฏิกิริยาโดยหยดเหล็กหลอมเหลวจาก ferrocene



รูปที่ 1.4 เส้นใยคาร์บอนจากกระบวนการเผาไหม้

Xie Y. และคณะ [4] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคคาร์บอนทรงกลมขนาดนาโนจากแคลเซียมคาร์ไบด์และกรดออกซาลิกโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนแก่ของผสมในภาชนะปิดจนถึง $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนขึ้นทำให้อุณหภูมิสูงถึง $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนสิ้นสุดโดยไม่มี การให้ความร้อนจากภายนอก ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ (มากกว่าร้อยละ 95) เป็นเม็ดคาร์บอนทรงกลมที่มีขนาด 80-100 nm ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนและออกซิเจนร้อยละ 98 และ 2 ตามลำดับ ร้อยละผลผลิตคาร์บอนเทียบกับสารตั้งต้นเป็น 4%

Nartowski A. M. และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบคาร์ไบด์ของโลหะทรานสิชันจากเกลือเฮไลด์ของโลหะทรานสิชันกับแคลเซียมคาร์ไบด์หรืออลูมิเนียมคาร์ไบด์ (Al_4C_3) โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ Solid-state reaction ซึ่งกระตุ้นปฏิกิริยาด้วยการเปลวไฟ ($800\text{ }^{\circ}C$, 10 s) หรืออบที่อุณหภูมิสูง ($1000\text{ }^{\circ}C$, 2 วัน) โดยในการสังเคราะห์ด้วยแคลเซียมคาร์ไบด์ มีการคาดการณ์ว่าจะเกิดคาร์บอนเป็นผลพลอยได้ดังสมการ



โดยพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ตรงตามสมการที่คาดไว้ และมีคาร์บอนเกิดขึ้น ซึ่งถูกกำจัดออกด้วยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยเมทานอล ซึ่งทำให้คาร์บอนบางส่วนลอยขึ้นในขณะที่เกลือคาร์ไบด์ของโลหะทรานสิชันจมลง



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.4 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์วัสดุคาร์บอน จากแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยใช้ ตัวออกซิไดซ์ ได้แก่ Potassium nitrate, Sodium perchlorate monohydrate และ Palladium acetate หรือสารเริ่มปฏิกิริยา แรดิคัล ได้แก่ Benzoylperoxide, Oxone[®] และ AIBN
- 2) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนโดยใช้สารเริ่มปฏิกิริยาแรดิคัล Oxone[®]
- 3) ศึกษาสมบัติของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิค elemental analysis, FT-IR, FT-Raman และ optical microscope



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (AB204-S, Mettler Toledo)
2. เครื่องอุลตราโซนิก (Elma)
3. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (Buchi Rotavapor R-114)
4. ปัมสุญญากาศ (EDWARDS model RV3)
5. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (IKA[®] C-MAG HS 7)
6. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) (Thermo Scientific, Nicolet 6700)
7. เครื่อง Fourier Transform Raman Spectrometer (FT-Raman) (Spectrum GX, Perkin Elmer)
8. เครื่อง Elemental Analyzer (CHNS/O Analyzer) (PE2400 Series II, Perkin Elmer)
9. กล้องจุลทรรศน์ (AXIO Scope.A1, ZEISS)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 สารเคมี



Calcium carbide	(Acros Organics, Belgium)
KNO_3	(Sigma-Aldrich, United states)
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(Fluka, United states)
Benzoyl peroxide	(Sigma-Aldrich, United states)
Oxone [®] , monopersulfate compound	(Sigma-Aldrich, United states)
Palladium(II) acetate	(Sigma-Aldrich, United states)
Azobisisobutyronitrile	(Sigma-Aldrich, United states)
Hydrochloric acid	(Merck, Germany)
Nitric acid	(Merck, Germany)
NaHCO_3	(Merck, Germany)
Acetone	(RCI labscan, Thailand)

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การทดลองหาตัวออกซิไดซ์ที่เหมาะสม

บด CaC_2 (1 g, 15.6 mmol) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยโกร่งบดสารจนเป็นเม็ดหยาบ แล้วเติม แล้วบดต่อเป็นเวลา 10 นาที นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างทันทีโดยไม่พัก เติมน้ำในขวดรูปกรวยที่แช่ในอ่างน้ำแข็ง แล้วหยดกรดไฮโดรคลอริก 6 M (10 mL) อย่างช้าๆ เขย่าจนหมดฟองแก๊ส แล้ว เทของผสมลงในหลอดเซนทริฟิวจ์ นำไปโซนิเคตเป็นเวลา 10 นาที แล้วแช่ทิ้งไว้ 1 คืน ทำการหมุนเหวี่ยงและเทส่วนของเหลวทิ้ง แล้วทำการล้างสารตามขั้นตอนต่อไปนี้

1. ล้างของแข็งด้วยสารละลายโซเดียม ไบคาร์บอเนตอิ่มตัว 10 mL โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง
2. ล้างของแข็งอีก 2 ครั้งด้วยน้ำ DI (20 mL) โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง
3. ล้างของแข็งอีก 2 ครั้งด้วยแอซีโตน (20 mL) นำไปโซนิเคตเป็นเวลา 10 นาที แล้วแช่ทิ้งไว้ 1 คืน
4. ทำการหมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง กำจัดตัวทำละลายที่เหลือโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยแบบหมุน และนำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 12 ชม.

โดยทำการปรับเปลี่ยนตัวออกซิไดซ์ดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ น้ำหนักและอัตราส่วนที่ใช้

ตัวออกซิไดซ์	g	mmol	eq
- (Blank)	-	-	-
KNO_3	0.63	-6.24	0.4
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.44	-3.12	0.2
Benzoyl peroxide	0.50	0.39	0.025
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.09	0.39	0.025
AIBN	0.06	0.39	0.025

2.3.2 การทดลองหากระบวนการสังเคราะห์ที่เหมาะสม

ทำการทดสอบหากระบวนการสังเคราะห์ที่เหมาะสมเมื่อใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ โดยทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรในการสังเคราะห์จากการสังเคราะห์ที่ใช้ในข้อ 2.3.1 ดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 2.2 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ น้ำหนักและอัตราส่วนที่ใช้ และตัวแปรที่ปรับเปลี่ยน

ตัวออกซิไดซ์	g	mmol	eq	ระยะเวลาบด (นาที)	อุณหภูมิที่พัก	ระยะเวลาที่พัก	กรดที่ใช้ล้าง
- (Blank)	-	-	-	10	RT	-	6M HCl
- (Blank)	-	-	-	10	RT	-	6M HNO ₃
- (Blank)	-	-	-	10	RT	7 days	6M HCl
- (Blank)	-	-	-	30	RT	-	6M HCl
- (Blank)	-	-	-	10	65 °C	1 h	6M HCl
- (Blank)	-	-	-	10	100 °C	1 h	6M HCl
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	10	RT	-	6M HCl
Oxone [®]	0.48	0.78	0.050	10	RT	-	6M HCl
Oxone [®]	0.96	1.56	0.100	10	RT	-	6M HCl
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	10	RT	-	6M HNO ₃
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	10	RT	7 days	6M HCl
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	30	RT	-	6M HCl
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	10	65 °C	1 h	6M HCl
Oxone [®]	0.24	0.39	0.025	10	100 °C	1 h	6M HCl



2.3.3 การทดลองหาขั้นตอนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

- การทดลองย่อยที่ 1 การทำปฏิกิริยากับความชื้น (Oxone[®])

ทำการทดลองตามข้อ 2.3.1 แต่ทำการพักสารในภาชนะปิดที่มีความชื้นสูง และใช้ Oxone[®] (0.48 g, 0.78 mmol) เป็นตัวออกซิไดซ์

- การทดลองย่อยที่ 1 การทำปฏิกิริยากับความชื้น (Blank)

ทำการทดลองตามข้อ 2.3.1 แต่ทำการพักสารในภาชนะปิดที่มีความชื้นสูง และไม่เติมตัวออกซิไดซ์

- การทดลองย่อยที่ 2 การบดสารตั้งต้นแยกกัน

บด CaC₂ (2 g, 31.2 mmol) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยโกร่งบดสารเป็นเวลา 10 นาที เก็บผลิตภัณฑ์ในภาชนะปิดสนิท และบด Oxone[®] (0.24 g, 0.39 mmol) เป็นเวลา 10 นาทีในภาชนะปิดสนิท จากนั้นแบ่ง CaC₂ ที่บดไว้มา 1 g ผสมกับ Oxone[®] ที่บดไว้ แล้วนำไปล้างตามกระบวนการในข้อ 2.3.1 โดยไม่ทำการพักสาร

- การทดลองย่อยที่ 3 การบดเฉพาะ CaC₂

นำ CaC₂ 1 g ที่เหลือจากการทดลองบดสารตั้งต้นแยกกันมาผสมกับ Oxone[®] (0.24 g, 0.39 mmol) แล้วนำไปล้างตามกระบวนการในข้อ 2.3.1 โดยไม่ทำการพักสาร

2.3.4 การทดลองดัดแปลงกระบวนการล้างเพื่อกำจัด CaCO₃

ทำการบดสารตั้งต้น, ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยกรดและแยกของแข็งออกเช่นเดียวกับการทดลองที่ 2.3.1 แล้วทำการล้างสารตามขั้นตอนต่อไปนี้กรดไฮโดรคลอริก 6 M (10 mL)

1. ล้างของแข็งด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 6 M (10 mL) โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและทิ้งสารละลาย
2. ล้างของแข็งด้วยน้ำ DI (20 mL) โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง
3. ล้างของแข็งด้วยสารละลายโซเดียม ไบคาร์บอเนตอิ่มตัว 10 mL โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง
4. ล้างของแข็งอีก 2 ครั้งด้วยน้ำ DI (20 mL) โซนิเคต 5 นาที หมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง
5. ล้างของแข็งอีก 2 ครั้งด้วยแอสซิโตน (20 mL) นำไปโซนิเคตเป็นเวลา 10 นาที แล้วแช่ทิ้งไว้ 1 คืน
6. ทำการหมุนเหวี่ยงและเทสารละลายทิ้ง กำจัดตัวทำละลายที่เหลือโดยใช้เครื่องกลั่นระเหยแบบหมุน และนำไปทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 12 ชม.

โดยทำตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ได้แก่ – (Blank), Oxone[®] (0.025 eq) และ Pd(OAc)₂ (0.025 eq)

2.4 การศึกษาสมบัติของผลิตภัณฑ์

2.4.1 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy

นำสารจากการทดลองที่ 2.3.1, 2.3.2 ก่อนหยดกรด และผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ 2.3.1-2.3.4 หลังจากทำให้แห้งแล้วมาตรวจสอบด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy (Thermo Scientific, Nicolet 6700) โดยใช้ wavenumber ตั้งแต่ $400-4000\text{ cm}^{-1}$

2.4.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy

นำผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ 2.3.1 จำนวน 3 ตัวอย่าง (Blank, Oxone[®] และ Palladium acetate), 2.3.2 จำนวน 2 ตัวอย่าง (Oxone[®]: เวลาบด 30 นาที; พักสารเป็นเวลา 1 ชม. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) และ 2.3.3 จำนวน 1 ตัวอย่าง (การทดลองบดเฉพาะ CaC_2) ส่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy (Spectrum GX, Perkin Elmer) โดยใช้ wavenumber ตั้งแต่ $200-3500\text{ cm}^{-1}$

2.4.3 การตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ Optical microscope

นำผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการทดลองที่ 2.3.1-2.3.3 มาทำให้กระจายในแอสซิโตนแล้วหยดลงบนกระจกสไลด์ จากนั้นจึงนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ (AXIO Scope.A1, ZEISS)

2.4.4 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Elemental analysis

นำผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ 2.3.1 จำนวน 3 ตัวอย่าง (Blank Oxone[®] และ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 2.3.2 จำนวน 6 ตัวอย่าง (Oxone[®]: 0.050 และ 0.100 eq; ล้างสารด้วย HNO_3 ; เวลาบด 30 นาที; พักสารเป็นเวลา 1 ชม. ที่ 65 และ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) และ 2.3.3 (การทดลองบดเฉพาะ CaC_2) ส่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อทำการวิเคราะห์ด้วย Elemental analysis (PE2400 Series II, Perkin Elmer) โดยวิเคราะห์เฉพาะธาตุ C H และ N

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อสังเคราะห์วัสดุคาร์บอน ซึ่งให้ผลการทดลองตามที่จะอภิปรายต่อไปนี้

3.1 การสังเคราะห์

3.1.1 การทดลองหาตัวออกซิไดซ์ที่เหมาะสม

ทำการบดแคลเซียมคาร์ไบด์ร่วมกับตัวออกซิไดซ์ที่คัดเลือกมาในบรรยากาศไนโตรเจนที่ปราศจากความชื้น เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศ และป้องกันการลุกติดไฟ ได้ผลดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.1 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อัตราส่วนที่ใช้ ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	eq	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์		% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/ น้ำหนัก CaC_2
		ก่อนการล้าง	หลังการล้าง		
- (Blank)	-	ผงของแข็ง สีเทาอมน้ำตาล	ผงของแข็ง สีเทาเข้ม	8.01	0.0801
KNO_3	0.417	ผงของแข็ง สีเทาอ่อน	ผงของแข็ง สีเทาเข้ม	7.45	0.1235
$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.202	ผงของแข็งสีเทา	ผงของแข็ง สีเทาเข้ม	8.37	0.1207
Benzoyl peroxide	0.024	ผงของแข็ง สีน้ำตาลอ่อน	ผงของแข็ง สีเทาอ่อน	8.06	0.0904
Oxone [®]	0.025	ผงของแข็งสีเทา	ผงของแข็ง สีเทาเข้ม	23.02	0.2849
Palladium(II) acetate*	0.029	ผงของแข็ง สีน้ำตาลเข้ม	ผงของแข็งสีดำ	29.93	0.3300
AIBN*	0.025	ผงของแข็งสีเทา	ผงของแข็ง สีเทาเข้ม	5.04	0.0537

*หมายเหตุ: ทำการทดลองเพิ่มเติมในภายหลัง

เมื่อนำแคลเซียมคาร์ไบด์ไปพบกับตัวออกซิไดซ์ชนิดต่างๆ และล้างด้วยกรดพบว่าเกิดไอน้ำขึ้นและอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากการที่แคลเซียมคาร์ไบด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ หลังจากแช่กรดไว้ 1 คืนพบว่าสารละลายกรดในทุกชุดการทดลองมีสีเหลือง คาดว่าเกิดจากการที่กรดละลายสารที่เจือปนมากับแคลเซียมคาร์ไบด์ และพบของแข็งในชุดการทดลองซึ่งส่วนหนึ่งเป็นสิ่งเจือปนในแคลเซียมคาร์ไบด์ ชุดการทดลองที่ใช้ Benzoyl peroxide, Oxone[®] และ Pd(OAc)₂ มีปริมาณของแข็งสูงกว่าชุดการทดลองอื่น

ในเบื้องต้นพบว่า Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงสุด ในขณะที่ตัวออกซิไดซ์ชนิดอื่นให้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงกับชุดทดลองควบคุม จึงคาดว่าตัวออกซิไดซ์เหล่านั้นไม่เกิดปฏิกิริยา จึงคาดการณ์ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยากับแคลเซียมคาร์ไบด์ได้สารใหม่เกิดขึ้น ฉะนั้นจึง ได้เลือก Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองขั้นต่อไป

ทำการสังเคราะห์ชุดการทดลองควบคุมและผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์อีกครั้งหนึ่งเพื่อทดสอบความซ้ำซ้ำได้ พบว่าการทดลองทั้ง 2 ครั้งให้ผลใกล้เคียงกัน ชุดการทดลองควบคุมที่สังเคราะห์ขึ้นในครั้งที่ 2 ให้ % Weight recovery และน้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC₂ เป็น 5.38% และ 0.0538 ตามลำดับ % Weight recovery และน้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC₂ เฉลี่ยจากการทดลอง 2 ครั้งมีค่าเป็น 6.70% และ 0.0670 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ขึ้นในครั้งที่ 2 ให้ % Weight recovery และน้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC₂ เป็น 22.24% และ 0.2766 ตามลำดับ % Weight recovery และน้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC₂ เฉลี่ยจากการทดลอง 2 ครั้งมีค่าเป็น 22.63% และ 0.2808 ตามลำดับ

ในเวลาต่อมาจึงพบว่า Oxone[®] ไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจากผลการวิเคราะห์ elemental analysis จึงได้ทำการทดลองเพิ่มโดยใช้ Pd(OAc)₂ และ AIBN เป็นตัวออกซิไดซ์

Palladium (II) ions นั้นถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของอัลคีนอยู่บ่อยครั้ง โดยเกิดอันตรกิริยากับหมู่อะเซทิลไลต์ จึงได้นำมาทดลองใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อปด Palladium(II) acetate ซึ่งมีสีน้ำตาลกับแคลเซียมคาร์ไบด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงของแข็งสีน้ำตาลเข้ม หลังจากนำไปล้างด้วยกรด พบว่าสารละลายกรดมีสีเหลือง ซึ่งคาดว่าเกิดจาก Pd²⁺ ละลายใน HCl เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน PdCl₄²⁻ เมื่อสิ้นสุดกระบวนการล้างได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงของแข็งที่มีสีดำและมีปริมาณมาก

Azobisisobutyronitrile หรือ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาเรดิคัลที่ใช้ในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ โดยเป็นสารที่มีเสถียรภาพต่ำ สามารถแตกตัวให้ เรดิคัลได้เมื่อมีแสงหรือมีอุณหภูมิสูงกว่า 65 °C เปรียบเทียบกับ benzoyl peroxide ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C โดยเมื่อปด AIBN กับแคลเซียมคาร์ไบด์แล้วได้เป็นผงของแข็งสีเทา แต่เมื่อนำมาล้างแล้วพบว่าลักษณะและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับชุดทดลองควบคุม

จากผลการทดลองพบว่า Palladium(II) acetate ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำ คาดว่าจะเป็นวัสดุคาร์บอน นอกจากนี้ยังให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่สูงอีกด้วย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.2 ผลของกรดที่ใช้ล้างต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

จากการทดลองพบว่ากระบวนการล้างด้วย 6M HCl และ 6M HNO₃ ไม่มีความแตกต่างกัน ยกเว้นการที่ 6M HNO₃ มีความหนาแน่นสูงกว่า ทำให้ของแข็งบางส่วนลอยอยู่ที่ผิวของสารละลาย ส่งผลให้การแยกของแข็งและสารละลายด้วยวิธีเซ็นทริฟิวจ์ทำได้ยากขึ้น จำเป็นต้องใช้หลอดหยดช่วยในการแยก ทำให้มีของแข็งบางส่วนสูญเสียไป

ตารางที่ 3.2 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ และกรดที่ใช้ล้าง เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC₂

ตัวออกซิไดซ์	eq	กรดที่ใช้ล้าง	% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC ₂
- (Blank)	-	6M HCl	6.70	0.0670
- (Blank)	-	6M HNO ₃	7.80	0.0780
Oxone [®]	0.025	6M HCl	22.63	0.2808
Oxone [®]	0.025	6M HNO ₃	19.06	0.2359

จากผลการทดลองพบว่า การล้างด้วย 6M HCl ได้ปริมาณสารผลิตภัณฑ์มากกว่าการล้างด้วย 6M HNO₃ เล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลจากการสูญเสียผลิตภัณฑ์บางส่วนในขั้นตอนแยกของแข็งและสารละลาย หรืออาจเกิดจากการที่ HNO₃ มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ ทำให้ผลิตภัณฑ์บางส่วนสูญเสียไป นอกจากนี้แล้วยังเป็นไปได้ที่การเกิดเกลือไฮโดรเจนที่มีเสถียรภาพสูงเป็นการขับเคลื่อนปฏิกิริยาไปข้างหน้าดังที่พบในปฏิกิริยาหลายชนิด ด้วยสาเหตุดังกล่าว จึงเลือกใช้ 6M HCl ในการล้าง

3.1.3 ผลของอัตราส่วนของตัวออกซิไดซ์ต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

จากการทดลองเพื่อหาอัตราส่วน ของตัวออกซิไดซ์ที่เหมาะสม พบว่านอกจากสีของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone® ในอัตราส่วนที่สูงขึ้นจะมีสีอ่อนลงแล้ว ไม่พบความแตกต่างอื่นที่เห็นได้ชัด

ตารางที่ 3.3 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อัตราส่วนเทียบกับ CaC_2 ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	eq	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์		% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/ น้ำหนัก CaC_2
		ก่อนการล้าง	หลังการล้าง		
Oxone®	0.025	ผงของแข็งสีเทา	ผงของแข็งสีเทาเข้ม	22.63	0.2808
Oxone®	0.050	ผงของแข็งสีเทาอ่อน	ผงของแข็งสีขาว	20.65	0.3049
Oxone®	0.101	ผงของแข็งสีเทาอ่อน	ผงของแข็งสีขาว	14.97	0.2949

จากผลการทดลองพบว่า การใช้ Oxone® ปริมาณ 0.050 eq ให้น้ำหนักผลิตภัณฑ์สูงที่สุด แต่ไม่ได้แตกต่างจากการใช้ Oxone® ในอัตราส่วนอื่นมาก เนื่องจากลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Oxone® ปริมาณ 0.050 eq และ 0.101 eq มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีขาวซึ่งไม่ใช่ลักษณะของวัสดุคาร์บอน ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Oxone® ปริมาณ 0.025 eq มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีเทาเข้ม จึงคาดการณ์ว่า Oxone® ปริมาณ 0.025 eq ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่า ซึ่งอาจจะเกิดจากการที่ Oxone® ที่มีปริมาณมากเกินไปทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้ปริมาณคาร์บอนในผลิตภัณฑ์มีความเข้มข้นลดลงเป็นเหตุให้สีของผลิตภัณฑ์มีสีอ่อนลง ด้วยสาเหตุที่กล่าวมาข้างต้น จึงเลือกใช้ปริมาณของ Oxone® เป็น 0.025 eq

3.1.4 ผลของระยะเวลาพักต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาในสถานะของแข็งอาจจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาเวลานานเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจากการทดลองเพื่อหาระยะเวลาพักสารที่เหมาะสม ไม่พบความแตกต่างที่เห็นได้ชัดระหว่างการพักสารไว้ 7 วันกับการไม่พัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากกระบวนการล้างมีลักษณะเป็นผงของแข็งสีเทาเข้มเหมือนกัน

ตารางที่ 3.4 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ และระยะพักสาร เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	eq	ระยะพักสาร	% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC_2
- (Blank)	-	-	6.70	0.0670
- (Blank)	-	7 วัน	8.45	0.0845
Oxone [®]	0.025	-	22.63	0.2808
Oxone [®]	0.025	7 วัน	23.90	0.2957

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การพักสารไว้ 7 วันไม่ได้ทำให้น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าการพักสารไว้ที่อุณหภูมิห้องไม่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แม้ว่าจะทิ้งช่วงนานถึง 7 วันก็ตาม ซึ่งอาจจะเกิดจากการที่อุณหภูมิที่ใช้พักสารต่ำเกินไป ทำให้ไม่มีพลังงานกระตุ้นเพียงพอสำหรับการเกิดปฏิกิริยา ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงเลือกที่จะไม่พักสารเพื่อความรวดเร็วในการทดลอง

3.1.5 ผลของอุณหภูมิการพักต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

จากการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิการพัก พบว่าระหว่างที่พักสารโดยทำการให้ความร้อนที่ 65 °C และ 100 °C นั้น ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัด เมื่อนำของผสมที่ผ่านกระบวนการพักสารแล้วไปล้าง ไม่พบความแตกต่างจากการไม่พักสาร จึงสรุปว่าการพักสารที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 °C เป็นระยะเวลา 1 ชม. ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่เพียงพอที่จะเข้าชนะพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้หรือระยะเวลาที่ใช้น้อยเกินไป

ตารางที่ 3.5 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ อุณหภูมิที่ใช้ และเวลาที่ใช้พัก เทียบกับ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	อุณหภูมิที่ใช้ (°C)	เวลาที่ใช้พัก (ชม.)	% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC_2
- (Blank)	28	-	6.70	0.0670
- (Blank)	65	1	4.98	0.0498
- (Blank)	100	1	5.50	0.0550
Oxone [®]	28	-	22.63	0.2808
Oxone [®]	65	1	14.97	0.2949
Oxone [®]	100	1	25.48	0.3040

3.1.6 ผลของระยะเวลาการบดต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

เมื่อทำการบดของผสมแคลเซียมคาร์ไบด์ประมาณ 15 นาที อุณหภูมิของโถ่งเพิ่มขึ้นจนรู้สึกได้ พร้อมกับมีของแข็งสีดำเกาะตัวกันเป็นแผ่นที่ผิวของ โถ่ง คาดว่าเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่เกิดขึ้นจากแรงบด และอุณหภูมิที่สูงขึ้น และบางส่วนจากความชื้นที่หลงเหลือในบรรยากาศภายในโถ่ง และเมื่อทำการบดต่อไปจนครบ 30 นาที พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงของแข็งสีเทาปนดำ เนื้อหยาบไม่ละเอียดแตกต่างจากสารตั้งต้นอย่างชัดเจน เมื่อนำไปล้างด้วยกรดพบว่าผิวของแข็งสีดำลอยอยู่ที่ผิวของสารละลาย และสารละลายที่ทิ้งไปหลังการปั่นเหวี่ยงมีลักษณะขุ่น ซึ่งทำให้สูญเสียของแข็งบางส่วนไปในการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากสารละลาย ในการล้างด้วยสารละลายเบสจนถึงการล้างขั้นสุดท้ายไม่พบของแข็งสีดำลอยอยู่ที่ผิวของสารละลาย แต่สารละลายที่ทิ้งไปยังคงมีลักษณะขุ่น และพบว่าชุดทดลองควบคุมที่ใช้เวลาบด 30 นาที ให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งน้ำหนักน้อยกว่าชุดทดลองควบคุมที่บดเพียง 10 นาที คาดว่าเกิดจากการสูญเสียผลิตภัณฑ์ไประหว่างกระบวนการล้าง เนื่องจากขนาดอนุภาคของผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็กกลง จึงหลุดไปกับสารละลายที่ใช้ล้างได้มากขึ้น

เมื่อทำการบดของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์และ Oxone[®] ประมาณ 15 นาที อุณหภูมิของโถ่งเพิ่มขึ้นจนรู้สึกได้ และสารเริ่มมีการเกาะตัวกันเป็นแผ่นหลวมๆ และมีสีอ่อนลงอย่างเห็นได้ชัด คาดว่าเกิดจากการที่สารเริ่มมีขนาดอนุภาคเล็กกลงมาก ทำให้เกาะตัวกันได้ง่ายขึ้น เมื่อครบ 30 นาทีพบว่าสารมีสีอ่อนลงจนใกล้เคียงกับสีขาวมาก และมีลักษณะเป็นผงละเอียด อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปล้างพบว่าไม่มีความแตกต่างที่ชัดเจนจากการบด 10 นาที แต่มีปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด คาดว่าเกิดจากการที่ Oxone[®] เกิดปฏิกิริยาระหว่างการบดโดยไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับแคลเซียมคาร์ไบด์ ซึ่งยืนยันได้จาก FT-IR สเปกตรัม จึงได้ออกแบบการทดลองเพื่อหา ขั้นตอนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 3.6 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ เวลาที่ใช้บด ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	eq	เวลาที่ใช้บด (นาที)	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์		% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/ น้ำหนัก CaC_2
			ก่อนการล้าง	หลังการล้าง		
- (Blank)	-	10	ผงของแข็งสีเทาอมน้ำตาล	ผงของแข็งสีเทาเข้ม	6.70	0.0670
- (Blank)	-	30	ผงของแข็งสีเทาปนดำ	ผงของแข็งสีเทาเข้ม	5.32	0.0532
Oxone [®]	0.025	10	ผงของแข็งสีเทา	ผงของแข็งสีเทาเข้ม	22.63	0.2808
Oxone [®]	0.025	30	ผงของแข็งละเอียดสีขาว	ผงของแข็งสีเทา	14.19	0.1746

3.1.7 ขั้นตอนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

เนื่องจากโดยปกติปฏิกิริยาของ solid-state reaction ควรเกิดขึ้นในระหว่างการบด แต่จากการทดลองพบว่าในขั้นตอนล้างมีความร้อนเกิดขึ้นระหว่างการหยุดกรด ผู้วิจัยจึงได้ตั้งสมมติฐานว่า ผลิตภัณฑ์อาจเกิดขึ้นใน 1) ขั้นตอนการบด หรือ 2) ขั้นตอนการล้าง จึงได้ทำการทดลองดังต่อไปนี้

1. หลังการบดนำของผสมที่ได้จากการบดไปพักไว้ในภาชนะที่มีความชื้นสูงเป็นเวลา 24 ชม. เพื่อทำลายแคลเซียมคาร์ไบด์ที่เหลือทั้งหมด ก่อนจะนำไปหยุดกรด
2. ทำการบดแคลเซียมคาร์ไบด์และ Oxone[®] แยกกัน แล้วค่อยนำมาผสมกันก่อนนำไปหยุดกรด
3. ทำการบดเฉพาะแคลเซียมคาร์ไบด์แล้วจึงผสมกับ Oxone[®] ก่อนนำไปหยุดกรด

ตารางที่ 3.7 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ สภาวะที่ใช้ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2

ตัวออกซิไดซ์	ความแตกต่างจากสภาวะปกติ	% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC_2
- (Blank)	สภาวะปกติ	6.70	0.0670
- (Blank)	พักในภาชนะที่มีความชื้นสูง 24 ชม.	5.77	0.0577
Oxone [®]	สภาวะปกติ	22.63	0.2808
Oxone [®]	พักในภาชนะที่มีความชื้นสูง 24 ชม.	19.45	0.2422
Oxone [®]	ทำการบดสารตั้งต้นแยกกัน	24.54	0.3078
Oxone [®]	ทำการบดเฉพาะ CaC_2	26.69	0.3336

จากผลการทดลองพบว่า การทดลองย่อยที่ 1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณลดลงจากสภาวะปกติเล็กน้อย แสดงว่าผลิตภัณฑ์บางส่วนเกิดขึ้นจากแคลเซียมคาร์ไบด์ในขั้นตอนการล้าง แต่อุณหภูมิยังคงเพิ่มขึ้นเมื่อหยุดกรด และยังคงมีไอน้ำเกิดขึ้นอยู่ คาดการณ์ว่าเกิดจากปฏิกิริยาของกรดกับผลิตภัณฑ์ที่ได้หรือกับสิ่งเจือปนในแคลเซียมคาร์ไบด์

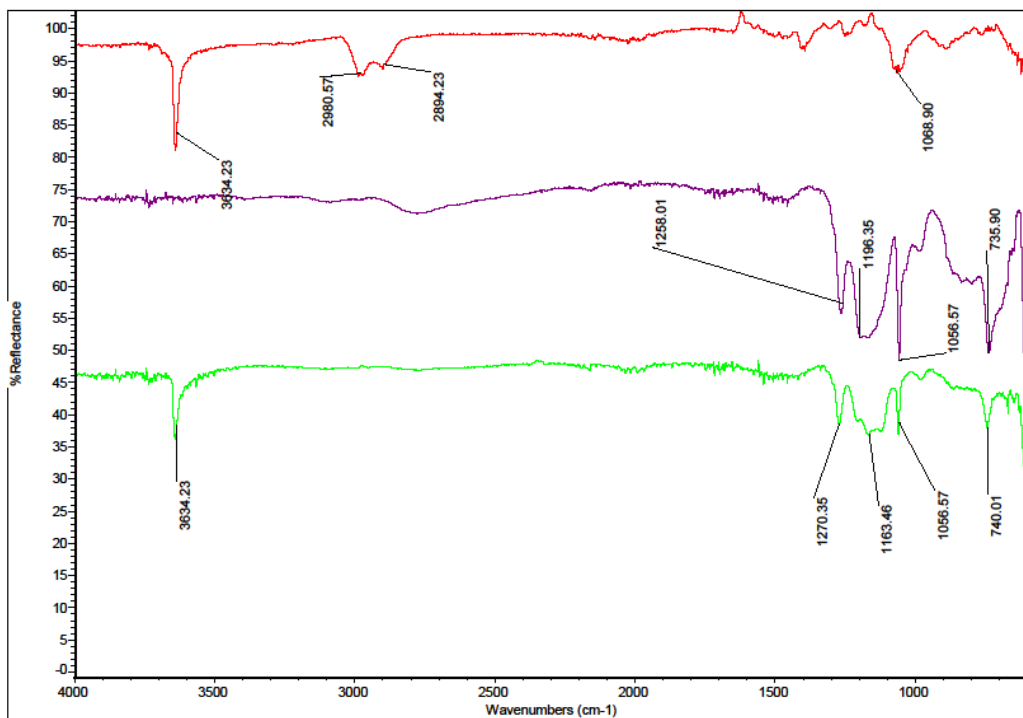
การทดลองย่อยที่ 2 และ 3 พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ใกล้เคียงกับปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสภาวะปกติ แสดงให้เห็นว่าการบดไม่ได้มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อสรุปจากผลการทดลองย่อยที่ 1, 2 และ 3 ได้ความว่าการบดไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่มีปฏิกิริยาบางส่วนเกิดจากแคลเซียมคาร์ไบด์ในขั้นตอนการล้าง หมายความว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นผลมาจากกระบวนการล้าง โดยมี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์หรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจากการทดลองย่อยที่ 3 พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์สูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้ Oxone[®] ที่ไม่ได้บด จึงเป็นไปได้ที่ขนาดอนุภาคของ Oxone[®] จะมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy

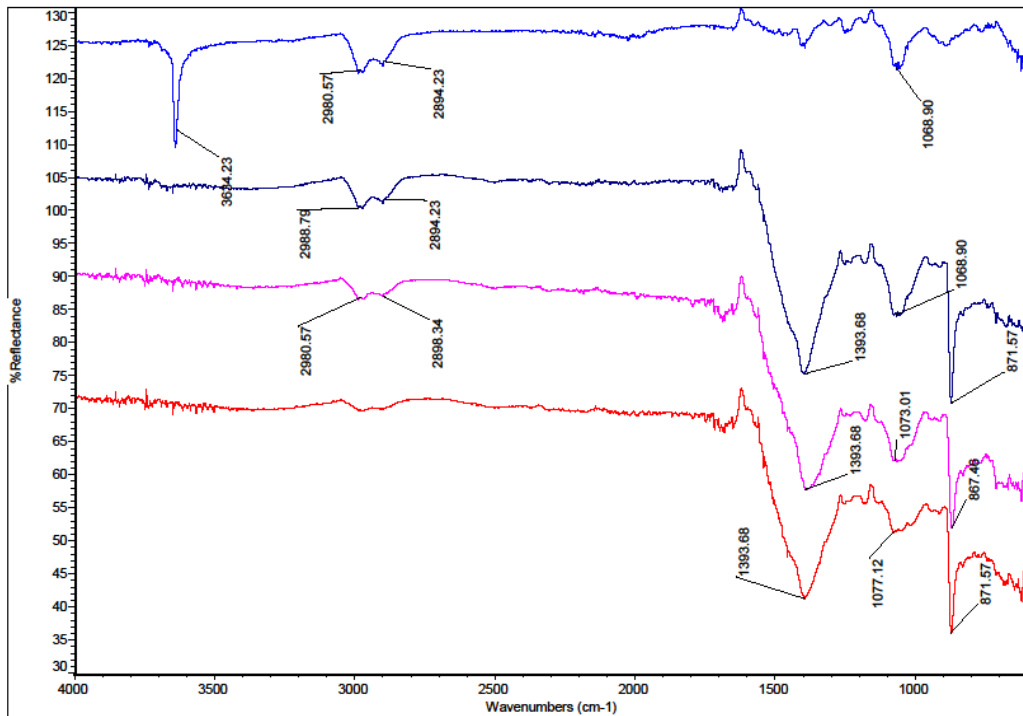
นำแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว Oxone[®] ที่บดแล้ว และแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR (รูปที่ 3.1) พบว่าแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว (เส้นสีแดงในรูปที่ 3.1) ปรากฏพีกที่มีลักษณะคมชัดที่ประมาณ 3634 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีก C-H stretching ของแก๊สอะเซทิลีนซึ่งเกิดจากแคลเซียมคาร์ไบด์กับความชื้นในอากาศ พีกดังกล่าวยังปรากฏในสเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] (เส้นสีเขียวในรูปที่ 3.1) อีกด้วย สเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] ปรากฏพีกเป็นกลุ่มตั้งแต่ $1260\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีกของ Oxone[®] (เส้นสีม่วงในรูปที่ 3.1)



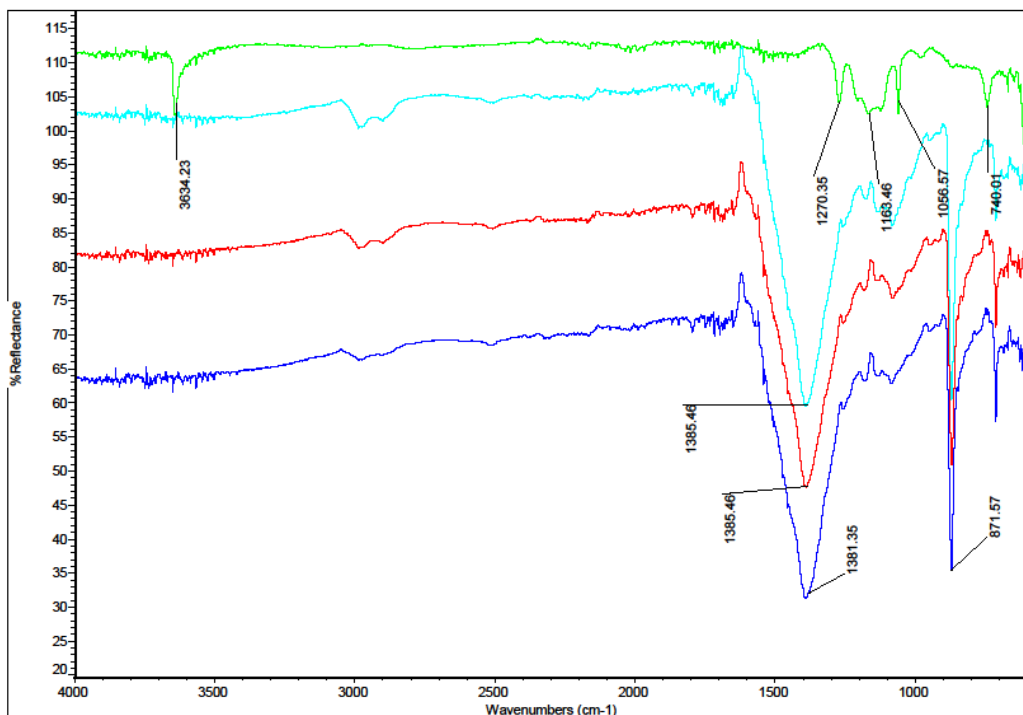
รูปที่ 3.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว (เส้นสีแดง) Oxone[®] ที่บดแล้ว (เส้นสีม่วง) และของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] (เส้นสีเขียว)

เมื่อนำของของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] ไปผ่านกระบวนการล้างพบว่าพีกของแก๊สอะเซทิลีนและ Oxone[®] หายไป ปรากฏพีกใหม่ที่มีลักษณะ strong และ broad ในช่วงตั้งแต่ $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ และพีกที่มีลักษณะ strong บริเวณ 871 cm^{-1} รวมถึงพีกสองพีกที่มีลักษณะ weak ในช่วง $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งทั้งหมดนี้เป็นพีกของเกลือแคลเซียมคาร์บอเนต สันนิษฐานว่าเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการล้าง ในขั้นตอนที่ล้างด้วยสารละลาย NaHCO_3 อิ่มตัว Ca^{2+} ที่หลงเหลืออยู่ได้ตกตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งไม่ละลายน้ำ ด้วยสาเหตุดังกล่าวทำให้สเปกตรัมของชุดทดลองควบคุม (รูปที่ 3.2) และผลิตภัณฑ์ที่ได้ (รูปที่ 3.3) จากการทดลองที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์มีลักษณะเดียวกัน โดยไม่ขึ้นกับกรดที่ใช้และเวลาพัก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

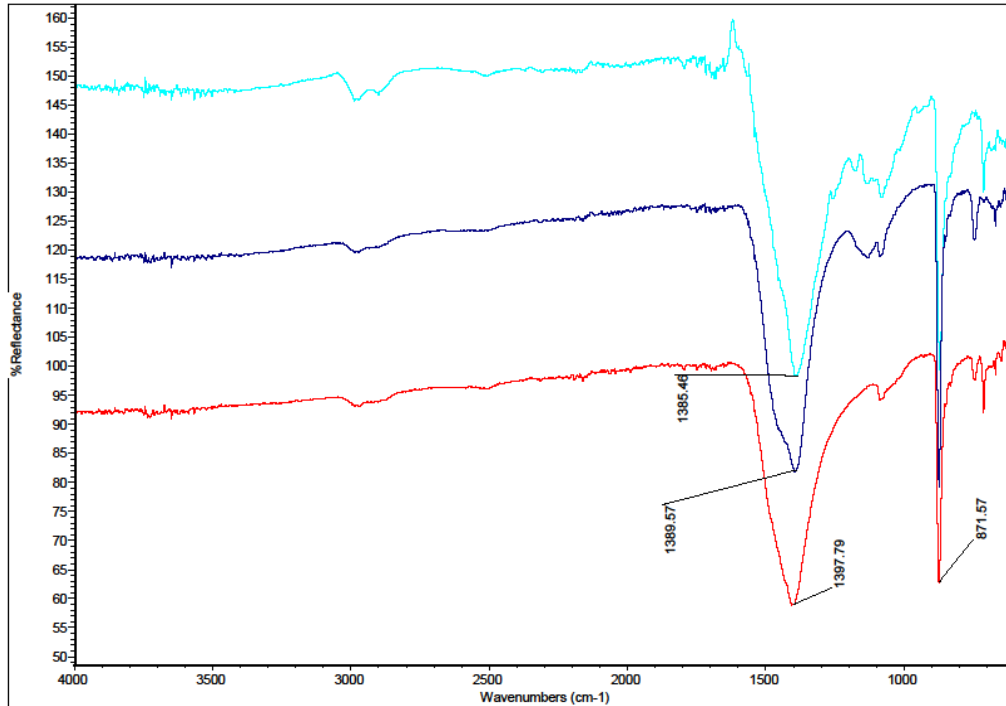


รูปที่ 3.2 ATR-FTIR สเปกตรัมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดแล้ว (เส้นสีน้ำเงิน) และชุดทดลองควบคุมที่ล้างด้วย 6M HCl (เส้นสีม่วง) 6M HNO₃ (เส้นสีชมพู) และพักไว้ 7 วันก่อนล้างด้วย 6M HCl (เส้นสีแดง)



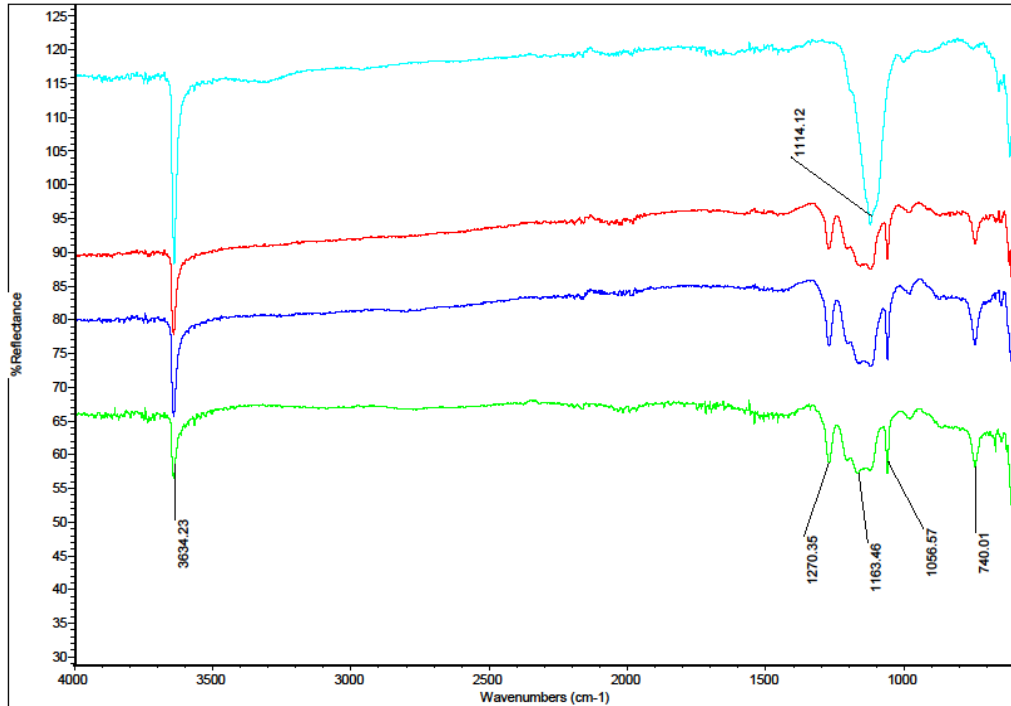
รูปที่ 3.3 ATR-FTIR สเปกตรัมของของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] แล้ว (เส้นสีเขียว) และผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone[®] และล้างด้วย 6M HCl (เส้นสีฟ้า) 6M HNO₃ (เส้นสีแดง) และ และพักไว้ 7 วันก่อนล้างด้วย 6M HCl (เส้นสีน้ำเงิน)

จากการทดลองเพื่อหาผลของปริมาณตัวออกซิไดซ์ เมื่อนำสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้มาเทียบกัน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Oxone[®] ในอัตราส่วน 0.025 eq (เส้นสีฟ้าในรูปที่ 3.4), 0.050 eq (เส้นสีน้ำเงินในรูปที่ 3.4) และ 0.101 eq (เส้นสีแดงในรูปที่ 3.4) มีลักษณะของสเปกตรัมเหมือนกัน และเป็นพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตเช่นกัน

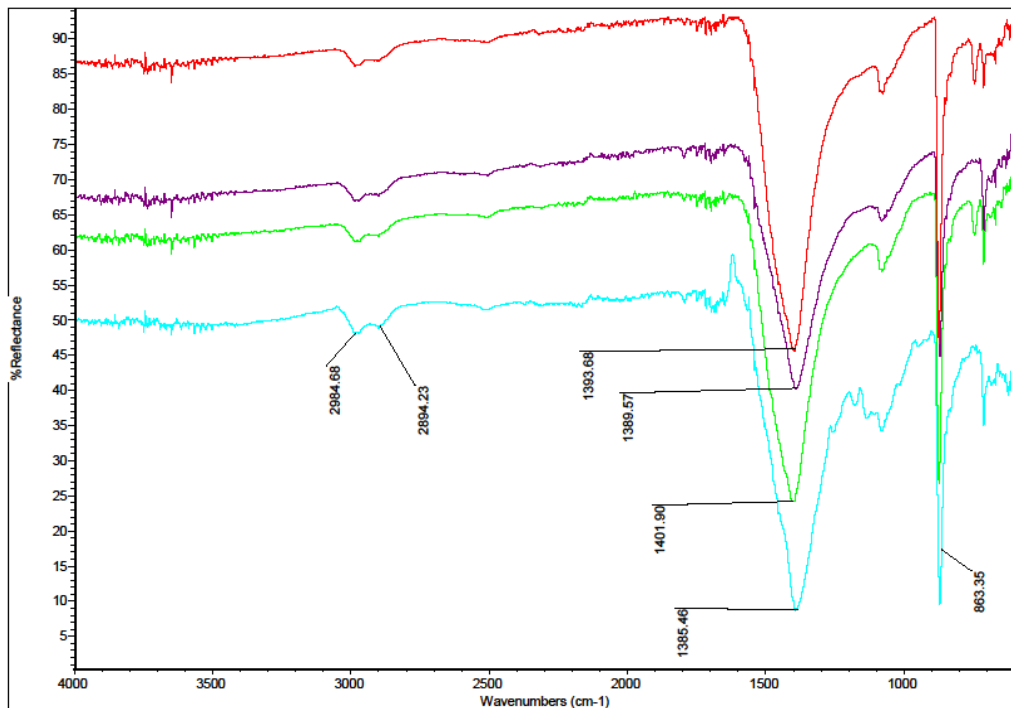


รูปที่ 3.4 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์ร่วมกับ Oxone[®] ในอัตราส่วน 0.025 eq (เส้นสีฟ้า), 0.050 eq (เส้นสีน้ำเงิน) และ 0.101 eq (เส้นสีแดง)

จากการทดลองเพื่อหาผลของอุณหภูมิที่ใช้พักสารและระยะเวลาการบด ได้นำของผสม ของแคลเซียมคาร์ไบด์ ที่บดร่วมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 30 นาที และของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดร่วมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 10 นาทีแล้วนำไปพักที่อุณหภูมิ 65 °C และ 100 °C ก่อนที่จะนำไปล้างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบว่าของผสมที่นำไปพักที่อุณหภูมิ 65 °C (เส้นสีน้ำเงินในรูปที่ 3.5) และ 100 °C (เส้นสีแดงในรูปที่ 3.5) ไม่มีความแตกต่างเมื่อเทียบกับของผสมที่ไม่ได้นำไปพัก (เส้นสีเขียวในรูปที่ 3.5) แสดงว่าการพักที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 °C เป็นระยะเวลา 1 ชม. ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างบด ของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดร่วมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 30 นาที (เส้นสีฟ้าในรูปที่ 3.5) พบว่ากลุ่มพีคของ Oxone[®] ในช่วง 1260-1050 cm⁻¹ หายไป ปรากฏเป็นพีคที่ประมาณ 1114 cm⁻¹ แทน ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นพีคของโพแทสเซียมซัลเฟตที่คาดว่าเกิดจากการสลายตัวของ Oxone[®] เนื่องจากการบด และปรากฏพีคของแคลเซียมคาร์ไบด์ แสดงว่าการบดไม่ได้ทำให้ Oxone[®] เกิดปฏิกิริยากับแคลเซียมคาร์ไบด์ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการล้าง แล้วของการทดลองข้างต้น (รูปที่ 3.6) ปรากฏพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่เช่นเดียวกับการทดลองอื่น

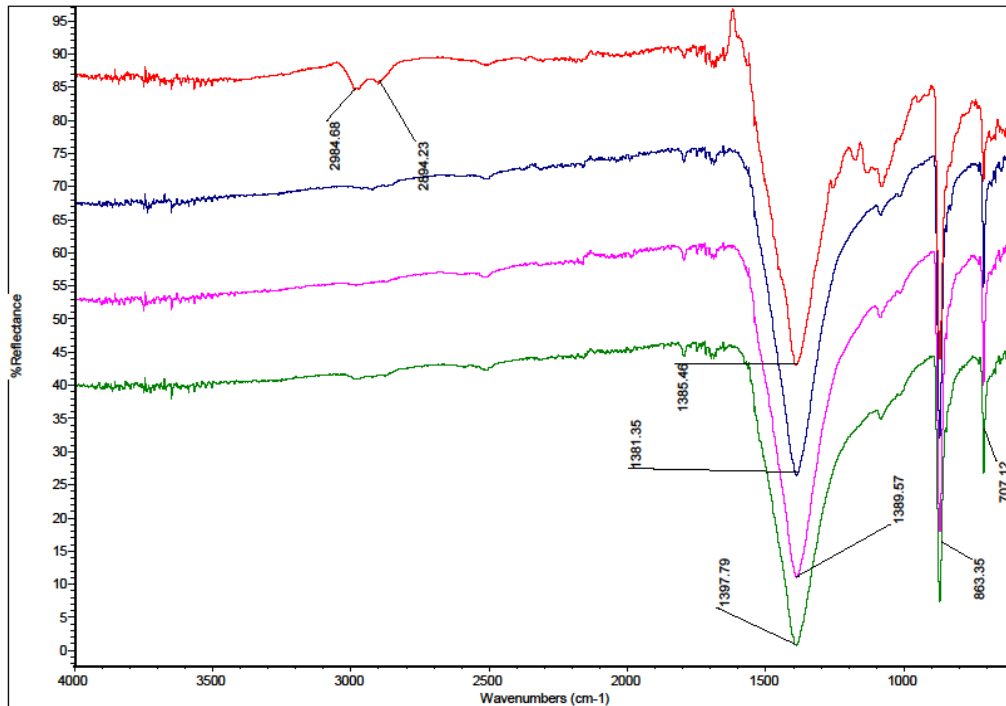


รูปที่ 3.5 ATR-FTIR สเปกตรัมของของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 30 นาที (เส้นสีฟ้า) ของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 10 นาทีแล้วนำไปพักที่อุณหภูมิ 65 °C (เส้นสีน้ำเงิน) 100 °C (เส้นสีแดง) และไม่ได้พัก (เส้นสีเขียว)



รูปที่ 3.6 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์รวมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 30 นาที (เส้นสีแดง) และจากของผสมของแคลเซียมคาร์ไบด์ที่บดรวมกับ Oxone[®] เป็นระยะเวลา 10 นาทีแล้วนำไปพักที่อุณหภูมิ 65 °C (เส้นสีเขียว) 100 °C (เส้นสีม่วง) และไม่ได้พัก (เส้นสีฟ้า)

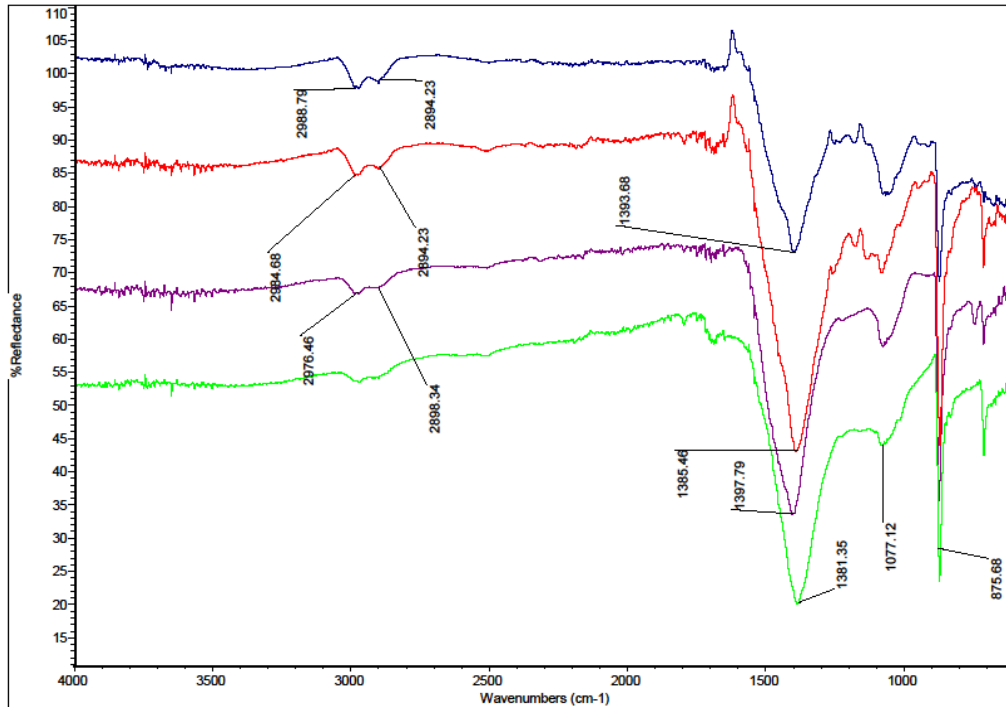
จากการทดลองที่ 2.3.3 ได้นำผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากทั้ง 3 การทดลองมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบว่าผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 นั้นให้พีคของแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่เช่นเดียวกับการทดลองอื่น สนับสนุนข้อสันนิษฐานที่ว่า แคลเซียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการล้าง ไม่ได้เกิดขึ้นจากการบด



รูปที่ 3.7 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายจากการบดแคลเซียมคาร์ไบด์ร่วมกับ Oxone[®] ในการทดลองที่ 2.3.1 (เส้นสีแดง) และจากการทดลองย่อยที่ 1 (เส้นสีน้ำเงิน) 2 (เส้นสีชมพู) และ 3 (เส้นสีเขียวแก่) ในการทดลองที่ 2.3.3



จากการทดลองหาสารตั้งต้นที่เหมาะสมเพิ่มเติม พบว่าผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากชุดทดลองควบคุม (เส้นสีน้ำเงินในรูปที่ 3.8) และจากการใช้ Oxone[®] (เส้นสีแดงในรูปที่ 3.8) AIBN (เส้นสีม่วงในรูปที่ 3.8) และ Pd(OAc)₂ (เส้นสีเขียวในรูปที่ 3.8) เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังคงแสดงพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่เช่นเดียวกับการทดลองอื่น แม้ว่าลักษณะภายนอกของสารจะแตกต่างกัน เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Pd(OAc)₂ เป็นตัวออกซิไดซ์มีสีดำสนิท ซึ่งไม่น่าจะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต จึงสันนิษฐานว่ามีสารอื่นที่ไม่ปรากฏพีคในช่วง IR เจือปนอยู่ด้วย



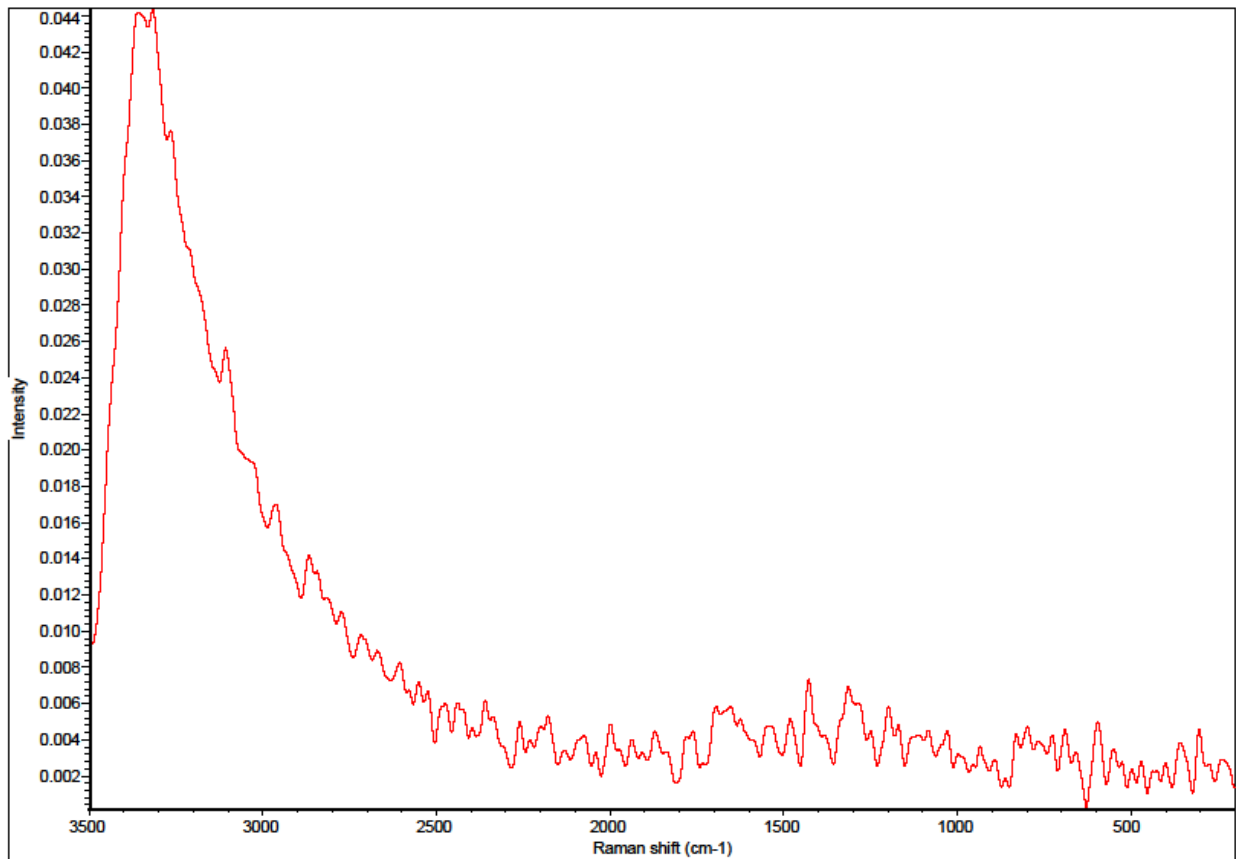
รูปที่ 3.8 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากชุดทดลองควบคุม (เส้นสีน้ำเงิน) และจากการใช้ Oxone[®] (เส้นสีแดง) เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1 และจากการใช้ AIBN (เส้นสีม่วง) และ Pd(OAc)₂ (เส้นสีเขียว) เป็นตัวออกซิไดซ์

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR พบว่าผลิตภัณฑ์ทั้งหมดแสดงลักษณะของแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งคาดว่าเกิดจาก Ca²⁺ ที่ตกค้างเมื่อเข้าสู่กระบวนการล้างด้วยสารละลาย NaHCO₃ อิมิตัวแต่สมมติฐานดังกล่าวไม่สามารถอธิบายลักษณะภายนอกของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างจากแคลเซียมคาร์บอเนต ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ต่างกกัน แล้วของแข็งที่เหลือจากกระบวนการล้างด้วยกรดได้ จึงสันนิษฐานว่าของแข็งที่อยู่ในกระบวนการล้างด้วยกรดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองแ ละมีลักษณะและปริมาณที่ต่างกกันตามภาวะที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งจะเรียกว่าผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ ผลิตภัณฑ์ปฐมภูมินี้เกิดการดูดซับ Ca²⁺ ไว้ เมื่อเข้าสู่กระบวนการล้างด้วยสารละลาย NaHCO₃ ปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นจึงต่างกกันตามปริมาณและคุณสมบัติในการดูดซับ Ca²⁺ ของผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิ และตัวผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิเป็นสิ่งที่ทำให้ลักษณะภายนอกของผลิตภัณฑ์ต่างกจากแคลเซียมคาร์บอเนต

3.3 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิค Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ปฐมภูมิไม่ปรากฏสัญญาณในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR จึงทำการคัดเลือกตัวอย่างบางส่วนนำส่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman ดังต่อไปนี้

1. ผลิตภัณฑ์จากชุดทดลองควบคุม ในการทดลองที่ 2.3.1

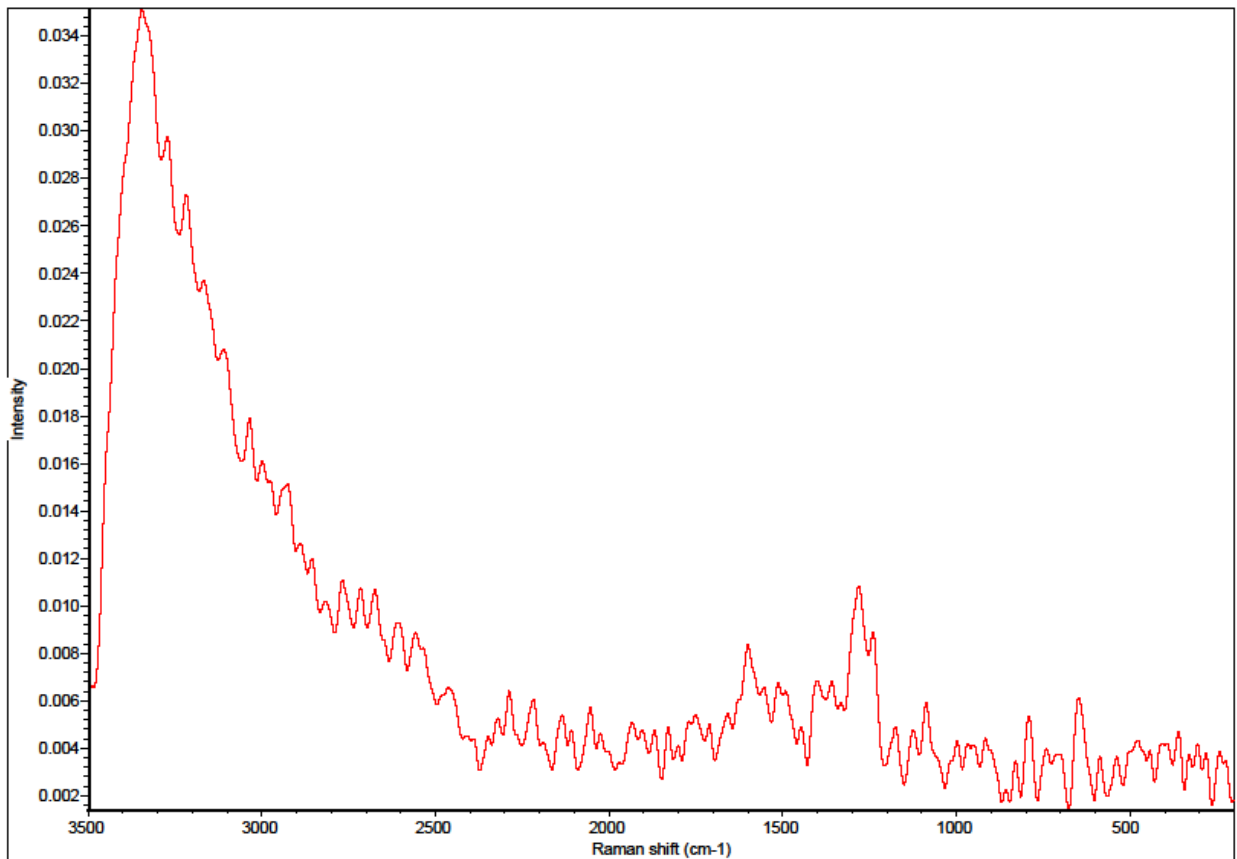


รูปที่ 3.9 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์จากชุดทดลองควบคุม ในการทดลองที่ 2.3.1

ทำการวิเคราะห์ชุดทดลองควบคุมเพื่อตัดผลของสัญญาณพื้นหลังออก รวมไปถึงสัญญาณจากแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยเช่นเดียวกัน โดยในชุดทดลองควบคุมพบพีคที่มีลักษณะ broad ตั้งแต่ช่วง $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ส่งผลให้ไม่สามารถตีความพีคในช่วงดังกล่าวได้ นอกจากนี้ยังพบพีคประปราย โดยที่เห็นได้ชัดจะอยู่ในช่วง $1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, 1428 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} และ 1199 cm^{-1} อย่างไรก็ตามพีคเหล่านี้มีความเข้มต่ำมาก จึงคาดว่าเป็นสัญญาณรบกวน

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

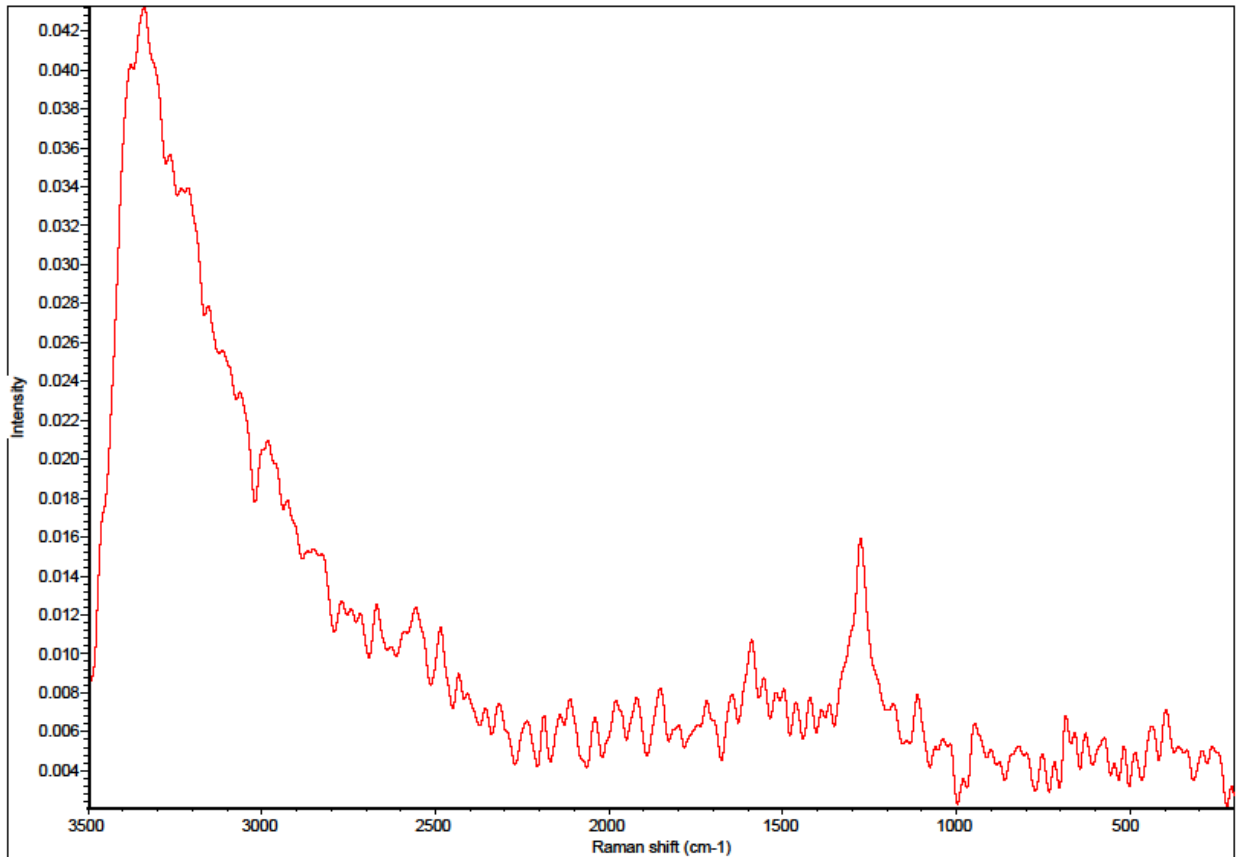
2. ผลิตรถยนต์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ ในการทดลองที่ 2.3.1



รูปที่ 3.10 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตรถยนต์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ ในการทดลองที่ 2.3.1

จากสเปกตรัมผลิตรถยนต์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ ในการทดลองที่ 2.3.1 พบพีกที่มีลักษณะ broad ตั้งแต่ช่วง 2500-3500 cm^{-1} เช่นเดียวกับชุดทดลองควบคุม และพบพีกที่มีลักษณะเด่นชัด 2 พีก ในตำแหน่ง 1600.00 cm^{-1} และ 1281.50 cm^{-1} ซึ่งใกล้เคียงกับพีก G-band และ D-band ของแกรไฟต์ จึงคาดว่าผลิตรถยนต์ที่เป็นอัญรูปของคาร์บอนเจือปนอยู่ในผลิตรถยนต์ จากการที่พีก D-band มีความเข้มสูงแสดงว่ามี defect อยู่ในโครงผลึกของผลิตรถยนต์มาก ในทางทฤษฎีควรพบพีก 2D-band ซึ่งเป็น overtone ของ D-band ที่ wavenumbers 2 เท่าของ D-band แต่เนื่องจากตำแหน่งดังกล่าวทับกับช่วงพีกพื้นหลังที่ broad จึงมองไม่เห็น

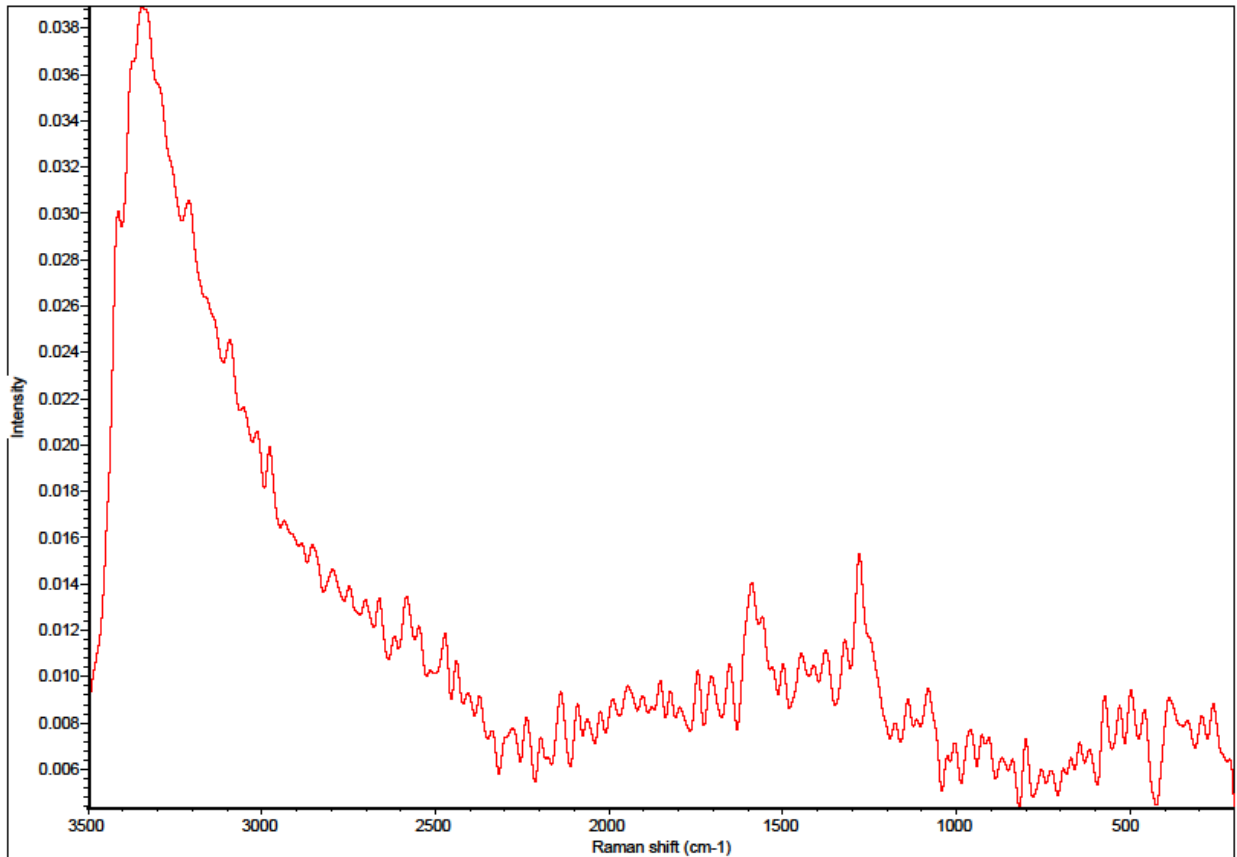
3. ผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้เวลาบด 30 นาที



รูปที่ 3.11 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ และใช้เวลาบด 30 นาที

จากสเปกตรัมผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์และใช้เวลาบด 30 นาทีในการทดลองที่ 2.3.5 พบพีกที่มีลักษณะ broad ตั้งแต่ช่วง $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ เช่นเดียวกับชุดทดลองควบคุม และพบพีกที่มีลักษณะเด่นชัด 2 พีก ในตำแหน่ง 1589.00 cm^{-1} และ 1275.00 cm^{-1} ซึ่งใกล้เคียงกับพีก G-band และ D-band ของแกรไฟต์เช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ 2.3.1 บ่งชี้ว่าเวลาที่ใช้บดไม่มีผลกับผลิตภัณฑ์

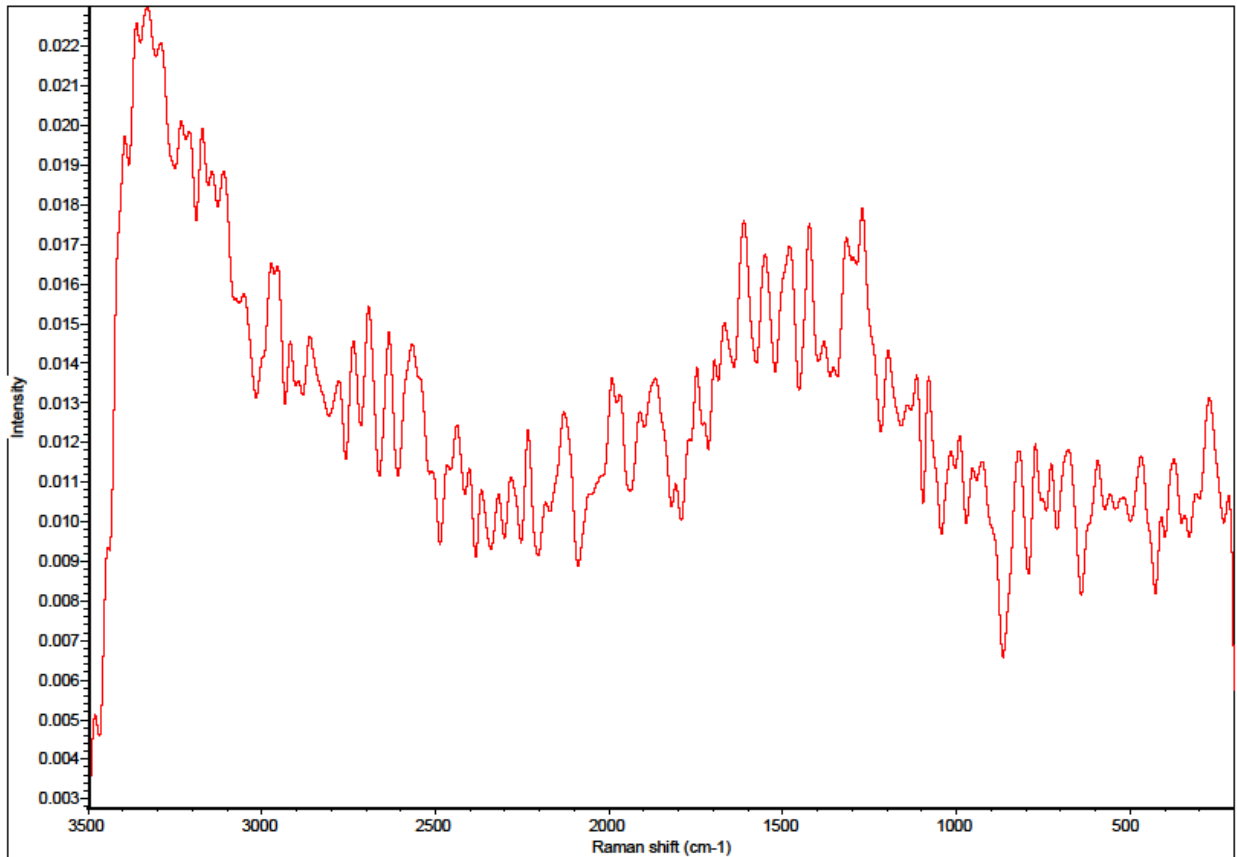
4. ผลิตภัณฑ์ที่มี Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์และทำการพักที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชม.



รูปที่ 3.12 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์และพักที่อุณหภูมิ 100 °C

จากสเปกตรัมผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์และพักที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชม. พบพีกที่มีลักษณะ broad ตั้งแต่ช่วง 2500-3500 cm^{-1} เช่นเดียวกับชุดทดลองควบคุม และพบพีกที่มีลักษณะเด่นชัด 2 พีกในตำแหน่ง 1589.00 cm^{-1} และ 1279.50 cm^{-1} สอดคล้องกับพีก G-band และ D-band ของแกรไฟต์ จึงคาดว่ามีผลิตภัณฑ์ที่เป็นอีกรูปของคาร์บอนเจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกัน

5. ผลิตรัณฑ์จากการทดลองบดเฉพาะ CaC_2 ในการทดลองที่ 2.3.3

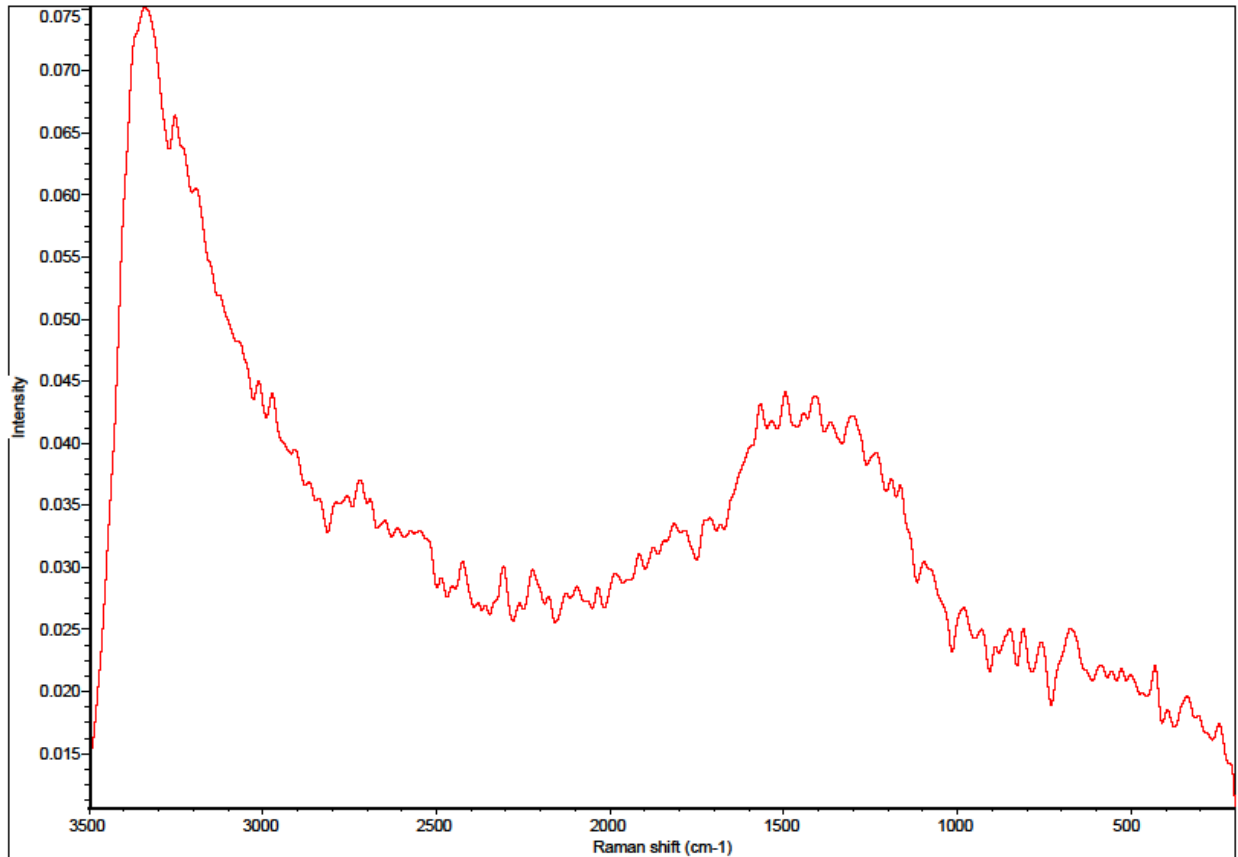


รูปที่ 3.13 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตรัณฑ์จากทดลองบดเฉพาะ CaC_2 ในการทดลองที่ 2.3.3

พบว่าความเข้มของสัญญาณที่ได้มีค่าค่อนข้างต่ำและอยู่ในระดับเดียวกับสัญญาณพื้นหลัง จึงไม่สามารถแปลผลได้ คาดว่าเป็นผลมาจากการที่วัสดุคาร์บอนในผลิตรัณฑ์มีปริมาณน้อย

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

6. ผลิตรัณฑ์ที่ได้จากการใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์

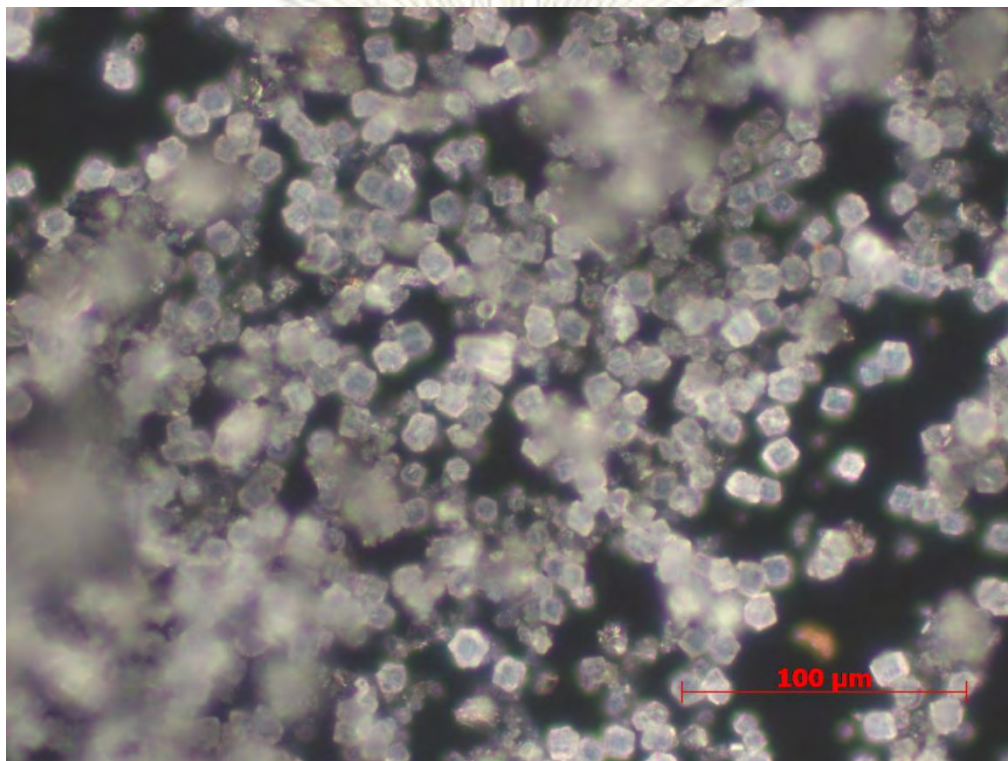


รูปที่ 3.14 FT-Raman สเปกตรัมของผลิตรัณฑ์ที่ได้จากการใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1

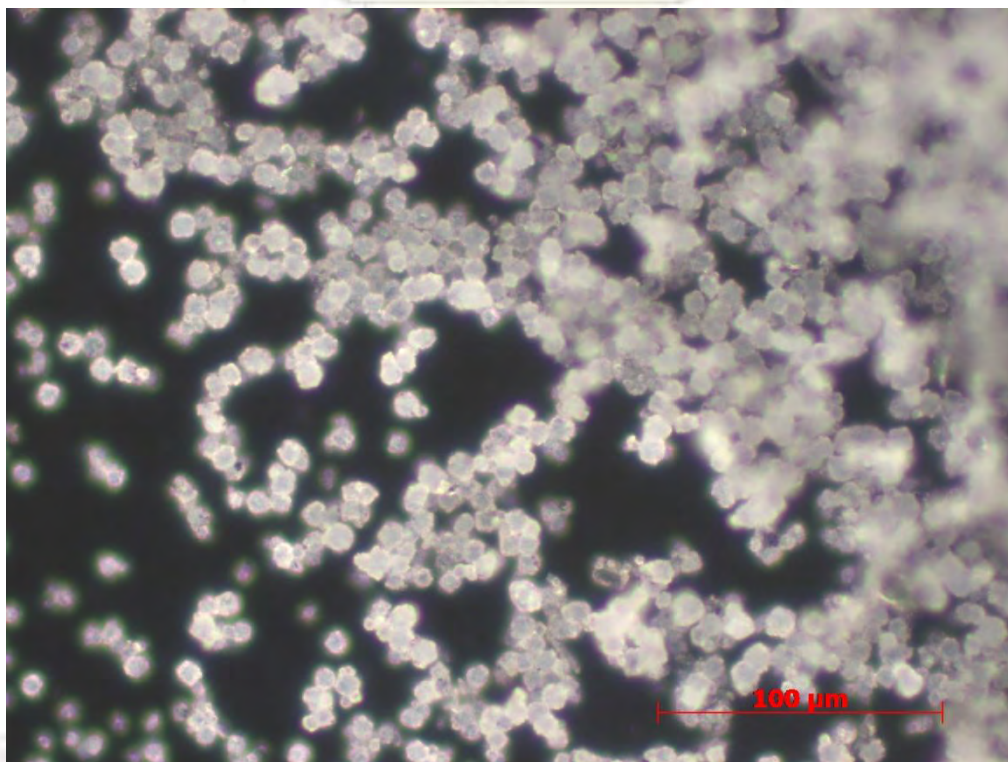
พบสัญญาณที่มีลักษณะ broad 2 ช่วง ช่วงแรกอยู่ในบริเวณ $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ เช่นเดียวกับชุดทดลองควบคุม และช่วงที่สองอยู่ในบริเวณตั้งแต่ช่วง $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งทั้งสองช่วงครอบคลุมพีก 2D-band, G-band และ D-band ของแกรไฟต์และมีความเข้มสูง จึงไม่สามารถระบุชัดเจนได้ว่ามีวัสดุคาร์บอนเจือปนอยู่ในผลิตรัณฑ์หรือไม่ แต่พบไหล่พีกที่ประมาณ 2720 cm^{-1} ซึ่งอาจเป็นผลจาก 2D-band ที่ถูกซ้อนทับ จึงยังคงมีความเป็นไปได้ที่จะมีวัสดุคาร์บอนเจือปนอยู่ในผลิตรัณฑ์

3.4 การตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ Optical microscope

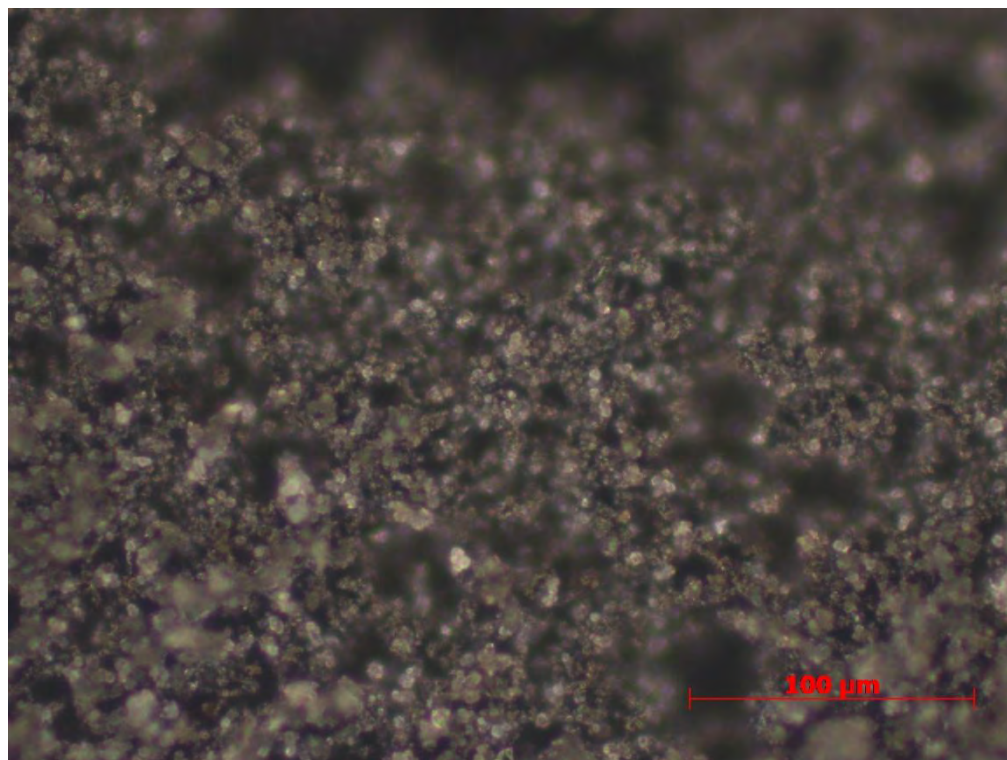
นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ Oxone[®] และ Pd(OAc)₂ เป็นตัวออกซิไดซ์และชุดการทดลองควบคุมมาทำส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยกำลังขยาย 200 เท่าได้ภาพ Dark field ดังแสดง



รูปที่ 3.15 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากชุดการทดลองควบคุม การทดลองที่ 2.3.1



รูปที่ 3.16 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากการใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.1



รูปที่ 3.17 ภาพขยาย 200 เท่าของผลิตภัณฑ์จากการใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์

ผลิตภัณฑ์จากชุดการทดลองควบคุมและจากการใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งสีขาวชัดเจน โดยมีขนาดผลึกตั้งแต่ 6-15 μm ซึ่งคาดว่าเป็นผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต ไม่ปรากฏของแข็งสีดำที่เห็นได้ชัด การปรับเปลี่ยนภาวะที่ใช้ในการทดลองมีผลกับลักษณะผลึกน้อยมาก จึงแสดงผลจากชุดการทดลองในการทดลองที่ 2.3.1 เท่านั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์พบว่ามีลักษณะเป็นของแข็งละเอียด มีสีเข้ม โดยมีสารที่มีลักษณะคล้ายผลึกสีขาวขนาดเล็กกระจายอยู่ มีขนาดผลึกเล็กกว่า 5 μm



3.5 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Elemental analysis

ตารางที่ 3.8 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค Elemental analysis

ตัวออกซิไดซ์	eq	เวลาที่ใช้บด (นาที)	การพักสาร	กรดที่ใช้ล้าง	%C (EA)	%H (EA)	%N (EA)
Blank	-	10	-	6M HCl	24.79	0.44	0.12
Oxone [®]	0.025	10	-	6M HCl	13.78	0.20	0.00
Oxone [®]	0.025	10	-	6M HNO ₃	14.02	0.18	0.11
Oxone [®]	0.050	10	-	6M HCl	11.44	0.34	0.00
Oxone [®]	0.101	10	-	6M HCl	12.15	0.22	0.00
Oxone [®]	0.024	30	-	6M HCl	13.52	0.24	0.08
Oxone [®]	0.025	10	1 h, 65 °C	6M HCl	11.99	0.20	0.11
Oxone [®]	0.020	10	1 h, 100 °C	6M HCl	14.46	0.23	0.09
Oxone [®]	0.026	10 (เฉพาะCaC ₂)	-	6M HCl	13.46	0.20	0.00
Pd(OAc) ₂	0.029	10	-	6M HCl	22.51	0.81	0.08

สำหรับชุดการทดลองควบคุมนี้พบปริมาณคาร์บอนสูงกว่าผลิตภัณฑ์ คาดว่าเกิดจากสิ่งเจือปนที่เป็นถ่านซึ่งหลงเหลือจากกระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์ไบด์

ผลิตภัณฑ์ที่มาจากปฏิกิริยาที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ จะมีปริมาณคาร์บอนอยู่ในช่วง 11.44 - 14.46 % สอดคล้องกับปริมาณคาร์บอนในแคลเซียมคาร์ไบด์ซึ่งมีค่า 11.99% จึงคาดว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่คือแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยอาจจะมีคาร์บอนในรูปอื่นเจือปนบ้างเป็นบางส่วน ซึ่งอาจเกิดจากสิ่งเจือปนในแคลเซียมคาร์ไบด์และวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นในกระบวนการล้าง ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ใช้ Oxone[®] 0.050 eq มีปริมาณคาร์บอนต่ำกว่า 11.99% เล็กน้อย คาดว่าเกิดจากน้ำที่เจือปนอยู่ บ่งชี้ได้ %H ของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีค่าสูงกว่าชุดอื่น

ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Pd(OAc)₂ เป็นตัวออกซิไดซ์พบปริมาณคาร์บอนสูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ จึงคาดว่าเกิดคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการสังเคราะห์

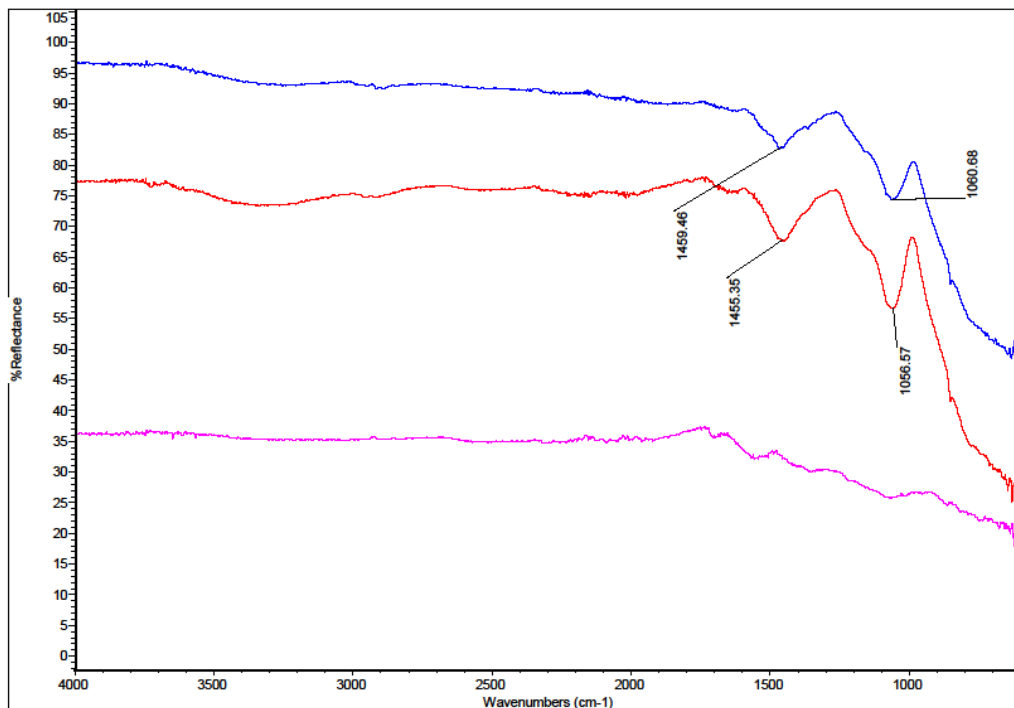
3.6 การทดลองตัดแปลงกระบวนการล้างเพื่อกำจัด CaCO_3

จากการทดลอง ก่อนหน้านี้พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแคลเซียมคาร์บอเนตเจือปน จึงได้ทำการปรับปรุงกระบวนการล้างเพื่อกำจัด Ca^{2+} ให้หมดก่อนจะล้างด้วยสารละลายเบส เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดแคลเซียมคาร์บอเนตขึ้น

ตารางที่ 3.9 แสดงตัวออกซิไดซ์ที่ใช้ ปริมาณที่ใช้ ลักษณะของผลิตภัณฑ์ % Weight recovery และอัตราส่วนน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่อ CaC_2 จากการทดลองตัดแปลงกระบวนการล้าง

ตัวออกซิไดซ์	eq	ลักษณะของสารผลิตภัณฑ์	% Weight recovery	น้ำหนักผลิตภัณฑ์/น้ำหนัก CaC_2
- (Blank)	-	ของแข็งสีเทาเข้ม	1.75	0.0175
Oxone [®]	0.025	ของแข็งสีเทาเข้ม	1.23	0.0153
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.026	ของแข็งสีดำ	10.25	0.1118

จากการทดลองพบว่า Oxone[®] ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงกับชุดการทดลองควบคุม แต่ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ Oxone[®] จากการทดลองก่อนหน้านี้ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นหลัก เมื่อล้างด้วยกระบวนการล้างที่ถูกตัดแปลงจึงได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ จากการทดลอง 2.3.1 มีผลิตภัณฑ์อื่นปะปนกับแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อล้างด้วยกระบวนการล้างที่ถูกตัดแปลงจึงได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าชุดการทดลองควบคุม สอดคล้องกับสมมติฐานก่อนหน้านี้ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ได้ผลดังรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 ATR-FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากชุดทดลองควบคุม, (เส้นสีน้ำเงิน) จากการใช้ Oxone[®] (เส้นสีแดง) และ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (เส้นสีชมพู) เป็นตัวออกซิไดซ์ในการทดลองที่ 2.3.4

จากสเปกตรัมพบว่าผลิตภัณฑ์ทั้งสามไม่ปรากฏลักษณะสเปกตรัมของแคลเซียมคาร์บอเนต แสดงให้เห็นว่ากระบวนการล้างที่ถูกดัดแปลงสามารถกำจัดแคลเซียมคาร์บอเนตได้สำเร็จ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากชุดทดลองควบคุม (เส้นสีน้ำเงิน) และจากการใช้ Oxone[®] เป็นตัวออกซิไดซ์ (เส้นสีแดง) มีลักษณะสเปกตรัมคล้ายคลึงกันและมีปริมาณผลิตภัณฑ์ใกล้เคียงกัน แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Oxone[®] เป็นสิ่งเจือปนในแคลเซียมคาร์ไบด์ ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Pd(OAc)₂ ไม่ปรากฏพีกที่มีลักษณะเด่นชัด เมื่อรวมกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analysis ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ Pd(OAc)₂ ในการทดลองที่ 2.3.1 จึงคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้น่าจะเป็นวัสดุคาร์บอนในรูปอสัณฐาน แต่เนื่องจากข้อจำกัดด้านเวลาจึงไม่ได้ทำการทดลองเพื่อยืนยัน



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากแคลเซียมคาร์ไบด์ผ่านกระบวนการ Solid-state reaction โดยใช้ KNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Benzoyl peroxide, Oxone[®], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ และ Azobisisobutyronitrile (AIBN) เป็นตัวออกซิไดซ์ พบว่าปฏิกิริยาที่ใช้ KNO_3 , $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Benzoyl peroxide, Oxone[®] และ AIBN เป็นตัวออกซิไดซ์ไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

ปฏิกิริยาที่ใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์ให้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีดำในปริมาณ 0.1118 g ต่อ 1 g ของแคลเซียมคาร์ไบด์เมื่อทำการทดลองโดยใช้ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.025 eq ทำการอบเป็นเวลา 10 นาที และล้างด้วยกระบวนการล้างที่ดัดแปลงเพื่อกำจัดแคลเซียมคาร์บอเนตแล้ว เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เจือปนแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยด้วยเทคนิค optical microscope และ elemental analysis บ่งชี้ว่ามีสารประกอบคาร์บอนจำนวนหนึ่งเจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ด้วย และเมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเจือปนด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าไม่ปรากฏพีคที่เด่นชัด

การพัฒนางานวิจัยในอนาคต

ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปพิสูจน์ทราบโครงสร้างและองค์ประกอบ รวมถึงสมบัติต่างๆได้เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

สามารถทำการพัฒนากรรมวิธีสังเคราะห์โดยการปรับเปลี่ยนชนิดของเกลือ palladium ที่ใช้ ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ได้ อุณหภูมิ ระยะเวลาที่ใช้ เป็นต้น และทำการศึกษากลไกการเกิดผลิตภัณฑ์เพื่อนำมาปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ต่อไป

สามารถทดลองปรับเปลี่ยนสารละลายเบสที่ใช้ให้เป็นเบสชนิดอื่นซึ่งไม่ตกตะกอนกับ Ca^{2+} ที่หลงเหลืออยู่ได้

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Osetzky, D. Macrocrystalline Graphite from Magnesium Carbide. *Carbon*, **1974**, *12*, 517–523.
- [2] Dai, C.; Wang, X.; Wang, Y.; Li, N.; Wei, J. Synthesis of Nanostructured Carbon by Chlorination of Calcium Carbide at Moderate Temperatures and Its Performance Evaluation. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 461–465.
- [3] Szala, M. Synthesis of Carbon Fibers by Combustion Route *Fuller. Nanotub. Car. N.* **2013**, *21*, 879-887.
- [4] Xie, Y.; Huang, Q.; Huang, B. Preparation of High Purity Carbon Nanospheres by the Chemical Reaction of Calcium Carbide and Oxalic Acid. *Carbon* **2009**, *47*, 2290–2299.
- [5] Nartowski, A. M.; Parkin, I. P.; MacKenzie, M.; Craven, A. J.; MacLeod, I. Solid State Metathesis Routes to Transition Metal Carbides. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1275–1281.



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นายภูมิ สังข์สุวรรณ เกิดเมื่อวันที่ 18 มิถุนายน พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียน มอ .วิทยานุสรณ์ จังหวัดสงขลา เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 เคยได้รับรางวัลนิสิตระดับปริญญา ำบัณฑิตที่มีผลการเรียนดีเด่น ประจำปีการศึกษา 2555 เมื่อปี พ.ศ. 2556 รางวัลนิสิตระดับปริญญาบัณฑิตที่มีผลการเรียนดีเด่น ประจำปีการศึกษา 2557 เมื่อปี พ.ศ. 2557 และทุนการศึกษาจากสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ทุน พสวท.) เมื่อปี พ.ศ. 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 10/1 ถ.ประธานอุทิศ ตำบลหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา รหัสไปรษณีย์ 90110 อีเมล iammoohp@hotmail.com



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย