

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีโลหะทรานซิชัน โดยการเติมเกลือโลหะโดยตรง

ลงในรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์ เจล



นางสาวหิรัญญา คุ่มไข่น้ำ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF TRANSITION METAL-DOPED POROUS CARBONACEOUS MATERIALS
BY DIRECT ADDITION OF METAL SALT TO RESORCINOL/FORMALDEHYDE GEL

Miss Hiranya Khoomkhainum



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีโลหะทรานซิชันโดย
การเติมเกลือโลหะโดยตรงลงในรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์
เจล

โดย

นางสาวหิรัญญา คุ่มไข่น้ำ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารวัช

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

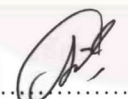
รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล

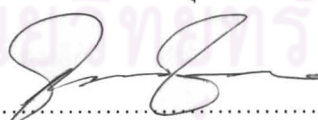
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทมหาบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

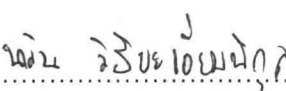
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารวัช)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวราจารย์)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร. นาวัน วิริยะเยี่ยมพิกุล)

วิทยานิพนธ์ คຸ່ມໄຂ່ນ້ຳ : ການສັງເກດວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນໂດຍການເຕີມເຄືອໂລຫະລຽງໃນຮີໂຊຊີນອລ/ຟອຣ໌ມອລດີໄຮັດ ເຈລ (SYNTHESIS OF TRANSITION METAL-DOPED POROUS CARBONACEOUS MATERIALS BY DIRECT ADDITION OF METAL SALT TO RESORCINOL/FORMALDEHYDE GEL) ອ. ທີ່ປຶກສາວິທະຍານິພົນຮຸ່ນ ຫຼັກ: ອ. ດຣ. ອຸປິນັນທ໌ ສຸທິຣາຣາວິໄຊ, ອ. ທີ່ປຶກສາວິທະຍານິພົນຮຸ່ນຮ່ວມ: ຮອດສາສຕຣາຈາຣຸ່ນ ດຣ. ຣາວິໄຊຊັຍ ຫຣິນພາຣິນທຸກຸລ, ຫຼ້າ.

ວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນນິກເກີລແລະເລັກສາມາດເຕີຍມໄດ້ຈາກກະບວນການໂຊລ-ເຈລ ດ້ວຍວິທີການຄວບແໜ້ນສາຣມສມຣະຫວ່າງຮີໂຊຊີນອລ/ຟອຣ໌ມອລດີໄຮັດ Pluronic F127 ແລະໂລຫະອະຊີເທດ ຜ່ານກະບວນການຄວບແໜ້ນດ້ວຍລມ້ຣ້ອນແລະທຳການເຜາເປັນກຳບອນກາຍໄດ້ສາຣະກຳໄຂໂຕຣເຈນທີ່ອຸດນຸມີ 800 ອງສາເສລເຊຍສ ໂດຍໃນຮ່ວງຂັ້ນຕອນການເຜາ Pluronic F127 ຖືກກຳຈັດອອກ ສ່ຽງຜົນເຮັດຮູບຮ່າງກຳບອນໃນວັດສະດຸກຳບອນທີ່ສັງເກດເຮັດໄດ້ ໂດຍຕິກຮູບຮ່າງແບບໂຄຣງສ້າງຂອງວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນແລະການກະຈາຍຕົວຂອງໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນບນວັດສະດຸກຳບອນຮູບຮ່າງດ້ວຍຄຸ່ມຈຸລທຽນາຊີແບບສ່ຽງຜ່ານແລະຄຸນສົມບັດຂອງຮູບຮ່າງໂດຍກະບວນການດູດຊັບ-ຄາຍຊັບແກັສໂຕຣເຈນທີ່ອຸດນຸມີ -196 ອງສາເສລເຊຍສ ພົບວ່າທີ່ອັດຮາສວນຮ່ວງຮີໂຊຊີນອລ/ຟອຣ໌ມອລດີໄຮັດເທ່ກັບ 1:1.4 ເປັນອັດຮາສວນທີ່ເໝາະສົມຕໍ່ການສັງເກດວັດສະດຸກຳບອນຮູບຮ່າງ ຊຶ່ງສ່ຽງຜິວພື້ນທີ່ຜິວແລະປຣິມາຕຣູຮູບຮ່າງເທ່ກັບ 444 ດາຣາງເມຕຣຕໍ່ອຸກຣັມແລະ 0.46 ລູກບາສກັມເມຕຣຕໍ່ອຸກຣັມ ຕາມລຳດັບ ມີຂະໜາດຮູບຮ່າງເຊລີຍທີ່ 3.09 ນາໂນເມຕຣ ໂດຍວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະນິກເກີລທີ່ສັງເກດເຮັດໄດ້ມີສົມບັດຮູບຮ່າງທີ່ດີກວ່າວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະເລັກ ແລະມີພື້ນທີ່ຜິວເທ່ກັບ 282 ດາຣາງເມຕຣຕໍ່ອຸກຣັມ ເນື່ອງຈາກປຣິມາດຂອງໂລຫະທີ່ເຕີມແລະຂັດຂວາງຂອງໂລຫະເປັນຕົວຄວບຄຸມຮູບຮ່າງແລະລັກສະນະຮູບຮ່າງຂອງວັດສະດຸກຳບອນທີ່ສັງເກດເຮັດໄດ້ ໂດຍປຣິມາດຂອງໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນທີ່ເຕີມລຽງໄປເປັນຕົວກຳນົດຄວາມເປັນກຣດ-ດ່າງທີ່ສາຣະກຳເລີ່ມຕົ້ນ ທຳໃຫ້ອັດຮາການເກີດປຣິກຣິຍາແບບຄວບແໜ້ນຕ່າງກັນ ເມື່ອຕິກຮູບຮ່າງຂອງຮູບຮ່າງຂອງວັດສະດຸກຳບອນທີ່ມີຮູບຮ່າງຮັບໂລຫະທຽນາຊີຊັ້ນນິກເກີລແລະເລັກດ້ວຍເຊັກຊີ-ເຣຍ ດີຟຟຣາກໂຕມີເຕອຣແລະເຊັກຊີຮາມາຣ ສປັກໂທຣສໂກປີ ພົບວ່ານິກເກີລອຸ່ຍໃນຮູບຂອງສາຣປຣະກອບອອກໄຊດ໌ແລະໂລຫະນິກເກີລ ຊຶ່ງໂລຫະນິກເກີລທຳໃຫ້ເກີດໂຄຣງສ້າງວັດສະດຸກຳບອນແບບທ່ອ ຮວມທັງຍັງພົບໂຄຣງສ້າງວັດສະດຸກຳບອນເປັນແບບແຜ່ນກາຟິນແລະແຄປຊູລ ໃນຂອງສ່ວນເລັກພົບວ່າອຸ່ຍໃນຮູບຂອງສາຣປຣະກອບອອກໄຊດ໌ ຊຶ່ງພົບໂຄຣງສ້າງຂອງກຳບອນເປັນແບບນອນແລະແບບແຄປຊູລ

ກາວິຊາ.....ວິຊາວຮຽນເມັດ..... ລາຍມື້ອື່ນນິດ.....
 ສາຂາວິຊາ.....ວິຊາວຮຽນເມັດ..... ລາຍມື້ອື່ນ ອ. ທີ່ປຶກສາວິທະຍານິພົນຮຸ່ນຫຼັກ.....
 ປີກຣຕິກຣາ..... 2553..... ລາຍມື້ອື່ນ ອ. ທີ່ປຶກສາວິທະຍານິພົນຮຸ່ນຮ່ວມ.....

5070500321: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: METAL-DOPED, RESORCINOL/FORMALDEHYDE GEL, RF GEL

HIRANYA KHOOMKHAINUM: SYNTHESIS OF TRANSITION METAL-DOPED
 POROUS CARBONACEOUS MATERIALS BY DIRECT ADDITION OF METAL
 SALT TO RESORCINOL/FORMALDEHYDE GEL, THESIS ADVISOR: APINAN
 SOOTTITANTAWAT, D.Eng., THESIS CO-ADVISOR: ASSOC.PROF.TAWATCHAI
 CHARINPANITKUL, D.Eng., pp.

Ni and Fe metal-doped porous carbonaceous materials were prepared by the Sol-gel method through the polycondensation of resorcinol/formaldehyde and Pluronic F127 mixture containing the metal acetate, dried by evaporation. It was carbonized under nitrogen flow at 800 °C. In carbonization step, Pluronic F127 was removed and developed to porosity in carbon materials. Their morphology and pore texture of metal-containing phase were characterized by transmission electron microscopy and N₂ adsorption-desorption at -196 °C. The 1:1.4 of resorcinol/formaldehyde ratio was suitable for synthesis of porous carbon materials that showed 444 m²/g of surface area and 0.46 m³/g of pore volume with the average pore diameter 3.09 nm. Ni metal-doped porous carbon materials showed porous properties higher than Fe metal-doped porous carbon materials, was 282 m²/g of surface area. The morphology and pore texture were controlled by the nature of the metal. It generated difference of initial pH mixtures, which made difference rate of polycondensation. The phase component of metal-doped porous carbonaceous materials was analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results showed nickel particle and nickel oxide of Ni metal-doped. The structure of carbon materials were sheet capsule in the case of Ni metal-doped. A part of Fe metal-doped showed iron oxide, the structure of carbon were worm-like and capsule structure. Nature of metal was influenced both the metal phase of transition metal.

Department:Chemical Engineering.....Student's signature.....
 Field of Study:Chemical Engineering.....Advisor's signature.....
 Academic Year:2010.....Co-Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ได้วางไว้ด้วยดี เนื่องจาก การได้รับการดูแลเอาใจใส่ คำปรึกษาและคำแนะนำในการทำงานวิจัย ตลอดจนข้อคิดเห็นต่างๆ จากบุคคลหลายท่าน

ท่านแรกขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธรรวัช อาจารย์ที่ปรึกษา ซึ่งได้ให้ คำปรึกษา ข้อชี้แนะ และให้ความกรุณาในการแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยนี้ ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุลอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัย และ ขอขอบพระคุณ ดร.นาวัน วิริยะเยี่ยมพิกุล และ ดร.ชจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ต่างๆ ในการทำงานวิจัยตลอดจนรองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธาน กรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวรอาจารย์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้เสียสละเวลา อันมีค่าในการสอบวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางเทคโนโลยีอนาคต จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ศูนย์นาโนเทคโนโลยี แห่งชาติทุกท่าน ที่คอยให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์ ที่สนับสนุนเงินวิจัย

ท้ายที่สุดนี้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดาที่คอยเป็นกำลังใจ คอยสนับสนุนในเรื่องของ ทุนการศึกษาและคอยดูแลในทุกๆ ด้านมาโดยตลอด ซึ่งเป็นแรงใจที่สำคัญที่สุด ที่ทำให้มี แรงผลักดัน ในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนที่ช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน

จึงขอกล่าวนามและแสดงความขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ณ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
2. ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนและรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (Resorcinol- Formaldehyde gel: RF เจล หรือ RF gel).....	6
2.2 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel processing).....	7
2.2.1 การอบแห้ง (Drying processing).....	12
2.3 แม่แบบ (Template) หรือ แบบจำลองโครงสร้าง (Structure directing agent)..	14
2.3.1 กระบวนการจัดระเบียบหรือสร้างโครงสร้างได้ด้วยตนเอง (Self- assembly).....	16
2.3.2 สารลดแรงตึงผิว Poloxamer (Poloxamer surfactant).....	19
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุรูพรุนคาร์บอน (Preparation of transition metal doped porous carbon materials).....	24
2.5 กราฟีน (Graphene).....	29
2.6 ท่อนาโนคาร์บอน	30
3. การดำเนินงานวิจัย.....	33
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	33

บทที่	หน้า
3.2 การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน.....	34
3.3 การวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน.....	36
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	40
4.1 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Pluronic F127 อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง รีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ ปริมาณโลหะและประเภทของโลหะทรานซิชันที่มีผลต่อ ลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	40
4.1.1 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Pluronic F 127 ต่อลักษณะและ สมบัติรูพรุน.....	40
4.1.2 อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ (R/F ratio) ต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	44
4.1.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน.....	48
4.1.4 อิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อคุณลักษณะรูพรุน.....	52
4.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณและประเภทของโลหะทรานซิชันต่อรูปแบบโครงสร้าง	58
4.2.1 อิทธิพลของปริมาณของโลหะนิกเกิลต่อรูปแบบโครงสร้าง.....	58
4.2.2 อิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อรูปแบบโครงสร้าง.....	61
4.2.3 อิทธิพลของประเภทของโลหะทรานซิชันต่อรูปแบบโครงสร้าง.....	63
4.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณและประเภทของโลหะทรานซิชันต่อโครงสร้างผลึก....	65
4.3.1 อิทธิพลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อโครงสร้างผลึก.....	65
4.3.2 อิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อโครงสร้างผลึก	67
4.3.3 อิทธิพลของประเภทของโลหะทรานซิชันต่อโครงสร้างผลึก	68
4.4 อิทธิพลของปริมาณโลหะทรานซิชันต่อประเภทของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้	69
5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	72
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	73
รายการอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	77
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	82

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ลักษณะทั่วไปของกระบวนการโซลเจล.....	8
2.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RF gel.....	9
2.3	แสดงการเกิดวัสดุพอร์นของ RF gel.....	10
2.4	กระบวนการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนโดย SBA-15(แม่แบบชนิดฮาร์ด).....	15
2.5	แบบจำลองลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภท Amphiphilic.....	16
2.6	รูปแบบเบื้องต้นของสารกลุ่ม Pluronic® (PEO-PPO-PEO) ในรูปแบบไมเซลล์	17
2.7	แผนภาพแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกัน ของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide.....	18
2.8	ลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer).....	19
2.9	โครงสร้างต่างของวัสดุคาร์บอน.....	30
2.10	ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้น.....	31
2.11	โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวรูปแบบต่างๆ.....	32
3.1	BET analyzer รุ่น BEL sorp-mini (Japan).....	36
3.2	X-ray Diffractometer รุ่น JEOL JDX350 (Japan).....	37
3.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน รุ่น JEOL JEM 2100F (Japan)..	38
3.4	รามาน สเปกโทรสโกปี รุ่น NT-MDT model NTEGRA Spectra (Russia).....	39
4.1	ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ไม่ใช่ Pluronic F127 และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ใช้ Pluronic F127 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4.....	42

- 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันที่ไม่เติม Pluronic F127 และ (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจาก
 โลหะทรานซิซันที่ไม่เติม Pluronic F127 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่
 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง
 R/F เท่ากับ 1:1.4..... 43
- 4.3 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-
 desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่
 ปราศจากโลหะทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1
 (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมล
 ระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4 และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:2 หลังจากทำการเผาให้
 เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน..... 46
- 4.4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1 () วัสดุคาร์บอนรู
 พรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4
 และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิซันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมล
 ระหว่างR/F เท่ากับ 1:2 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800
 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน..... 47
- 4.5 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption
 isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียสของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันที่เกิด () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดย
 น้ำหนัก และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก
 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซ
 ไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4..... 50

- 4.6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันนิกเกิด () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดย
 น้ำหนัก และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก
 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซ
 ไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4..... 51
- 4.7 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-
 desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่
 ปราศจากโลหะทรานซิซัน () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5
 โดยน้ำหนัก และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดย
 น้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส
 ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4..... 53
- 4.8 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซันเหล็ก () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก
 และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจาก
 ทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน
 ที่อัตราส่วนโดยโมลของR/F เท่ากับ 1:1.4..... 54
- 4.9 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption
 isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (E) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิซัน (r) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก
 และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจากทำ
 การเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่
 อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4..... 56

4.10	<p>การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ (E) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ ทรานซิซัน (r) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ () วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจากทำ การเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....</p>	57
4.11	<p>ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิซันนิกเกิล (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำ การเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....</p>	60
4.12	<p>ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิซัน (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุ คาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้ เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วน โดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....</p>	62
4.13	<p>ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดย น้ำหนัก (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซ ไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....</p>	64
4.14	<p>รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดย น้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดย น้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....</p>	66

- 4.15 รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดย น้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดย น้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4..... 67
- 4.16 รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุ รูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจาก ทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4..... 68
- 4.17 สเปกตรารามานของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดย น้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซ ไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4..... 70
- 4.18 แถบความถี่รามานสเปกตร้าของวัสดุคาร์บอนระบบแบบ sp^2 ออร์บิทัล (Dresselhaus และคณะ (2010))..... 71

สารบัญญัตินำ

ตารางที่		หน้า
2.1	ค่าความเข้มข้นวิกฤตการเกิดไมเซลล์ของ Pluronic [®] F127 ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	20
2.2	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนและโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้.....	23
2.3	สมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุน (CMK-1) ที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) และวัสดุคาร์บอนรูพรุน ชนิด CMK-1 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III).....	26
4.1	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ไม่ใช่ Pluronic F127 และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ใช้ Pluronic F127 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....	44
4.2	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีไซโคลต่อฟอร์มอลดีไฮด์เท่ากับ 1:1.4 และ 1:2.....	48
4.3	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะนิกเกิลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....	51
4.4	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....	54
4.5	คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะนิกเกิลและเหล็กที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4.....	57

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันวัสดุคาร์บอนเป็นที่นิยมและได้รับการประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เช่น ตัวดูดซับประสิทธิภาพสูง (High efficiency absorbents) ส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electronic devices) อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Energy store) เมมเบรน (Membrane) และตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst supports) (Yamamoto และคณะ (2001) Moreno-Castilla และคณะ (2005) และ Jin และคณะ (2009)) โดยเฉพาะอย่างยิ่งบทบาททางด้านการเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนค่อนข้างสูงและมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ดี รวมทั้งความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนและยากต่อการเกิดปฏิกิริยา (Tanaka และคณะ (2005)) ซึ่งคุณสมบัติสองข้อหลังถือว่าเป็นคุณสมบัติที่สำคัญต่องานด้านตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างยิ่ง โดยวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ (Mesoporous: ขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร) นิยมนำมาใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซมีพื้นที่ผิวและแรงดูดซับโมเลกุลน้อยกว่าวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบไมโคร (ถ่านกัมมันต์) แต่วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซมีคุณสมบัติการถ่ายเทมวลสารภายในรูพรุนดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบไมโคร

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการเผาวัสดุแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) ให้กลายเป็นคาร์บอน (Carbonization) อย่างไรก็ตาม ตลอด 20 ปีที่ผ่านมาได้มีความพยายามในการเตรียมวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ โดย Pekala และ คณะ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) เป็นกลุ่มแรกที่ประสบความสำเร็จในการใช้ แหล่งกำเนิดคาร์บอนเป็น รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ เจล (Resorcinol-Formaldehyde gel: RF gel หรือ RF เจล) ซึ่งภายในโครงสร้างมีรูพรุนแบบเมโซ โดย RF gel สามารถเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel processing) และมี

โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง และอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ (Supercritical drying) ซึ่ง RF gel ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า "Aerogel" นับตั้งแต่การประสบความสำเร็จของ Pekala และ คณะ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) ส่งผลให้นักวิจัยหันมาสนใจศึกษาวิธีการอบแห้งของ RF gel และกระบวนการโซล-เจลที่ส่งผลต่อความเป็นรูพรุนของวัสดุคาร์บอนและการคงไว้ซึ่งการเกิดรูพรุนแบบเมโซภายในวัสดุคาร์บอน อย่างไรก็ตามการควบคุมการกระจายตัวของขนาดรูพรุนและการเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นระเบียบด้วยกระบวนการโซล-เจลทำได้ยาก ด้วยเหตุนี้จึงมีนักวิจัยสนใจที่จะใช้แม่แบบ (Template) ทำหน้าที่เป็นตัวสร้างแบบจำลองโครงสร้าง (Structure directing agent) เพื่อช่วยควบคุมการกระจายตัวของขนาดรูพรุนให้สม่ำเสมอและมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นระเบียบ โดยทั่วไปแม่แบบสามารถจำแนกตามลักษณะการใช้งานได้ 2 ประเภทคือแม่แบบชนิดฮาร์ด (Hard template) เช่น ซิลิกา (Silica) และแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate) (Tanaka และคณะ (2005)) และแม่แบบชนิดซอฟท์ (Soft template) เช่น สารลดแรงตึงผิวประเภทไร้ประจุ (Nonionic surfactant) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า แม่แบบชนิดซอฟท์เป็นที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ (Ordered mesoporous carbons; OMCs) มากกว่าแม่แบบชนิดฮาร์ด ทั้งนี้เนื่องจากแม่แบบชนิดฮาร์ด กำจัดออกจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนได้ยากพร้อมทั้งต้องการขั้นตอนที่พิเศษในการเตรียม ทำให้ใช้เวลานาน ค่อนข้างยุ่งยาก และต้นทุนสูง (Li และคณะ (2007)) เมื่อเปรียบเทียบกับแม่แบบชนิดซอฟท์ที่สามารถกำจัดออกจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนได้ง่าย ด้วยกระบวนการเผา (Meng และคณะ (2006)) ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่าและมีขั้นตอนที่ง่ายไม่ยุ่งยาก ด้วยเหตุนี้การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน จึงนิยมใช้แม่แบบชนิดซอฟท์และมุ่งเน้นความสนใจไปที่สารลดแรงตึงผิวประเภทไร้ประจุอย่างสารกลุ่ม Polaxamer

ปัจจุบันการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนรองรับโลหะทรานซิชัน สามารถเตรียมได้หลายวิธีแต่วิธีที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือวิธีการเคลือบฝัง (Impregnation) โดยกระบวนการการเคลือบฝังคือ การจุ่มวัสดุคาร์บอนรูพรุนลงในสารละลายของโลหะหรือหยดสารละลายโลหะลงบนวัสดุคาร์บอนรูพรุน โดยสารละลายโลหะส่วนใหญ่เป็นสารจำพวกโลหะทรานซิชัน (Huwe และคณะ

(2003) และ Vengatesan และคณะ (2008)) ซึ่งวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนรองรับโลหะทรานซิชันด้วยวิธีนี้มีขั้นตอนการเตรียมหลายขั้นตอนและยุ่งยาก อีกทั้งควบคุมการกระจายตัวของโลหะทรานซิชันได้ยาก ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยจึงได้มีการคิดค้นเทคนิคที่สามารถลดทอนขั้นตอนการสังเคราะห์พร้อมทั้งเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวของโลหะทรานซิชัน โดยการเติมเกลือโลหะในแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยตรงผ่านกระบวนการโซล-เจล ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันที่ศึกษาคือ เหล็ก (Iron: Fe) นิกเกิล (Nickel: Ni) ทองแดง (Copper: Cu) และแพลทินัม (Platinum) (Maldonado-Hodar และคณะ (2000) Moreno-Castilla และคณะ (2003) Job และคณะ (2004) Maldonado-Hodar และคณะ (2004) และ Job และคณะ (2007))

ด้วยเหตุนี้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะคิดค้นแนวทางใหม่ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน โดยสามารถควบคุมการเกิดรูปแบบโครงสร้างที่มีรูพรุนแบบเมโซ รวมทั้งมีการกระจายตัวของโลหะภายในโครงสร้าง RF gel สม่ำเสมอ ด้วยเทคนิคการเติมเกลือโลหะในแหล่งกำเนิดคาร์บอน (RF gel) โดยตรงผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยใช้เหล็กและนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้นแบบศึกษา สารลดแรงตึงผิวประเภทไร้ประจุอย่าง Pluronic F127 ทำหน้าที่เป็นตัวสร้างแบบจำลองโครงสร้าง และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างรีไซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ ประเภทของโลหะทรานซิชันและปริมาณของโลหะทรานซิชัน ที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของรูพรุนและการกระจายตัวของโลหะภายในวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับเมโซของรับโลหะทรานซิชันโดยการเติมเกลือโลหะลงในรีโซซินอล/ฟอร์มัลดีไฮด์เจลโดยตรง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสังเคราะห์โลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนโดยการเติมเกลือโลหะลงในรีโซซินอล/ฟอร์มัลดีไฮด์เจลโดยตรง ดังนี้

1.3.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มัลดีไฮด์ (Resorcinol-to-formaldehyde; R/F ratio) ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่ อัตราส่วนโดยโมลของ Pluronic F127: เอทานอล: น้ำ: โซเดียมไฮดรอกไซด์: ปริมาณของโลหะทรานซิชัน เท่ากับ 0.0027: 15: 5.6: 0.55: ปริมาณของโลหะทรานซิชัน ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก (ต่อน้ำหนักคาร์บอน) คงที่และปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง R/F ที่ 1:1 1:1.4 และ 1:2 ตามลำดับ

1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะทรานซิชัน ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่ อัตราส่วนโดยโมลของ Pluronic F127: เอทานอล: น้ำ: รีโซซินอล: ฟอร์มัลดีไฮด์: โซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 0.0027: 15: 5.6: 1.0: 1.4: 0.55 คงที่และปรับเปลี่ยนปริมาณของโลหะที่ต้องการศึกษา ที่ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

1.3.3 ศึกษาอิทธิพลของประเภทโลหะทรานซิชัน ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกศึกษา เหล็ก อะซิเตด ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) และ นิกเกิล อะซิเตด ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือ 0.0027 Pluronic F127: 15 เอทานอล: 5.6 น้ำ: 0.55 โซเดียมไฮดรอกไซด์: ปริมาณของโลหะทรานซิชัน (ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก (ต่อน้ำหนักคาร์บอน))

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้รับความรู้และความเข้าใจถึงกระบวนการในการสังเคราะห์โลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุน

1.4.2 ความรู้ที่ได้รับเกี่ยวกับกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถส่งต่อความรู้ที่ได้ให้นักวิจัยท่านอื่น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

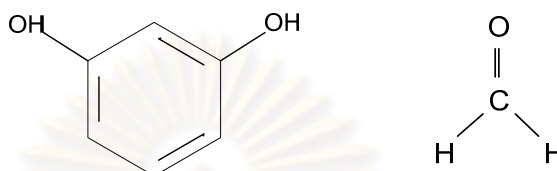
บทที่ 2

ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนและรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์เจล (Resorcinol-Formaldehyde gel: RF เจล หรือ RF gel)

ในปัจจุบันการแบ่งแยกวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนนั้น สามารถแบ่งตามขนาดของรูพรุนได้เป็น 3 แบบตามระบบของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) คือ แบบไมโครพอร์ (micropore: ขนาดรูพรุน น้อยกว่า 2 นาโนเมตร) แบบเมโซพอร์ (mesopore: ขนาดรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร) และ แบบแมโครพอร์ (macropore: ขนาดรูพรุน มากกว่า 50 นาโนเมตร) วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนนั้นสามารถเตรียมได้จากวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon precursor) อย่างเช่น เมลามีน-ฟอร์มอลดีไฮด์ (Melamine-Formaldehyde) ฟีนอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ (Phenol-Formaldehyde) (Lin และคณะ (2005)) ฟีนอลิก โนโวลาค เรซิน-ฟูร์ฟูรัล (Phenolic novolak resin-Furfural) โพลียูรีเทน (Polyurethane) โพลีไวนิลคลอไรด์ (Poly-vinyl chloride) (Mukai และคณะ (2005) และ Wei และคณะ (2007)) และ รีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ (Resorcinol-Formaldehyde: RF gel) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุคาร์บอนรูพรุนส่วนใหญ่จะใช้ RF gel เป็นวัสดุแหล่งกำเนิดคาร์บอนและโดยปกติแล้ว RF gel สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาควบแน่นด้วยเทคนิค โซล-เจล (Sol-gel polycondensation) ของ รีโซซินอลกับฟอร์มอลดีไฮด์ควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือด่าง (Acid or Base catalysts) ก่อนจะนำไปเข้าสู่กระบวนการอบแห้ง (Drying processing) และนำ RF gel ที่ได้ไปเผาให้เป็นคาร์บอน สุดท้ายจะได้วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีลักษณะเฉพาะตัว

รีโซซินอล (Resorcinol) เป็นสารประกอบเบนซีนที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ (Dihydroxy Benzene) และมีสูตรโมเลกุลคือ $C_6H_4(OH)_2$ ส่วนฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เป็นสารประกอบอินทรีย์ (Organic compound) และมีสูตรโมเลกุล คือ CH_2O

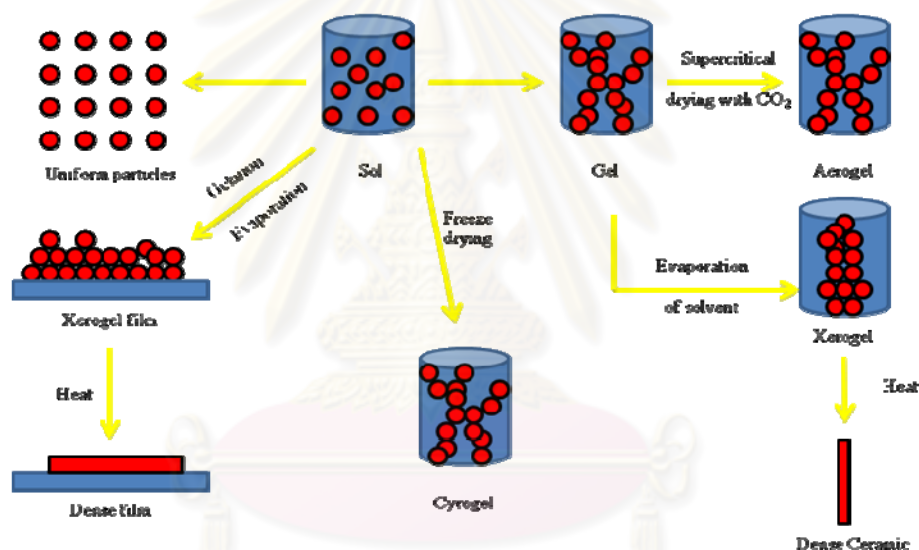


รีโซซินอลสามารถเกิดปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ในตำแหน่งที่ 2 4 และ 6 ของวงอะโรมาติก (Aromatic ring) ในปฏิกิริยาการควบแน่นของโซล-เจล โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของสารเข้าทำปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้น (Reactant) คุณหมุมิ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งความเป็นกรด-ด่าง ที่สภาวะเริ่มต้น (Initial pH) ปัจจัยเหล่านี้ล้วนมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของโซล-เจลและจะส่งผลต่อเนื่องถึงลักษณะของ RF gel ที่สังเคราะห์ได้ด้วย

2.2 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel processing)

ในอดีตกระบวนการโซล-เจล ถูกใช้สำหรับเตรียมวัสดุโลหะออกไซด์ (Metal oxide) เช่น TiO_2 SiO_2 และ ZnO_2 โดยอาศัยเทคนิคทางเคมีแบบเปียก (Wet-chemical technique) ซึ่งพบว่ามีความประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารที่เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัวหรือวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง ทั้งนี้เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดคุณสมบัติที่ต้องการได้ โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล (Sol) ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปของสารละลาย (Solution) หรือ อนุภาคคอลลอยด์ (Colloidal particles) ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอนให้กลายเป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล (Gel) (ดังแสดงรูปที่ 2.1) หลังจากนั้นนำเจลที่ได้ไปอบแห้งเพื่อระเหยน้ำหรือตัวทำละลายออก โดยกระบวนการระเหยน้ำหรือตัวทำละลายออกจากโครงสร้างเจลจะทำให้เจลเกิดรูพรุนปรากฏขึ้น

ต่อมา Pekala และคณะ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) เป็นกลุ่มแรกที่ประสบความสำเร็จในการใช้แหล่งกำเนิดคาร์บอนชนิด RF gel ซึ่งมีโครงสร้างภายในเป็นรูพรุนแบบเมโซ โดย RF gel สามารถเตรียมได้จากกระบวนการ โซล-เจล (Sol-gel processing) โดยมีโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง และใช้เทคนิคการอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ (Supercritical drying) ซึ่ง RF gel ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการอบแห้งนี้เรียกว่า “แอโรเจล (Aero gel)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1

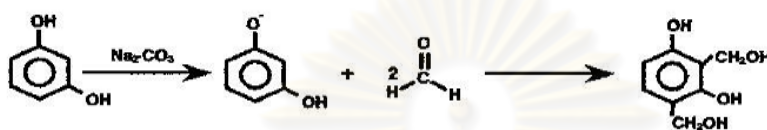


รูปที่ 2.1 ลักษณะทั่วไปของกระบวนการโซลเจล

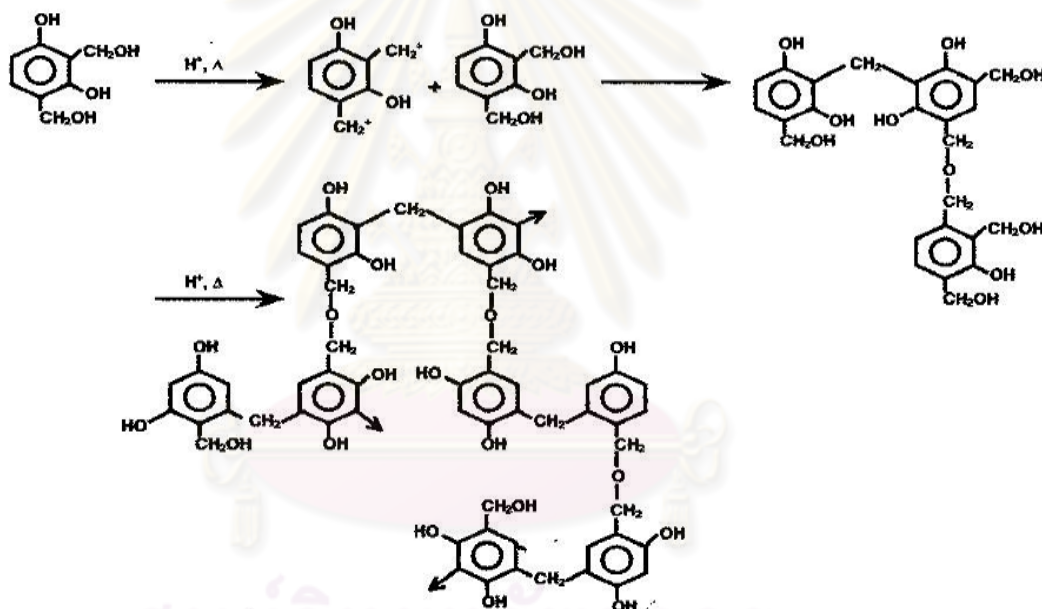
ศูนย์วิจัยและพัฒนา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการโซล-เจลสำหรับการสังเคราะห์ RF gel มี 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) และ ปฏิกิริยาการควบแน่น (Polycondensation) (ดังรูปที่ 2.2)

1. Addition Reaction



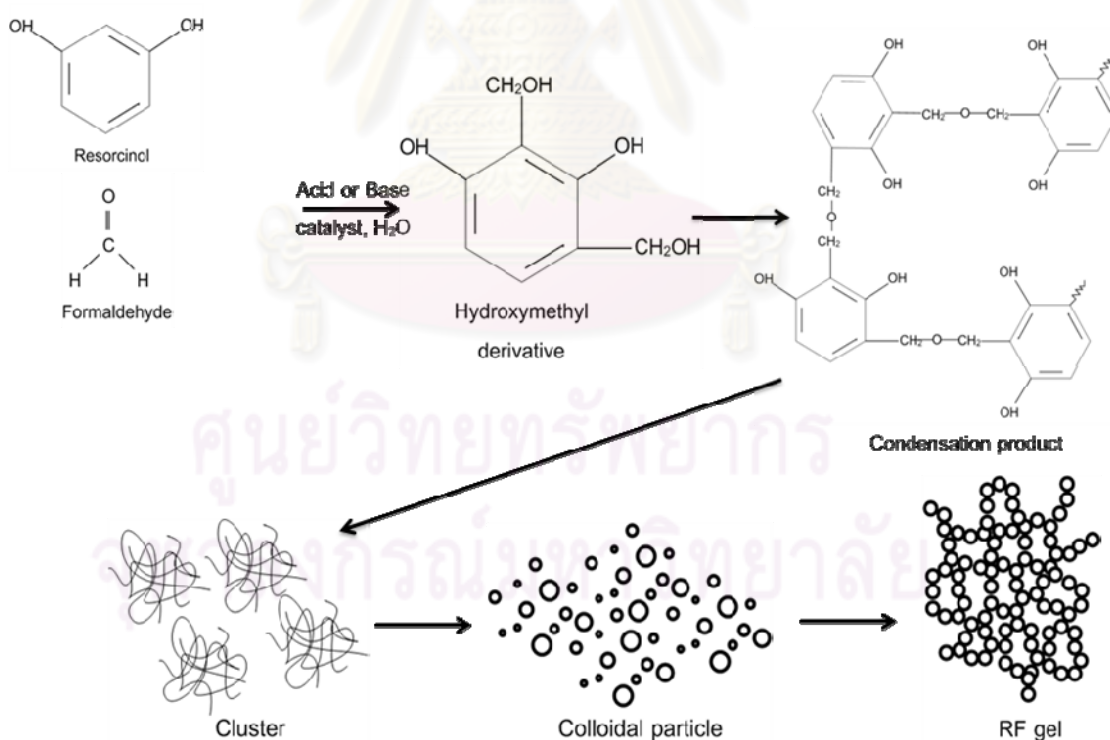
2. Condensation Reaction



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RF gel (Al-Muhtaseb และคณะ (2003))

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากรูปที่ 2.2 ขั้นตอนแรกรีโซซินอลจะกลายเป็นรีโซซินอลแอนไอออน (Resorcinol anion) ในสถานะที่เป็นต่างเนื่องจากสูญเสียไฮโดรเจนไอออนไป ต่อมารีโซซินอลแอนไอออนจะเข้าร่วมตัวกับฟอร์มอลดีไฮด์ในปฏิกิริยาการเติม เกิดเป็นอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล (Hydroxymethyl; $-CH_2OH$) ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิลนี้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Polycondensation reaction) ในขั้นตอนต่อมา กล่าวคือ อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิลจะเข้าร่วมตัวกับสารตั้งต้นที่เหลือโดยปฏิกิริยาควบแน่น โดยเชื่อมต่อกันด้วยหมู่ Methyl ($-CH_2-$) และหมู่ Methyl ether ($-CH_2-O-CH_2-$) เกิดรวมกันเป็นกลุ่ม (Cluster) อนุภาคที่ยึดติดเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่าง 3 มิติทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 7 ถึง 10 นาโนเมตร (แสดงดังรูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดวัสดุรูพรุนของ RF gel

ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ ความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้น (Initial pH) ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยมวลของสารตั้งต้นและอุณหภูมิ การควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่แตกต่างกันจะทำให้ได้โซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างที่ต่างกัน จากงานวิจัยที่ผ่านมา Al-Muhtaseb และคณะ (2003) ได้รวบรวมวิธีการสังเคราะห์และสมบัติของรีโซซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์คาร์บอน เจล (Resorcinol-Formaldehyde Carbon gel) พบว่า การปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง (โซเดียมคาร์บอเนต: Na_2CO_3) และน้ำ (Catalyst-to-water ratio; CW) มีผลต่อการเกิดและโตของอนุภาคแขวนลอยในช่วงแรก แม้ว่าจะปรับเปลี่ยนให้อัตราส่วนระหว่างรีโซซินอลและตัวเร่งปฏิกิริยา (Resorcinol-to-catalyst; R/C) และอัตราส่วนระหว่างรีโซซินอลและน้ำ (Resorcinol-to-water; R/W) ให้อยู่ในช่วง 12.5 ถึง 200 โมลต่อกรัม และ 0.125 ถึง 0.5 โมลต่อกรัมตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อค่าอัตราส่วน C/W มีค่าสูงขึ้นนั้นจะทำให้อัตราการเกิดและโตของอนุภาคแขวนลอยสูงขึ้นด้วย แต่ในขณะเดียวกันปริมาณอนุภาคแขวนลอยในขั้นสุดท้ายก็มีค่าลดลง ทำให้ส่งผลต่อรูพรุนของ RF gel มีขนาดและปริมาตรเล็กลงด้วย ทั้งนี้สามารถอธิบายถึงกลไกที่เกิดขึ้นได้ว่า ที่ค่าอัตราส่วน C/W มีค่าสูงนั้น มีปริมาณรีโซซินอลแอนไอออนเกิดมากขึ้น ทำให้ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเติมและส่งผลให้เกิดอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมธิลจำนวนมากซึ่งเกิดรวมกลุ่มกันเป็นก้อนด้วยปฏิกิริยาการควบแน่น ทำให้มีอนุภาคที่เกิดขึ้นในช่วงแรกเป็นจำนวนมากและอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก ด้วยเหตุนี้เจลที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดของช่องว่างระหว่างอนุภาคเล็กและรูพรุนที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดเล็กตามไปด้วย ในทางตรงกันข้ามจึงสามารถทำให้คาดเดาได้ว่าเมื่ออัตราส่วน C/W มีค่าลดลงเจลที่ได้จะมีขนาดของช่องว่างระหว่างอนุภาคที่ใหญ่ดังนั้นรูพรุนที่ได้จึงมีขนาดใหญ่

Babic และ คณะ (2004) ได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีโซซินอลและน้ำ (R/W ratio) ในกระบวนการอบแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) ที่ส่งผลต่อลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างของ RF gel ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เงื่อนไขและสภาวะในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับ Pekala และคณะ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) แต่งานวิจัยนี้ใช้วิธีการอบแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) และ RF gel ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งนี้เรียกว่า Cryogel (ดังรูปที่ 2.1) ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า สามารถควบคุมการเกิดโครงสร้างของรูพรุนแบบเมโซ โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน

R/W และยังพบว่า RF gel ที่สังเคราะห์ได้จากการอบแห้งด้วยวิธีนี้ จะมีค่าพื้นที่ผิวสูง (Total surface area) ถึง 700 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ยังมีค่าต่ำกว่าการอบแห้งภาวะเหนือวิกฤติ ข้อดีที่เด่นของวิธีนี้คือใช้ต้นทุนน้อยในการสังเคราะห์ ในอีกทางหนึ่งได้ปรากฏงานวิจัยที่ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/C ที่มีต่อลักษณะเฉพาะของโครงสร้างของ RF gel โดยพบว่า เมื่อค่าอัตราส่วน R/C สูงขึ้น จะทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนสูงขึ้นรวมถึงได้โครงสร้างของ RF gel แบบเมโซ ทั้งนี้เนื่องจากในตอนที่อัตราส่วนของ R/C มีค่าสูงนั้น แสดงว่ามีสารตั้งต้นในปริมาณเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันได้น้อยในช่วงแรก และอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมธิลปริมาณมาก เมื่อเกิดการเข้ารวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนในระหว่างปฏิกิริยาการควบแน่น ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่ ปริมาตรของช่องว่างระหว่างอนุภาคจึงมาก ซึ่งทำให้โครงสร้างรูพรุนภายในเป็นแบบเมโซนั่นเอง (Li และคณะ (2008))

2.2.1 การอบแห้ง (Drying processing)

การอบแห้งเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญต่อการเตรียมวัสดุคาร์บอนรูพรุน กระบวนการอบแห้งเป็นของ RF gel นั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อทำให้น้ำหรือตัวทำละลายระเหยออกไป จึงเกิดเป็นรูพรุนในเนื้อของ RF gel ปรากฏขึ้น วิธีการอบแห้งนั้นมีหลายวิธี แต่ละวิธีทำให้ลักษณะของรูพรุนที่ได้แตกต่างกันไป ซึ่งวิธีการอบแห้งที่เป็นที่นิยมใช้ มีอยู่ทั้งหมด 3 วิธี ดังนี้

การอบแห้งด้วยลมร้อน (Subcritical Drying) เป็นการระเหยน้ำหรือตัวทำละลาย ที่อยู่ในโครงสร้างของเจลด้วยลมร้อนที่ความดันบรรยากาศ ซึ่ง RF gel ที่ได้จากการอบแห้งนี้ เรียกว่า "RF xerogel" จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า การอบแห้งด้วยวิธีนี้ จะทำให้เกิดการหดตัวของเจลสูงมาก ในระหว่างกระบวนการทำให้ได้ความเป็นรูพรุนค่อนข้างต่ำ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดการหดตัวของ RF gel ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของลมร้อนและอุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้ง โดยเจลจะมีการหดตัวมากเมื่อใช้อัตราเร็วของลมร้อนและอุณหภูมิในการอบแห้งที่มีค่าสูง

ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราเร็วของลมร้อนและอุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งมีค่าต่ำ ก็ต้องใช้เวลาในการอบแห้งนานขึ้นด้วย

การอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ (Supercritical Drying) เป็นการทำให้ น้ำหรือตัวทำละลาย ที่อยู่ในโครงสร้างของ RF gel อยู่ในสภาวะเหนือวิกฤติหลังจากนั้นทำการปล่อยสารละลาย (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์: CO₂) ที่มีค่าแรงตึงผิวที่ต่ำกว่าไปแทนที่ จากนั้นปล่อยอากาศออกที่สภาวะเหนือวิกฤติที่อัตราต่ำๆตามเข้าไปเพื่อกำจัดสารละลาย (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์) ที่อยู่ในโครงสร้างของ RF gel ออกไป โดย RF gel ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งนี้เรียกว่า "RF aerogel" การอบแห้งนี้สามารถแก้ปัญหาเรื่องการหดตัวของ RF gel หลังจากการอบแห้ง RF aerogel มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของมากถึง 1,400 ตารางเมตรต่อกรัมและ 1.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ตามลำดับ (Moreno-Castilla และคณะ (2005)) แต่วิธีนี้ใช้ต้นทุนค่อนข้างสูง

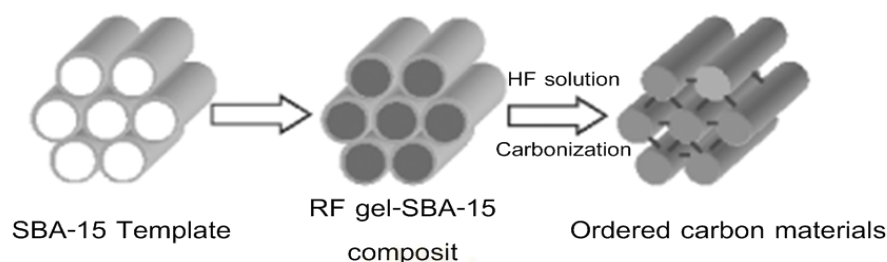
การอบแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) เป็นการอบแห้งโดยใช้หลักการระเหิดน้ำหรือตัวทำละลาย (Solvent) ออกจากโครงสร้างภายใน RF gel โดยการทำให้ น้ำหรือตัวทำละลายที่อยู่ภายในโครงสร้างของ RF gel เกิดการแข็งตัวที่อุณหภูมิเยือกแข็ง (Pre-Freezing) หลังจากนั้นทำการระเหิด (Sublimation) ตัวทำละลายออกมา โดย RF gel ที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า "RF cryogel" การอบแห้งด้วยวิธีนี้สามารถแก้ปัญหาเรื่องการหดตัวของรูพรุนได้เช่นเดียวกับการอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ หลังจากการอบแห้งพบว่า มีค่าพื้นที่ผิวของ RF cryogel ถึง 700 ตารางเมตรต่อกรัมและมีปริมาตรรูพรุนสูงถึง 1.2 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม (Yamamoto และคณะ (2001) และ Baric' และคณะ (2004)) อย่างไรก็ตามค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของ RF cryogel มีค่าน้อยกว่า RF aerogel

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า งานวิจัยส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน จาก RF gel ด้วยเทคนิคโซล-เจล จะเน้นศึกษาในขั้นตอนการอบแห้งของเจลและขั้นตอนในกระบวนการโซล-เจล โดยมีเป้าหมายสำคัญเพื่อให้ได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ แต่ใน ส่วนของการควบคุมการกระจายตัวและรูปแบบการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการโซล-เจลนั้นยังไม่มีการศึกษาอย่างจริงจังและทำได้ยาก ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้มันักวิจัยเริ่มหันมาศึกษาเรื่อง

การควบคุมการกระจายตัวและรูปแบบการจัดเรียงตัวของรูพรุน เมื่อใช้ RF gel เป็นวัสดุแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยหันมาการศึกษาการใช้แม่แบบ (Template) ทำหน้าที่เป็นตัวสร้างแบบจำลองโครงสร้าง (Structure directing agent)

2.3 แม่แบบ (Template) หรือ แบบจำลองโครงสร้าง (Structure directing agent)

การจำแนกแม่แบบ (Template) สามารถจำแนกได้ 2 แบบ ตามลักษณะการใช้งาน คือ แม่แบบชนิดฮาร์ด (Hard template) และ แม่แบบชนิดซอฟท์ (Soft template) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแม่แบบชนิดฮาร์ด ควบคุมการเกิดโครงสร้างของรูพรุนที่เป็นระเบียบ ซึ่งนิยมใช้สังเคราะห์วัสดุพวก ซีโอไลต์ (Zeolites) เยื่ออะลูมินา (Alumina membranes) ซิลิกา (Silica) ใน SBA-15 (Ordered Siliceous $P6mm$) และ KIT-6 (Ordered Siliceous $Ia3d$) (Jurewicz และคณะ (2004), Gierszal และคณะ (2005) และ Tang และคณะ (2008)) แต่ข้อเสียของตัวแม่แบบชนิดฮาร์ดคือ ต้องใช้ความประณีตและความละเอียดอ่อนค่อนข้างสูงในการเตรียม ทำให้ต้องใช้เวลาค่อนข้างมาก ในปัจจุบันการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนด้วยวิธีนี้ สามารถทำได้โดยการนำ RF gel เติมลงแม่แบบชนิดฮาร์ดจนเต็ม กระบวนการนี้เรียกว่าการพิมพ์ตัวแม่แบบ (Imprinting) จากนั้นทำการกำจัดแม่แบบด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid: HF acid) RF gel ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีรูพรุนเกิดขึ้น หลังจากนั้นนำ RF gel ที่สังเคราะห์ได้นั้นไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ได้จากกระบวนการนี้ จะมีการกระจายตัวและขนาดของรูพรุนสม่ำเสมอ ทำให้มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนและโครงสร้างเป็นระเบียบ (แสดงดังรูปที่ 2.4) วัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่ได้จากวิธีนี้จะมีค่าพื้นที่ผิวมากกว่า 900 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนสูงถึง 1.2 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม กระบวนการนี้มีข้อเสีย นั่นคือคือขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยาก ใช้เวลานาน และ ต้นทุนค่อนข้างสูง

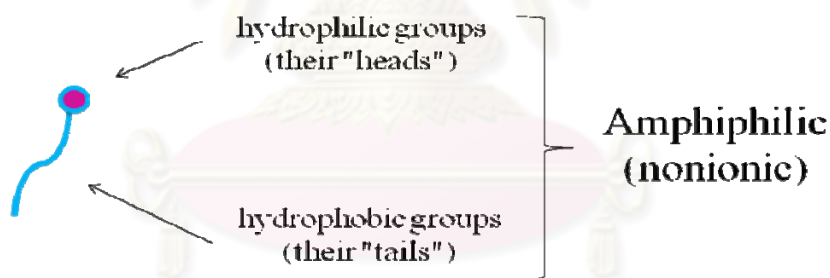


รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนโดย SBA-15 (แม่แบบชนิดฮาร์ด)

จากข้อเสียที่กล่าวมาข้างต้นทำให้นักวิจัยส่วนใหญ่ได้หันมาสนใจแนวทางใหม่ที่สามารถหลีกเลี่ยงการใช้แม่แบบชนิดฮาร์ด เพื่อลดขั้นตอนและต้นทุนในการสังเคราะห์ โดยการใช้แม่แบบชนิดซอฟท์ อย่างเช่น สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เนื่องจาก แม่แบบชนิดซอฟท์ สามารถเกิดการจัดเรียงโมเลกุลหน่วยย่อยของตัวมันเองเป็นระเบียบด้วยตนเอง (Self-assembly) กล่าวคือ โมเลกุลมีจัดเรียงตัวเป็นแม่แบบได้ด้วยตัวมันเอง ก่อให้เกิดโครงสร้างที่นำไปสู่การเกิดโครงสร้างที่มีรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเช่นเดียวกับการใช้แม่แบบชนิดฮาร์ด ทำให้ขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนไม่ยุ่งยากและง่าย เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แม่แบบชนิดฮาร์ด โดยสารลดแรงตึงผิวประเภทแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุ (Nonionic surfactants) อันได้แก่กลุ่ม Polaxamer ได้เข้ามาบทบาทอย่างมาก เนื่องจากข้อดีของสารลดแรงตึงผิวกลุ่มนี้ ที่มีคุณสมบัติไม่เป็นพิษและสามารถใช้ได้กับค่าความเป็นกรด-ด่างในช่วงที่กว้าง นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิวกลุ่มนี้สามารถกำจัดออกจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนได้ง่าย จากที่กล่าวข้อดีดังกล่าวทำให้สารลดแรงตึงผิวนี้นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุใหม่ๆ ในอุตสาหกรรมทางด้านนาโนเทคโนโลยีอย่างวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน

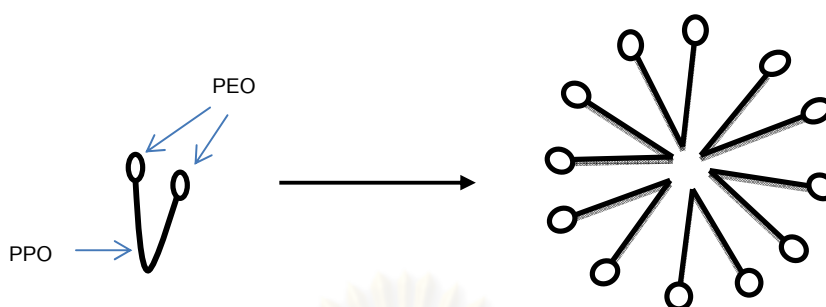
2.3.1 กระบวนการจัดระเบียบหรือสร้างโครงสร้างได้ด้วยตนเอง (Self-assembly) (Brinker และคณะ (1999))

กระบวนการจัดระเบียบหรือสร้างโครงสร้างได้ด้วยตนเอง คือ การจัดเรียงองค์ประกอบที่สามารถเกิดขึ้นได้เองและเป็นไปตามธรรมชาติของวัสดุนั้น ซึ่งจะเชื่อมต่อและเกาะกันด้วยแรง นอน-โคเวเลนต์ (Noncovalent interactions) เช่น พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals' force) แรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) เป็นต้น รวมไปถึงจะใช้สำหรับการอธิบายหรือกล่าวถึง การมาประกอบหรือรวมตัวกัน (Assemble) ของโมเลกุลที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Supramolecules) ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว คือ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประเภทแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic surfactant molecules) หรือ พอลิเมอร์ (Polymers) ที่ประกอบด้วย ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic part) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่มีขั้ว และ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic part) เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ไม่มีขั้วดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แบบจำลองลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภท Amphiphilic

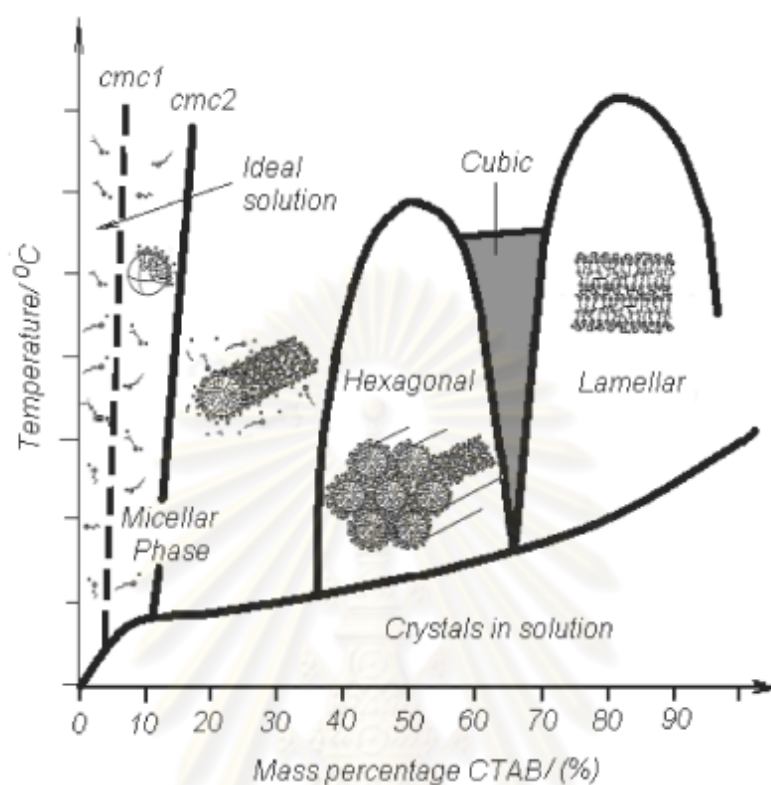
ในสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous solution) เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ในขณะนั้นมีค่าเหนือกว่าความเข้มข้นวิกฤติการเกิดไมเซลล์ (Critical Micelle Concentration: CMC) สารลดแรงตึงผิวจะประกอบกันขึ้นกลายเป็นโครงสร้างไมเซลล์ (Micelles) ทรงกลม (Spherical) หรือ ทรงกระบอก (Cylindrical) (แสดงดังรูป 2.6)



รูปที่ 2.6 รูปแบบเบื้องต้นของสารกลุ่ม Pluronic[®] (PEO-PPO-PEO) ในรูปแบบไมเซลล์

โดยส่วนที่ชอบน้ำสัมผัสกับน้ำ(ส่วนที่ชอบน้ำเป็นส่วนที่สามารถเข้าได้ดีกับน้ำหรือกลุ่มของสารละลายที่มีขั้ว อาจเป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) ฟอสเฟต (Phosphate) ไสโคลเปปไทด์ (Cyclic peptide) และแอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นต้น ในขณะที่ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะเรียงตัวเป็นแกนกลางอยู่ในไมเซลล์ (ส่วนที่ไม่ชอบน้ำเป็นส่วนที่สามารถเข้าได้ดีกับตัวทำละลายอินทรีย์หรือกลุ่มของสารละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น กลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ต่อกันเป็นโซ่ (Hydrocarbon chain) กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) และกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)) อย่างไรก็ตามถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเหนือกว่าค่า CMC โครงสร้างของไมเซลล์ (Micelles) จะเกิดรูปแบบโครงสร้างที่แตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเหนือกว่าค่า CMC ณ ขณะนั้น สามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.7 เป็นแผนภาพรูปแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกันของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) ซึ่งค่า CMC ถือเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารลดแรงตึงผิวแต่ละชนิดด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

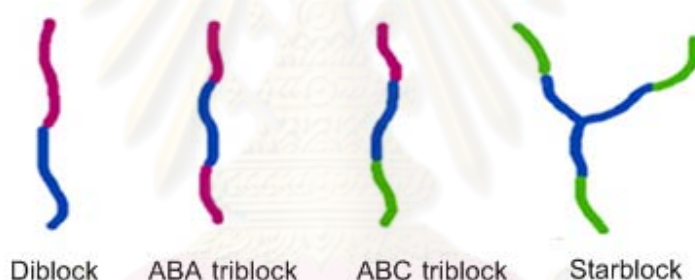


รูปที่ 2.7 แผนภาพแบบโครงสร้างไมเซลล์ที่ความเข้มข้นต่างกัน ของ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) (Brinker และคณะ (1999))

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3.2 สารลดแรงตึงผิว Poloxamer (Poloxamer surfactant)

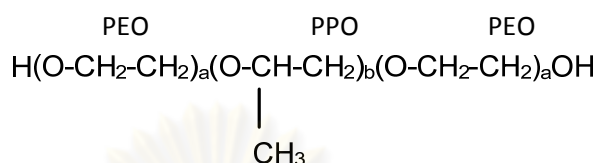
Poloxamer เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ของมอนอเมอร์ต่างชนิดกันอย่างน้อยสองชนิดที่เรียกว่า โคพอลิเมอร์ (Copolymer) ที่มีการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) ซึ่งจำแนกออกเป็น 4 แบบ ตามลักษณะการจัดเรียงตัว คือ การจัดเรียงตัวแบบสองบล็อกสำหรับสององค์ประกอบ (DiBlock) การจัดเรียงตัวแบบสามบล็อกสำหรับสององค์ประกอบ (ABA triblock) การจัดเรียงตัวแบบสามบล็อกสำหรับสามองค์ประกอบ (ABC triblock) และ การจัดเรียงตัวแบบดาวสำหรับสององค์ประกอบ (Star block) แสดงดังรูปที่ 2.8 โดย Poloxamer มีการจัดเรียงตัวแบบสามบล็อกสำหรับสามองค์ประกอบ (ABC triblock)



รูปที่ 2.8 ลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer)

Poloxamer เป็นสารลดแรงตึงผิว ประเภทแอมฟิฟิลิก กล่าวคือ เป็นสารลดแรงตึงผิวไร้ประจุมีลักษณะการจัดเรียงตัวแบบ Triblock-copolymer โดยมีโซ่ของพอลิออกซีโพรพิลีน (Polyoxypropylene: Poly (propylene oxide): PPO) ที่เป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำอยู่ตรงแกนกลางและเชื่อมต่อกับโซ่ของพอลิออกซีเอทิลีน (Polyoxyethylene: Poly (ethylene oxide): PEO) ที่เป็นส่วนที่ชอบน้ำขนาบข้างทั้งสองด้าน โดย Poloxamer ที่มีการจัดเรียงตัวเช่นนี้มีชื่อทางการค้า คือ Pluronic[®] โดยโครงสร้างแสดงดังรูปด้านล่างและ Pluronic[®] ที่นิยมนำมาใช้สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ (Ordered Mesoporous Carbon materials: OMCs) คือ Pluronic[®] P123 มีสูตรโครงสร้าง คือ $PEO_{26}PPO_{40}PEO_{26}$ โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 4,600 และ

Pluronic[®] F127 มีสูตรโครงสร้าง คือ $\text{PEO}_{100}\text{PPO}_{46}\text{PEO}_{100}$ โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 12,600 (Kabanov และคณะ (2002)) ซึ่ง Pluronic[®] F127 มีค่า CMC แสดงตามตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 ค่าความเข้มข้นวิกฤติการเกิดไมเซลล์ของ Pluronic[®] F127 ที่อุณหภูมิต่างๆ (Kunjara na ayudhya และคณะ (2007))

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าความเข้มข้นวิกฤติการเกิดไมเซลล์	
	ร้อยละน้ำหนักต่อปริมาตร (% w/v)	มิลลิโมลาร์ (mM)
30	0.1000	0.079
35	0.0025	0.019
40	0.0008	0.006

ปัจจุบันการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบสามารถสังเคราะห์ได้จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารอินทรีย์-สารอินทรีย์ (organic-organic compound) อย่างเช่น เทอร์โมเซตติงพอลิเมอร์ (Thermosetting polymer) กับสารลดแรงตึงผิว จากงานวิจัยของ Tanaka และคณะ (2005) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ OMCs फिल्म (Film) จาก RF gel (แหล่งกำเนิดคาร์บอน) และไตรเอทิล ออโธอะซิเตท (Triethyl orthoacetate: EOA) เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนร่วม และ Pluronic F127 ทำหน้าที่เป็นตัวสร้างแบบจำลองโครงสร้าง วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ เรียกว่า COU-1 (Ordered channel structure) โดยพบว่า การเลือกสารตั้งต้นและสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสม เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมการสังเคราะห์ OMCs และเกิดโครงสร้างแบบเมโซที่เป็นระเบียบ อย่างไรก็ตาม COU-1 ที่สังเคราะห์ได้มีค่าพื้นที่ผิวมากถึง 1,350 ตารางเมตรต่อ

กรัม และปริมาตรรูพรุนสูงถึง 0.74 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม (เผาให้กลายเป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส) โดยกลไกหลักที่ทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนในคาร์บอน นั้นคือ Pluronic F127 เกิดเป็นโครงสร้างไมเซลล์เมื่อความเข้มข้น ณ ขณะนั้นเหนือกว่า CMC ในขณะเดียวกันที่รีไซเคิลเกิดปฏิกิริยาการเติมกับฟอร์มอลดีไฮด์เกิดเป็นอนุพันธ์ของไฮดรอกเมทิล ซึ่งอนุพันธ์ของไฮดรอกเมทิลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับ Pluronic F127 ด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ชั้นตอนนี้ส่งผลให้ RF gel เชื่อมต่อกันแบบร่างแหกับโครงสร้างของ Pluronic F127 (กลายเป็นโครงสร้างไมเซลล์) ซึ่ง Pluronic F127 จะถูกกำจัดในระหว่างกระบวนการและเผาให้เป็นคาร์บอน จากขั้นตอนดังกล่าวจะได้วัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงโครงสร้างของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ เมื่อ RF gel ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี Thermo gravimetric analysis (TGA) พบว่า Pluronic F127 จะถูกกำจัดออกที่อุณหภูมิ 300 – 400 องศาเซลเซียส (Meng และคณะ (2006)) ภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย (Inert gas) ในช่วงนี้โครงสร้างของรูพรุนเริ่มปรากฏขึ้น การที่ Pluronic F127 สามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีองค์ประกอบที่เป็นออกซิเจน (O₂) และไฮโดรเจน (H₂) สูง ทำให้มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ (low thermal stability) โดยสามารถแบ่งขั้นตอนการเผาเป็น 2 ช่วง คือช่วงอุณหภูมิ 400 – 600 องศาเซลเซียส จะเกิดการหดตัวของโครงสร้างรูพรุนเล็กน้อย เนื่องจากแม่แบบถูกกำจัดออกไป และโครงสร้างของรูพรุนเริ่มมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และช่วงอุณหภูมิ 800 – 1200 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ RF gel กลายเป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (สามารถเผาที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 1,200 องศาเซลเซียส ก่อนจะกลายเป็นวัสดุแกรไฟต์)

อย่างไรก็ตามตั้งแต่ความสำเร็จในการสังเคราะห์ฟิล์ม COU-1 ของ Tanaka และคณะ (2005) จากนาโนคอมโพสิตของ RF gel/EOA (Organic-organic nanocomposite) ด้วยแม่แบบ Pluronic F127 ทำให้นักวิจัยสนใจศึกษาการใช้สารกลุ่ม Pluronic® มากขึ้น Meng และคณะ (2006) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ OMCs ที่เรียกว่า “C-FDU-15 และ C-FDU-16” ที่มีโครงสร้างเป็นหกเหลี่ยม (*p6m*) และ ลูกบาศก์ (*Im3m*) ตามลำดับ โดยใช้ ฟีนอล/ฟอร์มอลดีไฮด์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และ Pluronic F127 และ Pluronic P123 เป็นแม่แบบ ด้วยเหตุนี้ Jin และคณะ (2009) จึงสังเคราะห์

OMCs กระบวนการจัดระเบียบโครงสร้างได้ด้วยตนเอง (Self-assembly) ของสารอินทรีย์ - สารอินทรีย์ (Organic - Organic) โดยมี RF gel เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน Pluronic F127 และ Pluronic P123 ทำหน้าที่เป็นแม่แบบ โดยศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลขององค์ประกอบของแม่แบบที่แตกต่างกันต่อการเกิดโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซและขนาดของรูพรุนที่ได้ จากงานวิจัยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Pluronic F127ต่อรีโซซินอลอยู่ในช่วง 0.0027(ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ เรียกว่า RF-F127(1)) ถึง 0.0054 (ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ เรียกว่า RF-F127(2)) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบพร้อมทั้งมีรูปแบบโครงสร้างทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal) คล้ายกับ COU-1 ของ Tanaka และ คณะ (2005) แต่ต่างกันว่า COU-1 ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นก้อน (Bulk) เมื่อทำการศึกษาถึงค่าความเสถียรทางความร้อนพบว่า COU-1 ชนิดก่อนมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่า COU-1ชนิดฟิล์ม จากตารางที่ 2.2 เห็นว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของ RF-F127(2) มีขนาดที่ใหญ่กว่า RF-F127(1) ผลที่เกิดขึ้นแสดงถึงความสามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของ COU-1 จากการปรับเปลี่ยนค่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง F127/R เนื่องจากโซ่พอลิเมอร์ RF (RF polymer chain) ทำปฏิกิริยากับส่วนที่ชอบน้ำของ Pluronic F127 ด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) โดยการที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง F127/R มีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาระหว่างโซ่พอลิเมอร์กับ Pluronic F127 เพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง F127/R เพิ่มสูงถึง 0.0081 และ 0.0108 วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบแต่มีโครงสร้างที่แตกต่างออกไปคือเกิดโครงสร้างคล้ายตัวหนอน (Worm-like) ที่มีชื่อเรียกว่า COU-2 (ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ เรียกว่า RF-F127(3)) และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ F127/R สูงเกินกว่า 0.0108 พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้เกิดการเรียงตัวของรูพรุนที่ไม่เป็นระเบียบ (Non ordered mesoporous structure) ในส่วนของการใช้ Pluronic P123 เป็นแม่แบบ พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เกิดโครงสร้างคล้ายตัวหนอน (COU-2) ของ RF-F127(3) แต่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเล็กกว่า RF-F127(3) เนื่องจากความยาวของโซ่พอลิเมอร์ (Polymer chain) ของ Pluronic P123 สั้นกว่า Pluronic F127

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนและโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ (Jin และคณะ (2009))

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของรู พรุน (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อ กรัม)	โครงสร้าง
RF-F127(1)	652	0.43	4.7	ทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal: COU-1)
RF-F127(2)	651	0.49	5.8	ทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal: COU-1)
RF-F127(3)	716	0.61	4.8	คล้ายตัวหนอน (Worm- like:COU-2)
RF-F127/ P123	611	0.58	6.8	ทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal: COU-1)
RF-P123	708	0.51	4.4	คล้ายตัวหนอน (Worm- like:COU-2)

อย่างไรก็ตาม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ของ COU-1 มีขนาดที่เพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง F127/R แต่ถ้ามี่ค่าสูงเกินไปรูปแบบโครงสร้างของรูพรุนจะเปลี่ยนเป็น COU-2 ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายในการควบคุมโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซรวมไปถึงการควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนด้วย นอกจากนี้การใช้แม่แบบชนิดผสมระหว่าง Pluronic F127 และ Pluronic P123 โดยที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Pluronic F127 ต่อ Pluronic P123 เท่ากับ 0.5 พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเกิดโครงสร้าง COU-1 พร้อมทั้งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เพิ่มขึ้นถึง 6.8 นาโนเมตร ผลข้างต้นบ่งบอกได้ว่าการใช้แม่แบบผสมสามารถเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ยังคงเป็นรูพรุนแบบเมโซและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุรูพรุนคาร์บอน (Preparation of transition metal doped porous carbon materials)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุรูพรุนคาร์บอน ทำได้ด้วยกันหลายวิธี แต่สำหรับวิธีที่เป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย คือ การเคลือบฝัง (Impregnation) เนื่องจาก เป็นวิธีที่ง่าย กล่าวคือ ตัวรองรับจะถูกแช่ลงในสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาละลายอยู่ หรือ การที่สารละลายตัวเร่งปฏิกิริยาถูกหยดลงไปบนตัวรองรับ จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งสามารถควบคุมตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ให้อยู่เพียงแคผิวภายนอกหรือแพร่เข้าไปถึงภายในโครงสร้างได้ Vengatesan และคณะ (2008) ได้ศึกษาการเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซ ด้วยการเคลือบฝัง (Impregnation) พบว่า การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุน เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันมีค่าสูงขึ้น จะทำให้ค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนมีค่าน้อยลง กล่าวคือ พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ยังไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมพบว่ามีค่าเท่ากับ 838 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.785 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เมื่อทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมพบว่าพื้นที่ผิวของวัสดุคาร์บอนที่รองรับแพลทินัม มีค่า 87 ถึง 280 ตารางเมตรต่อกรัม และ ปริมาตรรูพรุนมีค่า 0.138 ถึง 0.400 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโลหะแพลทินัมมากขึ้น (โดยเติมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมร้อยละ 20 ถึง 40 โดยน้ำหนัก) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเกิดการรวมตัวในระหว่างปฏิกิริยาควบแน่นและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันมีผลต่อคุณสมบัติของรูพรุนที่ปรากฏ

Huwe และคณะ (2003) สามารถสังเคราะห์ อนุภาคเหล็ก(III)ออกไซด์บนตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซ ซึ่งยังคงให้คุณสมบัติของรูพรุนที่ดี ซึ่งทำการทดลอง ใช้การเคลือบฝัง (Impregnation) ต่อการอบแห้ง (Drying) 4 ครั้ง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการเคลือบ (Coating) ปริมาณของโลหะทรานซิชันที่เติมลงไป และรักษาคุณสมบัติรูพรุน โดยสังเคราะห์ตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซจากซิลิกา ชนิด MCM-48 (Mesoporous MCM-48 silica) โดยจะได้ คาร์บอนที่มีรูพรุน ชนิด

CMK-1 จากนั้นทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ที่อยู่ในรูปของ เหล็ก ไนเตรต (Iron nitrate) ด้วยกระบวนการการเคลือบฝัง (Impregnation)/การอบแห้ง (Drying) 4 ครั้ง พบว่า ตัวรองรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซ ที่ยังไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง พื้นที่ผิว และปริมาตรของรูพรุน เท่ากับ 3 นาโนเมตร 1,403 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.74 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมตามลำดับสมบัติของรูพรุนที่ได้ เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) แสดงในตารางที่ 2. พบว่าจำนวนครั้งของการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 3 นาโนเมตร จนกระทั่งทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ลงบนตัวรองรับ CMK-1 ครั้งที่ 3 จะเห็นว่า พื้นที่ผิวมีการลดลงอย่างชัดเจน และลดลงมากเมื่อเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) ครั้งที่ 4 ซึ่งมีพื้นที่ผิว และปริมาตรของรูพรุน คือ 220 ตารางเมตรต่อกรัม และ 0.30 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมตามลำดับ อีกทั้งยังสูญเสียความเป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซ เนื่องจาก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 1 นาโนเมตร ซึ่งมีสาเหตุมาจากปริมาณของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) อยู่ภายในโครงสร้างหรือภายในรูพรุนเป็นจำนวนมาก ส่งผลทำให้ขนาดของรูพรุนและเส้นผ่านของรูพรุนลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Vengatesan และคณะ (2008) พบว่างานวิจัยของ Huwe และคณะ (2003) สามารถยังคงอยู่ของคุณสมบัติของรูพรุนและเพิ่มพื้นที่การปกคลุม (Coating) นอกจากนี้ยังช่วยให้โลหะทรานซิชันกระจายตัวได้ดี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 สมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุน (CMK-1) ที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) และวัสดุคาร์บอนรูพรุน ชนิด CMK-1 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III)

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของรูพรุน (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
CMK-1	1,403	3.11	0.74
CMK-1ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) :เคลือบฝัง 1 ครั้ง	1,210	3.10	0.60
CMK-1ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) :เคลือบฝัง 2 ครั้ง	1,005	3.06	0.46
CMK-1ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) :เคลือบฝัง 3 ครั้ง	634	3.02	0.35
CMK-1ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) :เคลือบฝัง 4 ครั้ง	220	น้อยกว่า 1	0.30

จากข้างต้นพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุรูพรุนคาร์บอนด้วยการเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่าย สามารถควบคุมตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับได้จริงและรักษาสมบัติรูพรุนได้ แต่ควบคุมการกระจายตัวของโลหะทรานซิชันบนวัสดุรองรับได้ยากทั้งยังต้องการขั้นตอนที่พิเศษ สำหรับการเตรียมวัสดุรองรับคาร์บอน ส่งผลให้ใช้เวลานาน ขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยากและต้นทุนสูง

ต่อมา Moreno-Castilla และคณะ (2003) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน (เหล็ก (Fe) โคบอล (Co) นิกเกิล (Ni) และทองแดง (Cu)) บนวัสดุรองรับคาร์บอน Aerogel โดยการเติมเกลือโลหะกลุ่มอะซิเตต เนื่องจากละลายน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี โดยตรงผ่านกระบวนการไซล-เจล อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F และ R/W เท่ากับ 0.5 และ 0.13 ตามลำดับ พบว่า รูปแบบโครงสร้างและสมบัติของรูพรุนขึ้นอยู่กับชนิดของเกลือโลหะที่เติม เนื่องจากเกลือโลหะแต่ละชนิดมีผลต่อกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization process) ต่างกันและมีผลกระทบต่อคุณลักษณะ Aerogel โดยตรง ซึ่งความเป็นกรด-ด่างที่สถานะเริ่มต้นของนิกเกิลและโคบอลมีค่าสูงกว่าของเหล็กและทองแดง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของนิกเกิลและโคบอลเร็วกว่า ส่งผลให้อนุภาคเริ่มต้นที่ได้มีขนาดเล็ก ซึ่งสามารถอธิบายได้จากเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง จะเกิดการรวมกลุ่ม (Cluster) มากในช่วงแรก เป็นผลให้อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมริลที่เหลืออยู่มีปริมาณน้อย ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและมีช่องว่างระหว่างอนุภาคเล็ก ดังนั้น Aerogel ที่รองรับโคบอลและนิกเกิลจึงมีรูพรุนแบบเมโซและแมโคร ส่วน Aerogel ที่รองรับเหล็กและทองแดงมีรูพรุนแบบแมโครเท่านั้น อย่างไรก็ตาม อนุภาคของโลหะทรานซิชันสำหรับงานวิจัยนี้มีขนาดค่อนข้างใหญ่ (ไมโครเมตร) เนื่องจากเกิดการรวมตัวของอนุภาคโลหะ แต่การกระจายตัวของโลหะทรานซิชันบนวัสดุรองรับแสดงลักษณะการกระจายที่สม่ำเสมอสำหรับโคบอลและนิกเกิล โดยเหล็กและทองแดงมีช่วงการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ

Job และคณะ (2004) ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวของโลหะทรานซิชันด้วยการเติมสารโครงสร้างซับซ้อน (Complexing agent) และควบคุมความเป็นกรด-ด่างที่สถานะเริ่มต้น ซึ่งการใช้สารโครงสร้างซับซ้อน (Complexing agent) มีเหตุผลสองข้อหลักคือ เกลือโลหะอะซิเตต (metal salt acetate group) บางชนิดมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่เป็นน้ำดีเช่น นิกเกิล อะซิเตต (Nickel acetate) แต่บางชนิดก็มีความสามารถละลายในสารละลายรีไซคลินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์ได้น้อย ดังนั้นสารโครงสร้างซับซ้อนที่เติมลงไป เพื่อปรับปรุงความสามารถในการละลายของเกลือโลหะอะซิเตต อย่าง เหล็ก(III) อะซิเตต (Iron(III) acetate) และ แพลเลเดียม อะซิเตต (Palladium acetate) และป้องกันการตกตะกอนของของโลหะ เนื่องจากฟอร์มอลดีไฮด์มี

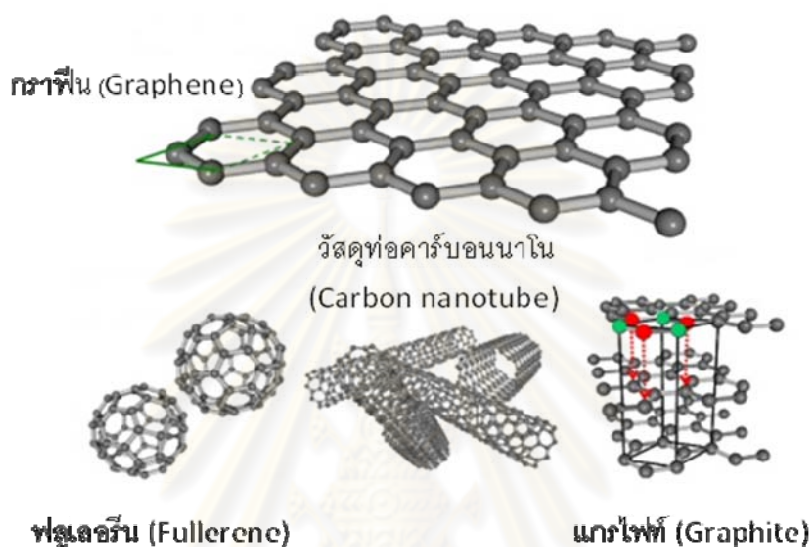
ความสามารถด้วยเป็นตัวรีดักแทนท์ (Reductant) ที่ดี บ่อยครั้งทำให้เกิดลือโลหะสามารถตกตะกอนเป็นโลหะก่อนสภาวะการกลายเป็นเจล (Gelation) สิ่งที่เกิดขึ้นคือเจลมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous gel) และโลหะจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ นิกเกิล อะซิเตดไม่จำเป็นต้องใช้สารโครงสร้างซับซ้อนส่วนที่สอง คือ เหล็ก(III) อะซิเตด ใช้ Hydroxyethylethylene- diaminetriacetic (HEDTA) และส่วนสุดท้ายแพลเลเดียม อะซิเตดใช้ HEDTA ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติในการละลายได้จริงแต่ไม่สามารถขัดขวางการตกตะกอนของ Pd^{2+} ในระหว่างกระบวนการกลายเป็นเจล จึงเปลี่ยนสารโครงสร้างซับซ้อนเป็น Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) โดยอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 0.5 และปริมาณโลหะที่ทำการเติม คือ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของคาร์บอนต่อโลหะ รวมทั้งกำหนดช่วงความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นให้อยู่ในช่วง 4.50 ถึง 7.50 (ค่าความคลาดเคลื่อนที่ยอมรับได้เท่ากับ ± 0.05) เพื่อควบคุมลักษณะของรูพรุนให้อยู่ในแบบ ไมโคร – เมโซ ซึ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 400 ถึง 700 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.3 ถึง 2.1 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ในขณะที่ความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นต่ำกว่ามาตรฐานที่กำหนด วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะรูพรุนแบบไมโครและเมโซ เมื่อความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นสูงกว่ามาตรฐานมากๆ วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะไม่ปรากฏรูพรุน โดยแท้จริงแล้วค่าความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นขึ้นอยู่กับคู่ปฏิกิริยาโลหะ-สารโครงสร้างซับซ้อน (Metal-Complexing agent pair) ด้วย โดยสารโครงสร้างซับซ้อนจะทำหน้าที่ปรับปรุงลักษณะรูพรุนแบบไมโครให้ลดลง (พื้นที่ผิวลดลง) และเกลือโลหะมีอิทธิพลต่อลักษณะรูพรุนแบบเมโซ (ลดปริมาตรรูพรุน) ขนาดของอนุภาคโลหะอยู่ในช่วง 20 นาโนเมตรหรือมากกว่า อย่างไรก็ตามสารโครงสร้างซับซ้อนก็สามารถปรับปรุงความสามารถในการละลายได้ดีขึ้น โดย HEDTA เหมาะสำหรับ เหล็ก(III) อะซิเตดและ DTPA เหมาะสำหรับแพลเลเดียม อะซิเตด

2.5 กราฟีน (Graphene) (Feronas และคณะ (2010))

กราฟีน (Graphene) เป็นโครงสร้างของคาร์บอนที่มีหน้า 1 อะตอมของชั้นของอะตอมคาร์บอน ส่วนความหนาแน่นจะเท่ากับความหนาของคาร์บอนเพียงอะตอมเดียว หรือประมาณ 0.34 นาโนเมตร (nanometer) โดยอะตอมคาร์บอนมีการเรียงตัวกันแบบ sp^2 ไฮบริด (sp^2 hybrid) ในระบบสองมิติ (รูปร่างของไฮบริดออร์บิทัลนี้คือ สามเหลี่ยมแบนราบ (Planar Triangular) มุมระหว่าง sp^2 ไฮบริดออร์บิทัลมีค่า 120 องศา) และประกอบขึ้นเป็นรูปหกเหลี่ยมซึ่งเกาะอยู่บนระนาบเดียวกันไปเรื่อยๆจนมีลักษณะแบบรังผึ้ง (Honeycomb) แสดงดังรูปที่ และกราฟีนยังเป็นโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุคาร์บอนบางประเภท คือ แกรไฟท์ (Graphite) วัสดุท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube) และ ฟูลเลอรีน (Fullerene)

ในปัจจุบันการสังเคราะห์กราฟีนนิยมใช้เทคนิคการตกตะกอนไอเคมี (Chemical vapor decomposition; CVD) เป็นกระบวนการผ่านไอหรือก๊าซของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งใช้ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น มีเทน (CH_4) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) อะเซทิลีน (C_2H_2) และเอทานอล (C_2H_5OH) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิโดยประมาณ 600-1200 องศาเซลเซียส โดยจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เพื่อให้โมเลกุลของก๊าซแตกตัวกลายเป็นธาตุคาร์บอน จากงานวิจัยที่ผ่านมา Sutter และคณะ (2008) ได้สังเคราะห์กราฟีนโดยการตกผลึกบนฐานรอง (Epitaxial precipitate) อย่างรูทีเนียม (Ruthenium; Ru) ต่อมาได้ทำการสังเคราะห์แผ่นกราฟีน (Graphene sheet) บนฐานรองรับที่มีพื้นที่มากขึ้น อย่างบนแผ่นทองแดง (Copper foil; Cu foil) จากแนวทางข้างต้น นักวิจัยได้ให้ความสนใจการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุท่อคาร์บอนนาโนคาร์บอน Reina และคณะ (2009) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แผ่นกราฟีนชั้นเดียว (Single graphene sheet) และแผ่นกราฟีนสองชั้น (Bilayer graphene sheet) บนฟิล์มนิเกิล (Nickel film) ด้วยการใช้มีเทนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนทำการเผาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ฐานรองรับอย่างซิงค์ซัลไฟด์ (Zinc sulfide; ZnS) ยังทำหน้าที่เป็นฐานและตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แผ่นกราฟีนม้วน

ตัวเป็นริบบิ้น (Graphene sheet nanoribbon) โดยใช้มีเทนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและทำการเผาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส



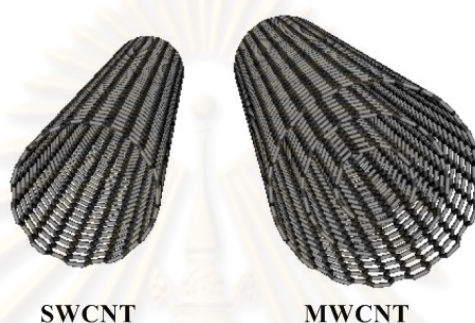
รูปที่ 2.9 โครงสร้างต่างของวัสดุคาร์บอน

[<http://www.graphene.nat.uni-erlangen.de/grapheneng.htm>]

2.6 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นอีกรูปหนึ่งของธาตุคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงซึ่งเกิดจากการม้วนตัวของแผ่นกราฟีน โดยลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีรูปร่างเป็นเส้นใยที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางที่สูง โดยท่อนาโนคาร์บอนนั้นเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดีอย่างมาก เช่น มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีโดยมีทั้งค่า ความเค้นแรงดึง (Tensile Strength) และ มอดูลัสของยัง (Young's modulus) ที่สูง อีกทั้งยังเป็นสารที่มีพื้นที่ผิวที่สูง มีค่าการนำความร้อนและการนำไฟฟ้าที่ดี เป็นต้น ดังนั้นจึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่กำลังเป็นที่สนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน และได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ สำหรับการแบ่งชนิดของท่อนาโนคาร์บอนนั้น โดยทั่วไป

จะแบ่งตามชั้นของแผ่นกราฟีนที่ม้วนตัวกันเป็นทรงกระบอก โดยสามารถแบ่งได้เป็น ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (single-walled carbon nanotubes) และท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes) ซึ่งแสดงให้เห็นในรูปด้านล่าง



รูปที่ 2.10 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้น

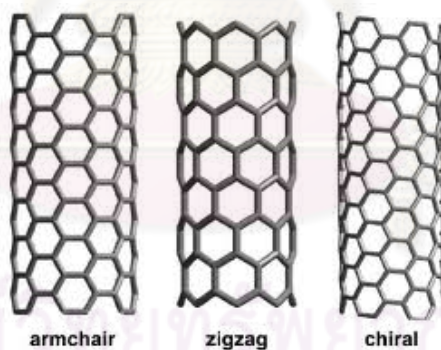
[<http://www-ibmc.u-strasbg.fr>]

สำหรับการแบ่งท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวยังสามารถแบ่งตามทิศทางการม้วนตัวของแผ่นกราฟีนซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ ซิกแซก(zigzag) ไครัล (chiral) และแบบ อาร์มแชร์ (armchair) และการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในปัจจุบันมีอยู่หลากหลายวิธี แต่วิธีที่เป็นที่นิยมใช้นั้นจะมีด้วยกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีตกสะสมไอเคมี อาร์คดิสชาร์จ และ ระเหยด้วยเลเซอร์

การตกสะสมไอเคมี คือผ่านไอหรือก๊าซของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งใช้ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น มีเทน (CH_4) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) อะเซทิลีน (C_2H_2) และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิโดยประมาณ 600-1200 องศาเซลเซียส โดยจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เพื่อให้โมเลกุลของก๊าซแตกตัวกลายเป็นธาตุคาร์บอน ซึ่งอุณหภูมิของท่อนาโนคาร์บอนที่สามารถเตรียมได้นั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ สัดส่วนอะตอมของธาตุ C:O:H ในระบบ การคุมขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการสังเคราะห์

อาร์คดิสซาร์จ คือการผ่านไฟฟ้ากระแสตรงผ่าน แท่งแกรไฟท์ ที่ความต่างศักย์ประมาณ 20-40 V โดยให้ระยะห่างระหว่าง ปลายแท่งอยู่ประมาณ 1-3 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อย ที่ความดันต่ำ 100-500 ทอร์ ซึ่งส่งผลให้แท่งแกรไฟท์นั้นระเหยกกลายเป็นไอของคาร์บอน แล้วควบแน่นเป็นท่อนาโนคาร์บอนบริเวณปลายแท่งแกรไฟท์ที่ต่อกับขั้วลบ (cathode) การควบคุมขนาดหรือจำนวนชั้นของท่อนาโนคาร์บอน สามารถทำได้โดยการควบคุมความดัน อุณหภูมิ และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็ก นิกเกิล หรือโคบอลต์

การระเหยกด้วยเลเซอร์ คือยิงแสงเลเซอร์พลังงานสูงสู่แผ่นแกรไฟท์ที่มีส่วนผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ก๊าซเฉื่อยที่ความดันต่ำประมาณ 500 ทอร์ อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้จะได้ปริมาณและคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนดี แต่ต้องใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีพลังงานสูง



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวรูปแบบต่างๆ [http://coecs.ou.edu]

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 เอทานอล (Ethanol C_2H_5OH) จาก J.T.Baker, Malaysia
- 3.1.2 ฟอรั่มอลดีไฮด์ (Formaldehyde: CH_2O) จาก Ajaxfinechem, Australia
- 3.1.3 รีโซซินอล (Resorcinol: $C_6H_4(OH)_2$) จาก Sigma-Aldrich, USA.
- 3.1.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: $NaOH$) จาก Ajaxfinechem, Australia
- 3.1.5 เหล็ก อะซิเตต (Iron (II) acetate: $Fe(CH_3CO_2)_2$) จาก Sigma-Aldrich, USA.
- 3.1.6 นิกเกิล อะซิเตต (Nickel acetate: $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$) จาก Sigma-Aldrich, USA.
- 3.1.7 Pluronic F127 (Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide): $EO_{16}PO_{70}EO_{106}$) จาก Sigma-Aldrich, USA.
- 3.1.8 เครื่องปั่นกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hotplate stirrer)
- 3.1.9 ตู้อบ (Oven)
- 3.1.10 เตาเผา (Furnace)

3.2 การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์คือ 0.0027 Pluronic F127: 15 เอทานอล: 5.6 น้ำ: 1.0 รีโซซินอล: 1.4 พอร์มอลดีไฮด์: 0.55 โซเดียมไฮดรอกไซด์: ปริมาณของโลหะทรานซิชัน คือ ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก (ต่อน้ำหนักคาร์บอน) โดยมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังนี้

- 3.2.1 นำ Pluronic F127 ละลายในสารละลายเอทานอลกับน้ำ (Ethanol/Water) ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที
- 3.2.2 เติม รีโซซินอลแล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที จะสังเกตเห็นว่าสารละลายมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution)
- 3.2.3 เติม พอร์มอลดีไฮด์ ทำการปั่นกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.2.4 เติมเกลือโลหะนิกเกิลพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 2 ถึง 5 ชั่วโมง ลำดับต่อมา เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์พร้อมทำการปั่นกวน โดยจะสังเกตเห็นว่าสารละลายเกิดเป็นสีน้ำตาลจนถึงสีน้ำตาลเข้มหลังจากนั้นสารละลายจะเริ่มแยกเป็นสองเฟส (Phase) จึงทำการหยุดปั่นกวนโดยทันที
- 3.2.5 นำสารละลายที่มีลักษณะเริ่มแยกเป็นสองเฟส มาทำการบ่ม (Aging) โดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.2.6 สารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะแยกเป็นสองเฟสอย่างชัดเจน ลำดับต่อมากำจัดเฟสด้านบนซึ่งมีลักษณะเป็นสารละลายใสสีน้ำตาลทิ้ง ในส่วนของเฟสล่างมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้มอมแดง นำไประเหยเอาน้ำและเอทานอลที่เหลือออกโดยตู้อบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เรียกว่า RF gel

- 3.2.7 นำ RF gel ไปเผาให้กลายเป็นคาร์บอน (Carbonization) โดยเตาเผา (Furnace) ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ซึ่งแบ่งขั้นตอนการเผา เป็น 3 ขั้นตอนย่อย ที่อุณหภูมิ 300 400 และ 800 องศาเซลเซียส แต่ละขั้นย่อยคงที่อุณหภูมิไว้ 3 ชั่วโมง ซึ่งอัตราเร่งความร้อน คือ 1 องศาเซลเซียสต่อนาที สำหรับขั้นตอนนี้ Pluronic F127 ถูกกำจัดออกที่ช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส
- 3.2.8 ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวิเคราะห์ โดยมีข้อกำหนดของชื่อย่อตัวอย่าง คือ อัตราส่วนโดยโมลของรีไซโคลต่อฟอร์มอลดีไฮด์-C-ชนิดของโลหะ (ปริมาณของโลหะ) เช่น 1:4-C-Ni (5)
- 3.2.9 เปลี่ยนประเภทของโลหะทรานซิชันที่ศึกษาเป็นเกลือโลหะหนักโดยอัตราส่วนโดยโมลในการสังเคราะห์ของ 0.0027 Pluronic F127: 15 เอทานอล: 5.6 น้ำ: 1.0 รีไซโคล: 1.4 ฟอร์มอลดีไฮด์: 0.55 โซเดียมไฮดรอกไซด์: ปริมาณของโลหะทรานซิชัน คือ ร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนักต่อน้ำหนักคาร์บอน
- 3.2.10 เปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของรีไซโคลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ (R/F) ที่ 1:1 และ 1:2 พร้อมทำการสังเคราะห์ตามขั้นตอนที่ 3.2.1 ถึง 3.2.9

3.3 การวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชัน

ขั้นตอนนี้จะทำการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันที่สังเคราะห์ได้ เพื่อทราบถึงคุณสมบัติและลักษณะของรูพรุน ลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของโลหะทรานซิชัน ด้วยเครื่องมือดังต่อไปนี้

3.3.1 เครื่องการดูดซับ-คายการดูดซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้การแทนที่พื้นที่ผิว หรือ รูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน เพื่อวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรของรูพรุนวิเคราะห์โดย วิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) รวมทั้งการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสามารถวิเคราะห์โดยวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH) ก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างจะถูกนำไปให้ความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับ-คายการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.1 BET analyzer รุ่น BEL sorp-mini (Japan)

3.3.2 เอ็กซ์-เรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray diffractometer หรือ XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้ จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ซึ่งการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ JEOL JDX-3530 ทำได้โดยบดตัวอย่างให้เป็นผงละเอียด จากนั้นอัดใส่แผ่นกระจกสำหรับใส่ตัวอย่าง โดยผิวหน้าของตัวอย่างต้องมีลักษณะเรียบก่อนนำเข้าเครื่อง โดยใช้ divergence slit = 1° (2θ) scattering slit = 1° (2θ) และ receiving slit = 0.3 มิลลิเมตร สแกนด้วยอัตราเร็ว 5° (2θ) ต่อนาที โดยสแกนขั้นละ 0.02° (2θ) จากช่วง 20° ถึง 80° (2θ)



รูปที่ 3.2 X-ray Diffractometer รุ่น JEOL JDX350 (Japan)

3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการโฟกัสลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงานที่หนาน้อยกว่า 2000 อังสตรอม โดยสารตัวอย่างจะต้องมีลักษณะแห้งและเป็นผิวด้านเรียบ จากนั้นนำสารตัวอย่างไปละลายในเอทานอลเพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัว ก่อนจะนำไปหยดบน กริดคาร์บอน (Carbon Grid) 2-3 หยด วางตาข่ายทองแดงลงในช่องสำหรับใส่ตัวอย่าง และปั๊มอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศก่อนทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน รุ่น JEOL JEM 2100F (Japan)

3.3.4 รามาน สเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณใช้หลักการของการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งแสง (Transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าฟ้านั้นเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส (Phase) ซึ่งเรียกว่า Raman scattering ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ทำให้สามารถวิเคราะห์ชนิดของสารได้ ซึ่งก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ต้องละลายสารตัวอย่างในเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวได้ดีขึ้น ก่อนหยดลงบนกระจกสไลด์เพื่อทำการวิเคราะห์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.4 รามาน สเปกโทรสโกปี รุ่น NT-MDT model NTEGRA Spectra (Russia)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

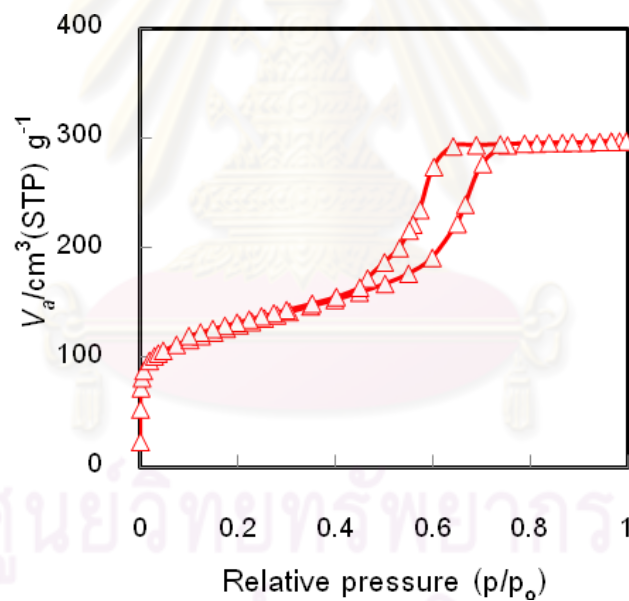
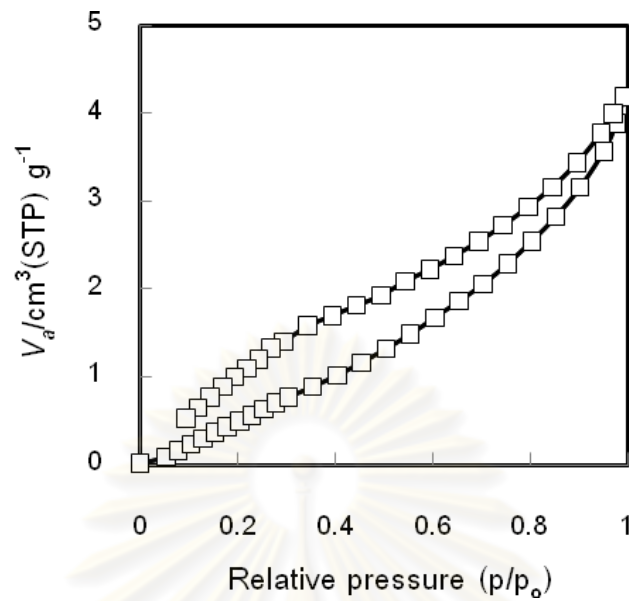
4.1 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Pluronic F127 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีโซซิน-นอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ ปริมาณโลหะและประเภทของโลหะทรานซิชันที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

การศึกษาลักษณะและสมบัติของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชัน ที่สามารถเตรียมได้จากการเติมเกลือโลหะลงรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์เจลโดยตรงผ่านกระบวนการโซล-เจลที่เงื่อนไขในการสังเคราะห์แตกต่างกัน โดยวิธีการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจนเพื่อหาพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน ซึ่งวิเคราะห์ได้ด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET) และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนวิเคราะห์ได้ด้วยวิธี Barret–Joyner–Halenda (BJH)

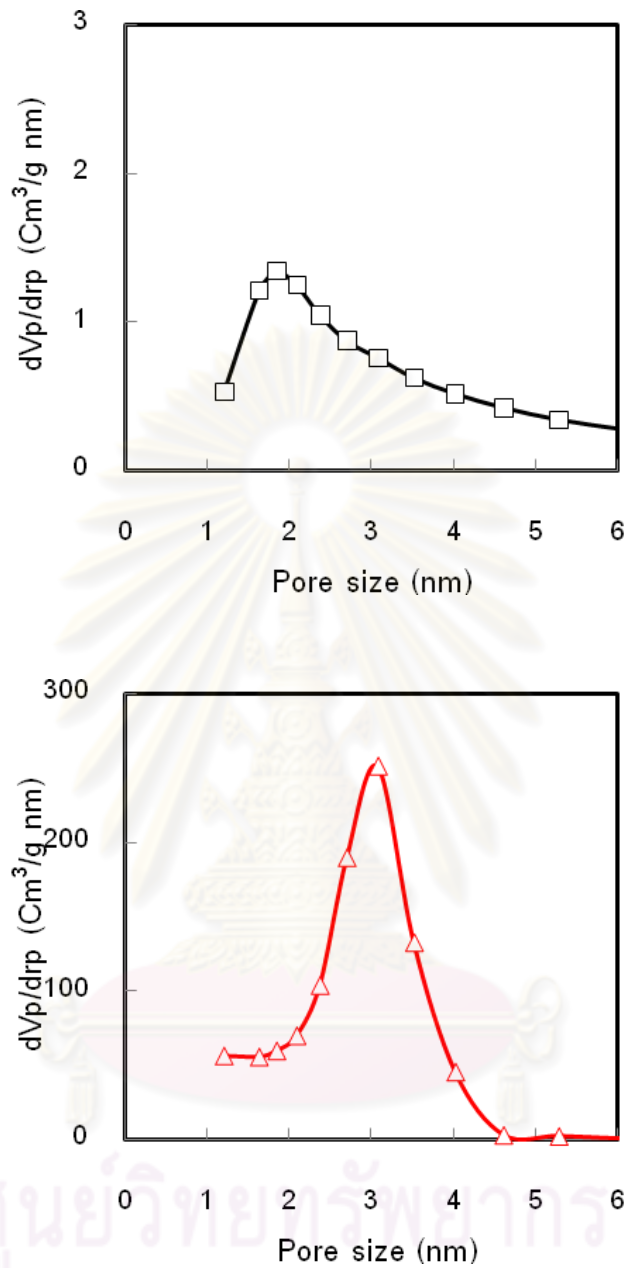
4.1.1 ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว Pluronic F 127 ต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

โดยทั่วไปการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอน จากรูพรุนรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์เจลด้วยกระบวนการโซล-เจล และอบแห้งเจลด้วยลมร้อนเพื่อการเกิดรูพรุนในเนื้อของ RF gel วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้แสดงความเป็นรูพรุนค่อนข้างต่ำ เพื่อรักษาความเป็นรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ งานวิจัยนี้จึงเลือก Pluronic F127 เป็นตัวแทนแม่แบบ (Template) ศึกษาทำหน้าที่สร้างแบบจำลองโครงสร้างเพื่อรักษารูพรุนในเนื้อของ RF gel เมื่อผ่านกระบวนการอบแห้งด้วยลมร้อน โดยสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ไม่ใช้ Pluronic F127 เปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ใช้ Pluronic F127 วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ทั้งสอง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยวิธีการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจน พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption isotherm) ของวัสดุคาร์บอนที่ไม่ใช้ Pluronic F127 เป็นไอโซเทอร์มประเภทที่ แสดงถึงมีความสามารถในการดูดซับที่ต่ำ (แสดงดังรูปที่ 4.1) ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุคาร์บอนที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่ใช้ Pluronic F127 ที่เป็นไอโซเทอร์มประเภทที่ 4 ปรากฏกฎลูอิสเทอริซิส (Hysteresis loop) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1 พร้อมทั้งสามารถบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุ

คาร์บอนรูพรุนแบบเมโซ เมื่อนำค่าการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจนที่ได้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller และศึกษาการกระจายตัวของขนาดรูพรุนด้วยวิธี Barret–Joyner–Halenda พบว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ไม่ใช้ Pluronic F127 มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนเท่ากับ 5 ตารางเมตรต่อกรัมและ 0.0006 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 4.1) พร้อมทั้งแสดงลักษณะการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่กว้าง (แสดงดังรูปที่ 4.2) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้ Pluronic F127 มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงถึง 444 ตารางเมตรต่อกรัมและ 0.48 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัมตามลำดับ (แสดงดังรูปที่ 4.2) ปรากฏช่วงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่แคบและมีขนาดรูพรุน ($2 \times r_p$) เท่ากับ 6.18 นาโนเมตร ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของไอโซเทอร์มที่เสนอก่อนหน้านี้ (แสดงดังรูปที่ 4.2) อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้สามารถอธิบายได้จาก ในระหว่างกระบวนการอบแห้งน้ำและตัวทำละลายจะระเหยออกจากโครงสร้างของ RF gel ซึ่งส่งผลให้เกิดรูพรุนในเนื้อของ RF gel ปรากฏขึ้น แต่ในกรณีของการอบแห้งด้วยลมร้อน จะเกิดการหดตัวของเจลอย่างมากทำให้สูญเสียโครงสร้างรูพรุนไปในระหว่างเกิดการระเหยของน้ำและตัวทำละลายจากสาเหตุดังกล่าวส่งผลให้มีความเป็นรูพรุนค่อนข้างต่ำ ในขณะที่วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้ Pluronic F127 ทำหน้าที่สร้างแบบจำลองโครงสร้าง แสดงความเป็นรูพรุนค่อนข้างสูงเนื่องจาก Pluronic F127 เกิดการจัดเรียงโครงสร้างฟอรัมตัวเป็นไมเซลล์ (Micelles) ในระหว่างกระบวนการอบแห้งด้วยลมร้อนจะเกิดการหดตัวของเจลอย่างมาก แต่ Pluronic F127 ยังคงอยู่ในเนื้อเจล นอกจากนี้ Pluronic F127 มีองค์ประกอบที่เป็นออกซิเจน (O_2) และไฮโดรเจน (H_2) สูงส่งผลให้มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ (Meng และคณะ (2006)) จึงสามารถกำจัดได้ในระหว่างกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนและเกิดรูพรุนปรากฏขึ้น ด้วยเหตุนี้ Pluronic F127 จึงสามารถเกิดรูพรุนภายในวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้และรักษาความเป็นรูพรุนในเนื้อของ RF gel ได้



รูปที่ 4.1 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (\square) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic F127 และ (\triangle) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่ใช้ Pluronic F127 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (\square) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ไม่เติม Pluronic F127 และ (\triangle) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ไม่เติม Pluronic F127 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ไม่ใช้ Pluronic F127 และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่ใช้ Pluronic F127 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

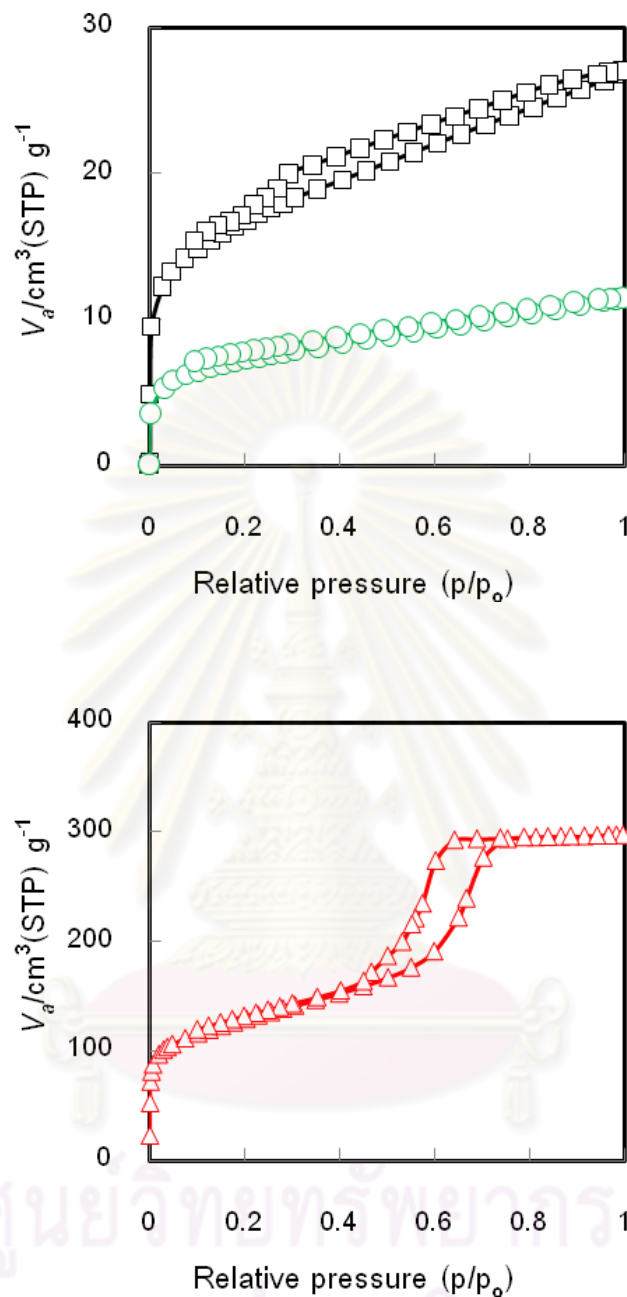
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	r_p (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
C-No_F127	5	1.70	0.006
C-F127	444	3.09	0.46

4.1.2 อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ (R/F ratio) ต่อลักษณะและสมบัติรูพรุน

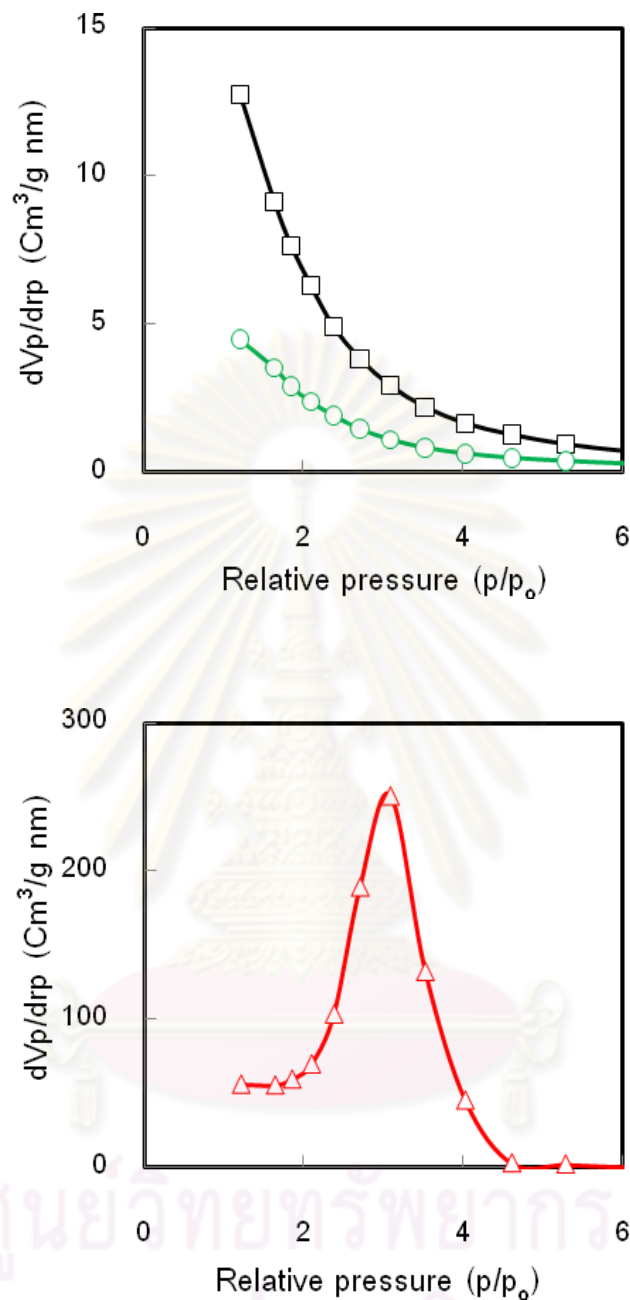
รูปที่ 4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1 และ 1:2 เป็นไอโซเทอร์มประเภทที่ 4 ปรากฏอุปนิสัยเทอร์ริสขนาดเล็กและไม่เด่นชัด ซึ่งบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบไมโคร-เมโซ และมีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 60 และ 25 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาตรของรูพรุนค่อนข้างต่ำและมีช่วงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่กว้าง (แสดงดังรูปที่ 4.4) แสดงถึงวัสดุคาร์บอนรูพรุนทั้งสองที่สังเคราะห์ได้นั้น มีการกระจายของขนาดรูพรุนที่ไม่สม่ำเสมอ เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายซับไนโตรเจนประเภทที่ 4 ปรากฏอุปนิสัยที่เด่นชัด ซึ่งบ่งบอกถึงวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นวัสดุคาร์บอนแบบเมโซ โดยมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงถึง 444 ตารางเมตรต่อกรัมและ 0.48 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม (แสดงดังตารางที่ 4.2) และลักษณะการกระจายตัวของขนาดรูพรุนแคบ (แสดงดังรูปที่ 4.4) ลักษณะดังกล่าวสามารถบ่งบอกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดรูพรุนภายในโครงสร้างที่สม่ำเสมอ จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จาก พื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ มาจากการ

กำจัด Pluronic F127 ในระหว่างกระบวนการเผา โดยที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1 อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิล (Hydroxymethyl) ที่จับกับ Pluronic F127 มีปริมาณที่น้อย ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:2 อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิลที่เกิดขึ้นจับตัวกับ Pluronic F127 ในปริมาณที่มากขึ้นไป แต่ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 เกิดการจับตัวกันระหว่างอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมทิลกับ Pluronic F127 ในอัตราส่วนที่เหมาะสม จากผลดังกล่าวทำให้เกิดโครงสร้างของ RF gel ที่โอบล้อม Pluronic F127 ที่แตกต่างกันไป รวมทั้งเกิดจากความแตกต่างของสภาวะการสังเคราะห์ที่ไม่เหมาะสม (แสดงดังตารางที่ 4.2) จึงส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างรูพรุนสูญเสียไปหรือถูกทำลาย อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 เป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุน เนื่องจากวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ ปรากฏความเป็นรูพรุนและสมบัติรูพรุนที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1 และ 1:2 โดยผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jin และ คณะ (2009) ที่ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ (Ordered Mesoporous Carbon materials: OMCs) ด้วยการใส่ Pluronic F127 เป็นแม่แบบ ซึ่งสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงเลือกอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 เป็นสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชัน พร้อมทั้งศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะและประเภทของโลหะทรานซิชันต่อลักษณะและสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (\square) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่เกิดที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1 (\triangle) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4 และ (\circ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:2 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน
 นิกเกิลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1 (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะ
 ทรานซิชันที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:1.4 และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจาก
 โลหะทรานซิชันที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างR/F เท่ากับ 1:2 หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่
 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน

ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติเฉพาะของรูปทรงของวัสดุคาร์บอนรูปทรงที่ปราศจากโลหะทรานซิชันสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์เท่ากับ 1:1 1:1.4 และ 1:2

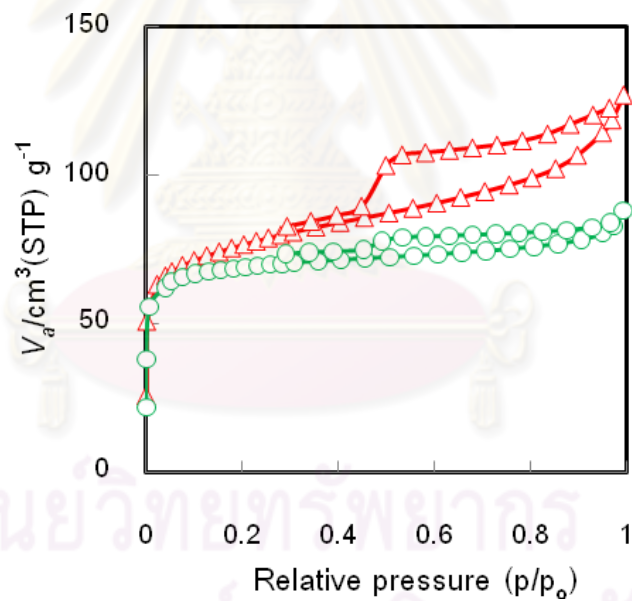
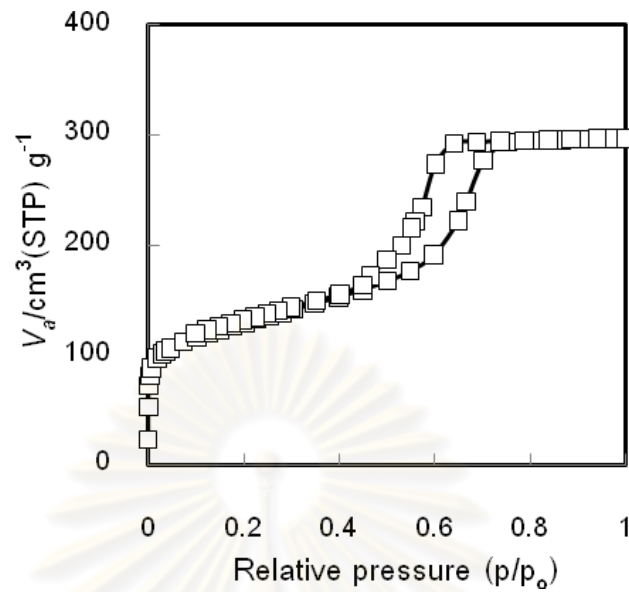
ตัวอย่าง	ความเป็นกรด-ด่าง เริ่มต้น (Initial pH)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	r_p (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูปทรง (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
1:1-C	8.62	60	1.21	0.042
1:1.4-C	7.30	444	3.09	0.46
1:2-C	5.47	25	1.21	0.017

4.1.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อลักษณะและสมบัติรูปทรง

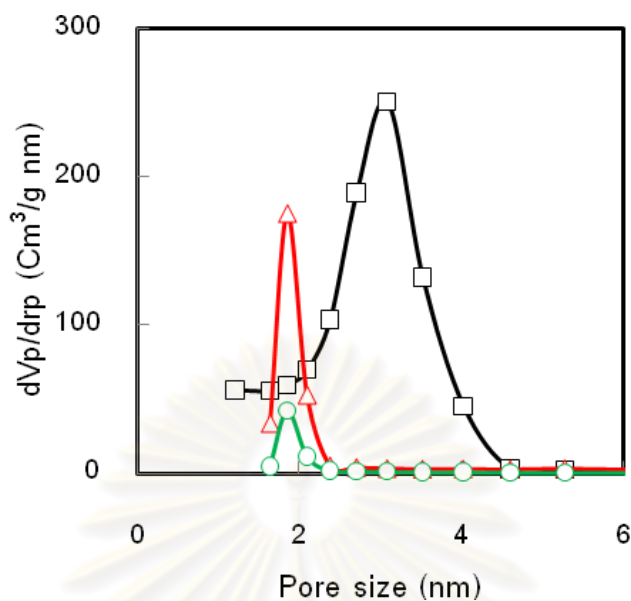
พิจารณารูปที่ 4.5 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน ของวัสดุคาร์บอนรูปทรงที่ปราศจากโลหะนิกเกิล พบว่าไอโซเทอร์มประเภทที่ 4 ไอโซเทอร์ม ที่ปรากฏรูปฮิสเทอรีซิสชัดเจน ซึ่งแสดงถึงการพัฒนารูปทรงเป็นรูปทรงแบบเมโซและบ่งบอกว่าวัสดุคาร์บอนรูปทรงที่สังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนรูปทรงแบบเมโซ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนรูปทรงที่รองรับโลหะนิกเกิลปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าไอโซเทอร์มยังคงปรากฏไอโซเทอร์มประเภทที่ 4 แต่รูปฮิสเทอรีซิสที่ปรากฏมีขนาดเล็กและปรากฏในช่วงค่าการดูดซับที่ต่ำลง ซึ่งผลดังกล่าวสามารถบอกได้ว่า สมบัติรูปทรง อย่างพื้นที่ผิวทั้งหมดของรูปทรง ขนาดของรูปทรงและปริมาตรของรูปทรงลดลง โดยอาจนำไปสู่การเกิดรูปทรงภายในโครงสร้างแบบไมโครถ้าเพิ่มปริมาณโลหะนิกเกิลมากกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวทั้งหมดของวัสดุคาร์บอนรูปทรงแบบเมโซที่ปราศจากนิกเกิล พื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 444 ตารางเมตรต่อกรัมและวัสดุคาร์บอนรูปทรงที่รองรับโลหะนิกเกิลปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักมีพื้นที่ผิวทั้งหมด 282 และ 266 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ (แสดงดังตารางที่ 4.3) นอกจากนี้ปริมาตรและขนาดของรูปทรงแสดงแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าพื้นที่ผิวทั้งหมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลที่ได้สอดคล้องกับผลของไอโซเทอร์มที่ได้เสนอก่อนหน้านี้ และแนวโน้มการลดลงของสมบัติรูปทรงเมื่อทำการเติมโลหะทรานซิชันสอดคล้องกับงานวิจัยของ Maldonado-Hodar และคณะ (2000) ที่ทำการศึกษาการเติมโลหะ โคโรเนียม

เหล็ก นิกเกิล และโคบอลในวัสดุคาร์บอน Aerogel พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน มีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอน Aerogel ที่ปราศจากโลหะ โดยการลดลงของพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุน สามารถอธิบายได้จากการที่เติมโลหะนิกเกิลลงไปทำให้โลหะนิกเกิลอยู่ภายในรูพรุนและทางเข้ารูพรุน ซึ่งส่งผลต่อพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนลดลงรวมทั้งปริมาตรของรูพรุนลดลงด้วย นอกจากนี้หมู่อะซิเตตของนิกเกิล อะซิเตตทำให้เกิดความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นของการสังเคราะห์แตกต่างกัน (ปริมาณของนิกเกิล อะซิเตตต่างกัน) ส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นแตกต่างกัน ดังนั้นทำให้เกิดโครงสร้างของ RF gel ที่โพลีเมอร์ Pluronic F127 ที่แตกต่างกันไป ด้วยเหตุนี้โครงสร้างของรูพรุนจึงถูกทำลายหรือเปลี่ยนไปจากเดิมเมื่อเติมโลหะนิกเกิล นอกจากนี้อาจจะเกิดจากค่าความเป็นกรด-ด่างของสภาวะการสังเคราะห์ที่ต่างกัน (แสดงดังตารางที่ 4.3) ทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นไมเซลล์ที่ต่างกัน วัสดุที่สังเคราะห์ได้จึงปรากฏลักษณะของรูพรุนที่แตกต่างกันด้วย อย่างไรก็ตามลักษณะการกระจายตัวของขนาดรูพรุนปรากฏช่วงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่แคบทั้งของวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่ปราศจากโลหะนิกเกิลและวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่รองรับโลหะนิกเกิล (แสดงดังรูปที่ 4.6) ซึ่งแสดงถึงรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ มีการกระจายขนาดของรูพรุนภายในโครงสร้างสม่ำเสมอ โดยวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุน ($r_p \times 2$) เท่ากับ 6.18 นาโนเมตรและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวเฉลี่ยของขนาดรูพรุน ($r_p \times 2$) เท่ากันคือ 3.7 นาโนเมตร (แสดงดังตารางที่ 4.3) นอกจากนี้การลดลงของขนาดของรูพรุนสอดคล้องกับผลไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนที่เสนอก่อนหน้านี้ที่ว่า การเติมโลหะนิกเกิลลงบนวัสดุคาร์บอนรูพรุนจะส่งผลให้ขนาดรูพรุนลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.5 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียสของ (\square) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันนิกเกิล (\triangle) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (\circ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4



รูปที่ 4.6 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันนิกเกิล (Δ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

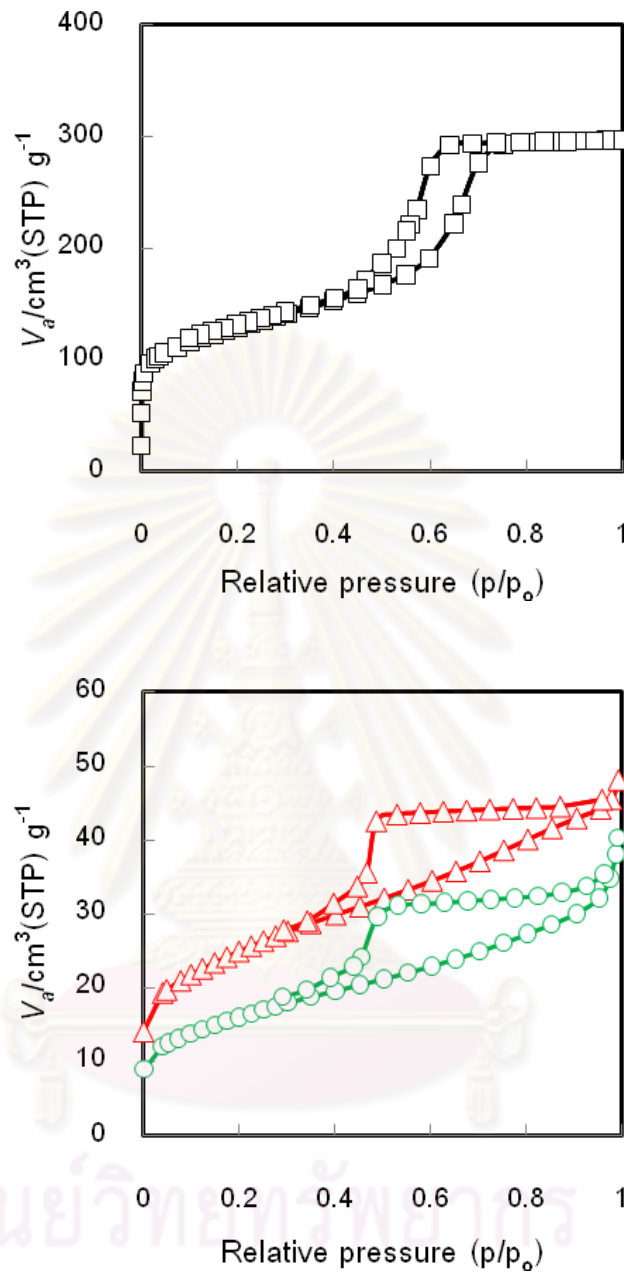
ตารางที่ 4.3 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะนิกเกิลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

ตัวอย่าง	ความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (Initial pH)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	r_p (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
1:1.4-C	11.27	444	3.09	0.46
1:1.4-C-Ni(5)	10.47	282	1.85	0.195
1:1.4-C-Ni(10)	9.84	266	1.85	0.136

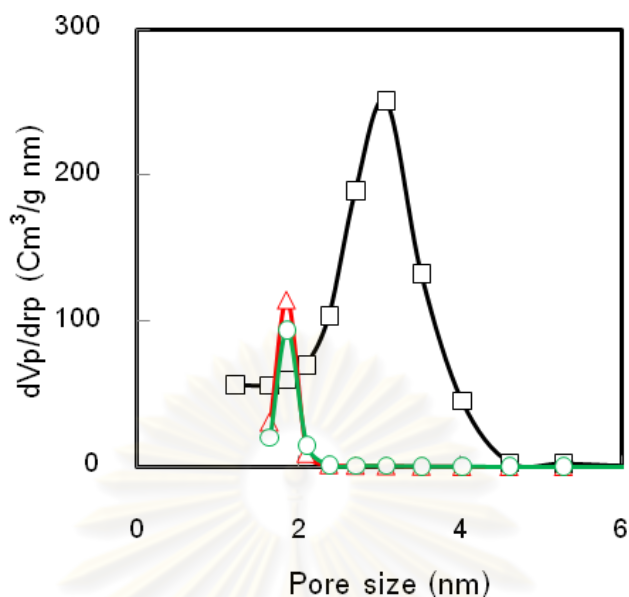
4.1.4 อิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อคุณลักษณะรูพรุน

รูปที่ 4.7 แสดงไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็ก พบว่าไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะเหล็ก แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนเป็นประเภทที่ 4 และปรากฏลูบิสเทอริซิสที่ชัดเจน ดังนั้นวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้จึงมีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซ ในขณะที่วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ แสดงไอโซเทอร์มประเภทที่ 4 และปรากฏแนวโน้มเช่นเดียวกับวัสดุคาร์บอนที่มีการเติมโลหะนิกเกิล กล่าวคือ พื้นที่ผิวทั้งหมด ขนาดรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนลดลง ซึ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะมีค่าพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 444 ตารางเมตรต่อกรัมและวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่รองรับโลหะเหล็ก มีพื้นที่ผิวทั้งหมดลดลงเหลือประมาณ 60 ตารางเมตรต่อกรัมที่ปริมาณโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (แสดงดังตารางที่ 4.4) แนวโน้มของพื้นที่ผิวทั้งหมด ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนลดลงเมื่อทำการเติมโลหะเหล็กในปริมาณที่สูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นได้เช่นเดียวกับการเติมโลหะนิกเกิล กล่าวคือการที่เติมโลหะเหล็กลงไป ทำให้โลหะเหล็กอยู่ภายในรูพรุนและทางเข้ารูพรุน ส่งผลต่อเนื่องให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง ปริมาตรรูพรุนลดลงพร้อมกับการที่โครงสร้างของรูพรุนถูกทำลายและเปลี่ยนไปเนื่องจากหมู่อะซิเตตส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นต่างกัน ส่งผลต่อเนื่องให้ลักษณะโครงสร้างรูพรุนและโมเชลล์ของ Pluronic F127 ที่เกิดขึ้นเปลี่ยนไป หรือถูกทำลาย โดยพบว่าการกระจายตัวของขนาดของรูพรุนมีช่วงการกระจายตัวที่แคบทั้งของวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่ปราศจากโลหะเหล็กและวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่รองรับโลหะเหล็ก แสดงลักษณะของการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่สม่ำเสมอ (แสดงดังรูปที่ 4.8)

ด้วยเหตุนี้ปริมาณโลหะทรานซิชันที่เติมลงไปมีผลกระทบต่อลักษณะและสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ โดยทำให้ลักษณะโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซ กลายเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครถ้าปริมาณโลหะมากเกินกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนักพร้อมทั้งสมบัติรูพรุนลดลงอีกด้วย



รูปที่ 4.7 ไอโซเทอรัมในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4



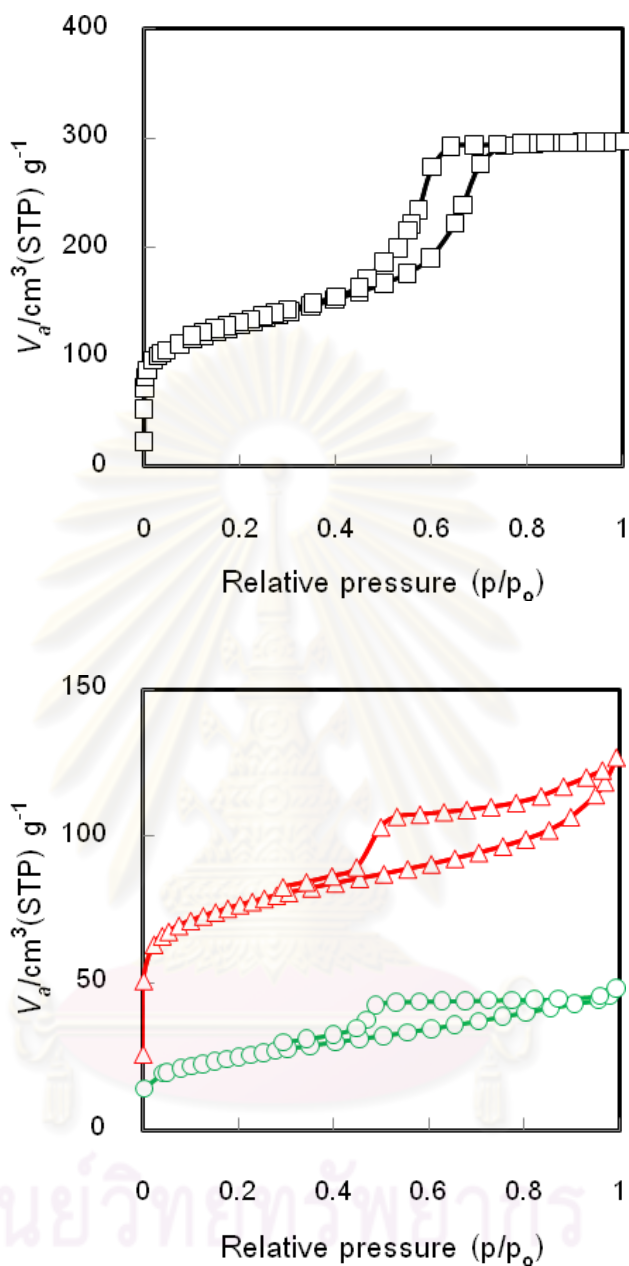
รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันเหล็ก (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลของ R/F เท่ากับ 1:1.4

ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะเหล็กที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

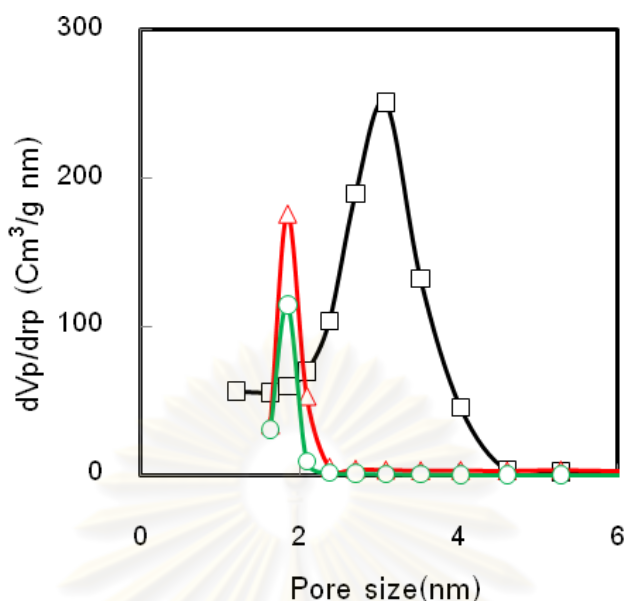
ตัวอย่าง	ความเป็นกรด-ด่างเริ่มต้น (Initial pH)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	r_p (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
1:1.4-C	11.27	444	3.09	0.46
1:1.4-C-Fe(5)	10.23	90	1.85	0.06
1:1.4-C-Fe(10)	9.47	60	1.85	0.03

4.1.5 อิทธิพลของประเภทของโลหะทรานซิชันต่อคุณลักษณะรูพรุน

เมื่อทำการเปรียบเทียบวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลกับรองรับโลหะเหล็ก ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่า ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจนเป็นประเภทที่ 4 ที่ปรากฏกฎปิสเทอริชิสในช่วงค่าการดูดซับที่ต่ำ (แสดงดังรูปที่ 4.9) นั้นแสดงว่าบ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซและมีพื้นที่ผิวทั้งหมด ขนาดรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนค่อนข้างต่ำ กล่าวคือวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะมีค่าพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 444 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลมีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 282 ตารางเมตรต่อกรัมและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะเหล็กมีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 90 ตารางเมตรต่อกรัม (แสดงดังตารางที่ 4.5) โดยวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะเหล็กให้สมบัติรูพรุนที่น้อยกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลแนวโน้มของพื้นที่ผิวทั้งหมดที่ลดลงเมื่อทำการเติมโลหะลงไป ซึ่งสามารถอธิบายได้จาก ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ไอออนโลหะสามารถเกิดการตกตะกอนอยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์และฟอรัมอลดีไฮด์ยังทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่สารได้ดี (ว่องไวมาก) จึงทำให้ไอออนโลหะสามารถตกตะกอนอยู่ในรูปของอนุภาคโลหะและการที่โลหะนิกเกิลมีความสามารถละลายได้ดีกว่าโลหะเหล็ก จึงทำให้โลหะเหล็กส่วนหนึ่งที่ไม่ได้ไปเกิดการจับตัวกับ RF gel เมื่อละลายเป็นไอออนจึงสามารถเกิดการตกตะกอนได้ และรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Job และคณะ (2004)) ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างรูพรุนถูกทำลาย นอกจากนี้ธรรมชาติของตัวโลหะทรานซิชัน ยังเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่มีผลต่อลักษณะและสมบัติรูพรุนที่เกิดขึ้นแต่ยากที่จะอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นเนื่องจากมีความซับซ้อนสูง อย่างไรก็ตามจากรูปที่ 4.10 บ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลและโลหะเหล็กที่สังเคราะห์ได้ แสดงลักษณะการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในโครงสร้างที่สม่ำเสมอ



รูปที่ 4.9 ไอโซเทอร์มในการดูดซับ-คายซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption-desorption isotherm) ที่ -196 องศาเซลเซียส ของ (\square) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน (\triangle) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (\circ) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4



รูปที่ 4.10 การกระจายตัวของขนาดรูพรุน ของ (□) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน (△) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (○) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

ตารางที่ 4.5 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ปราศจากโลหะและวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะนิกเกิลและเหล็กที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

ตัวอย่าง	ความเป็นกรด-ด่าง เริ่มต้น (Initial pH)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตรต่อกรัม)	r_p (นาโนเมตร)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม)
1:1.4-C	11.27	444	3.09	0.46
1:1.4-C-Ni(5)	10.47	282	1.85	.195
1:1.4-C-Fe(5)	10.23	90	1.85	0.06

4.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณและประเภทของโลหะทรานซิชันต่อรูปแบบโครงสร้าง

จากการศึกษาลักษณะและสมบัติของรูพรุนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากคาร์บอน และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีการรองรับโลหะทรานซิชัน บ่งบอกถึงการเกิดลักษณะและสมบัติของรูพรุนที่แตกต่างกันเมื่อปริมาณของโลหะที่เติมลงไปแตกต่างกัน ดังนั้นจึงสามารถบ่งบอกได้ว่ารูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เกิดขึ้นน่าจะแตกต่างกันด้วย ซึ่งในส่วนนี้จะศึกษารูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่รองรับโลหะทรานซิชัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้มีดังนี้

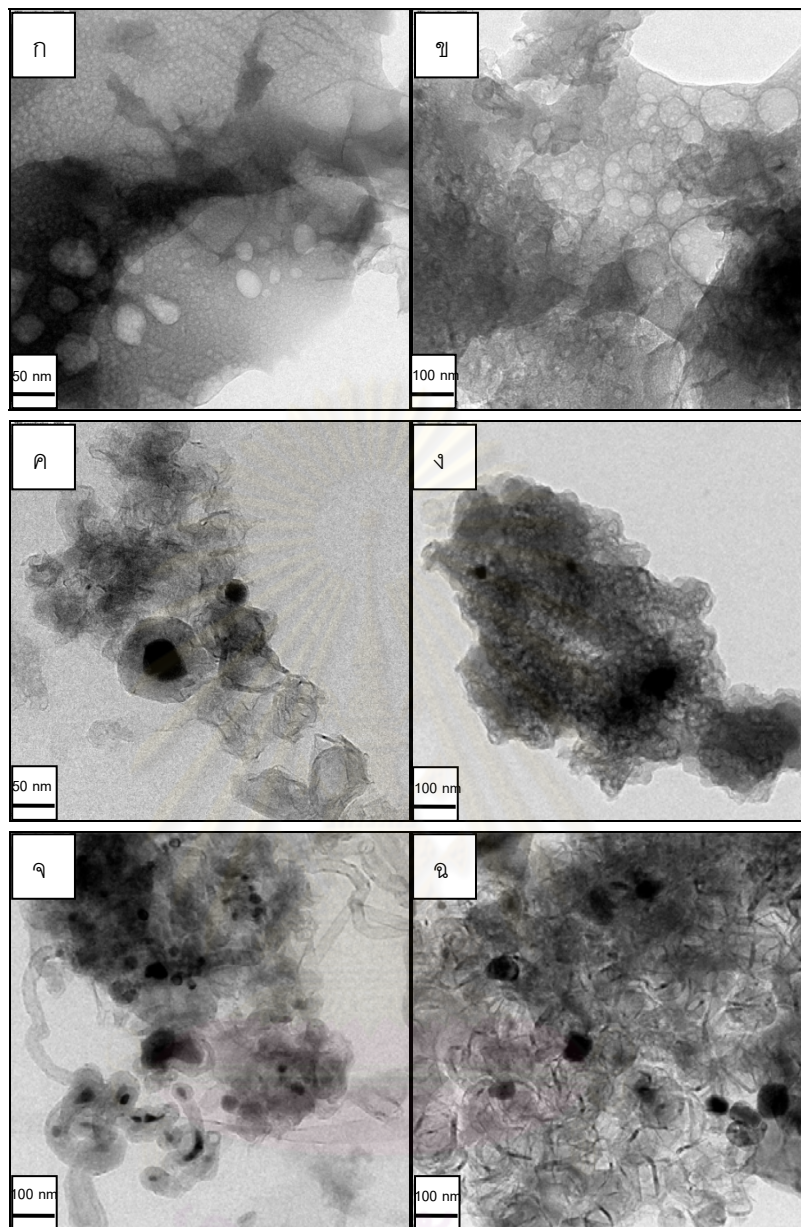
4.2.1 อิทธิพลของปริมาณของโลหะนิกเกิลต่อรูปแบบโครงสร้าง

พิจารณาภาพที่ 4.11 แสดงภาพ TEM ที่บ่งบอกรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปราศจากโลหะนิกเกิลและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.11ค-ง) พบว่าลักษณะรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนเป็นแบบแคปซูล (Capsule) และแบบหนอน (Worm-like) โดยจะสังเกตเห็นสารประกอบของโลหะนิกเกิล ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล (Nickel metal) หรือนิกเกิลออกไซด์ (NiO :Nickel oxide) กระจายตัวทั้งบนพื้นผิวและภายในโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนแบบแคปซูล ลักษณะการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอและมีเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.711จ-ฉ) พบว่าลักษณะรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนเป็นแบบแผ่น (Sheet) และแบบท่อ (Tube) โดยปรากฏสารประกอบโลหะนิกเกิลกระจายตัวทั้งบนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอนโครงสร้างแบบแผ่นและอยู่ภายในท่อคาร์บอน พร้อมทั้งมีการกระจายตัวของสารประกอบโลหะนิกเกิลดีและสม่ำเสมอว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามการเกิดโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotube: CNT) สามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากโลหะนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโน ซึ่งโดยปกติการเกิดโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องอยู่ในรูปโลหะนิกเกิล จากข้อมูลดังกล่าวสามารถคาดการณ์ได้ว่า วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สารประกอบของโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปของนิกเกิลออกไซด์ จึงไม่เห็นโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนเกิดขึ้น และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก สารประกอบของโลหะนิกเกิล

บางส่วนอยู่ในรูปของโลหะ จึงสามารถทำให้เห็นท่อคาร์บอนนาโนเกิดขึ้น (Dupuis และคณะ (2005)) นอกจากนี้ยังไม่พบงานวิจัยหรือข้อมูลที่ยืนยันว่าสามารถเตรียมวัสดุท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิคโซล-เจล ทำให้การที่สามารถสังเคราะห์วัสดุท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิคโซล-เจลที่ค้นพบนี้น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง อีกทั้งผลของรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่ได้ยังสอดคล้องกับผลของไอโซเทอร์มที่กล่าวมาข้างต้น โดยบอกว่าปริมาณของโลหะที่เติมลงไปแตกต่างกันส่งผลให้เกิดรูปแบบโครงสร้างที่แตกต่างกัน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

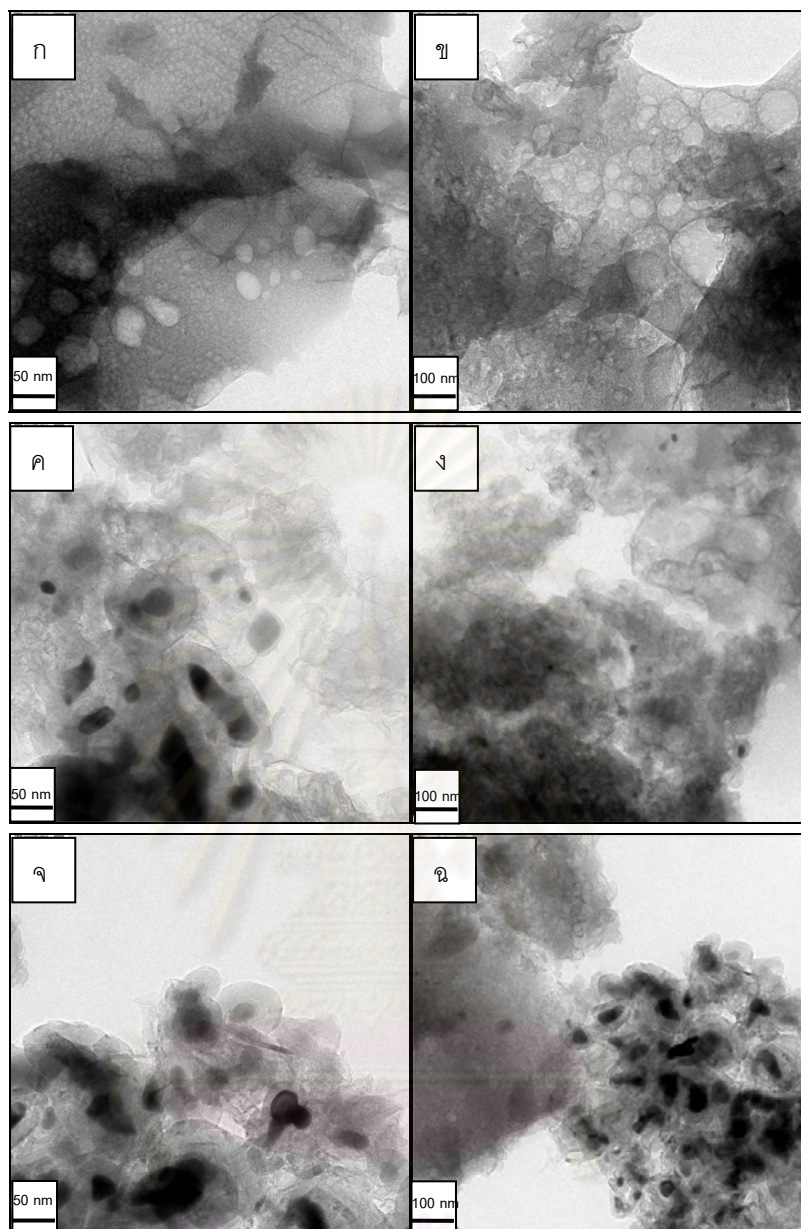


รูปที่ 4.11 ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูฟูลีนที่ปราศจากโลหะทรานซิชันนิกเกิล (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูฟูลีนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุคาร์บอนรูฟูลีนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.2.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อรูปแบบโครงสร้าง

ในส่วนของภาพ TEM ที่บ่งบอกถึงรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.12 ค-ง) และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (ดังรูปที่ 4.12 จ-ฉ) พบว่าลักษณะโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนทั้งสองมีรูปแบบโครงสร้างเป็นแบบแคปซูลภายในบรรจุด้วยโลหะเหล็กเป็นส่วนใหญ่และแบบหนอนซึ่งโลหะเหล็กกระจายตัวทั้งบนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอนรูพรุน ซึ่งรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้คล้ายคลึงกับรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แต่วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กมีปรากฏโครงสร้างแบบแคปซูลมากกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล ในขณะที่ปริมาณของโลหะเหล็กมากขึ้นจะปรากฏรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบแคปซูลมากขึ้นตาม และการที่เหล็กไม่เกิดโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโน น่าจะมีสาเหตุมาจาก สารประกอบของเหล็กอยู่ในรูปเหล็กออกไซด์ (Iron Oxide: Fe_2O_3) เนื่องจากเหล็กถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) ได้ง่ายกว่าโลหะนิกเกิล จึงไม่สามารถเกิดโครงสร้างดังกล่าวได้ นอกจากนี้ผลที่ได้ยังสอดคล้องกับผลของไอโซเทอร์มที่กล่าวมาข้างต้น ด้วยเหตุนี้สามารถบอกได้ว่าการเติมโลหะในปริมาณที่ต่างกัน ทำให้เกิดโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้ต่างกัน

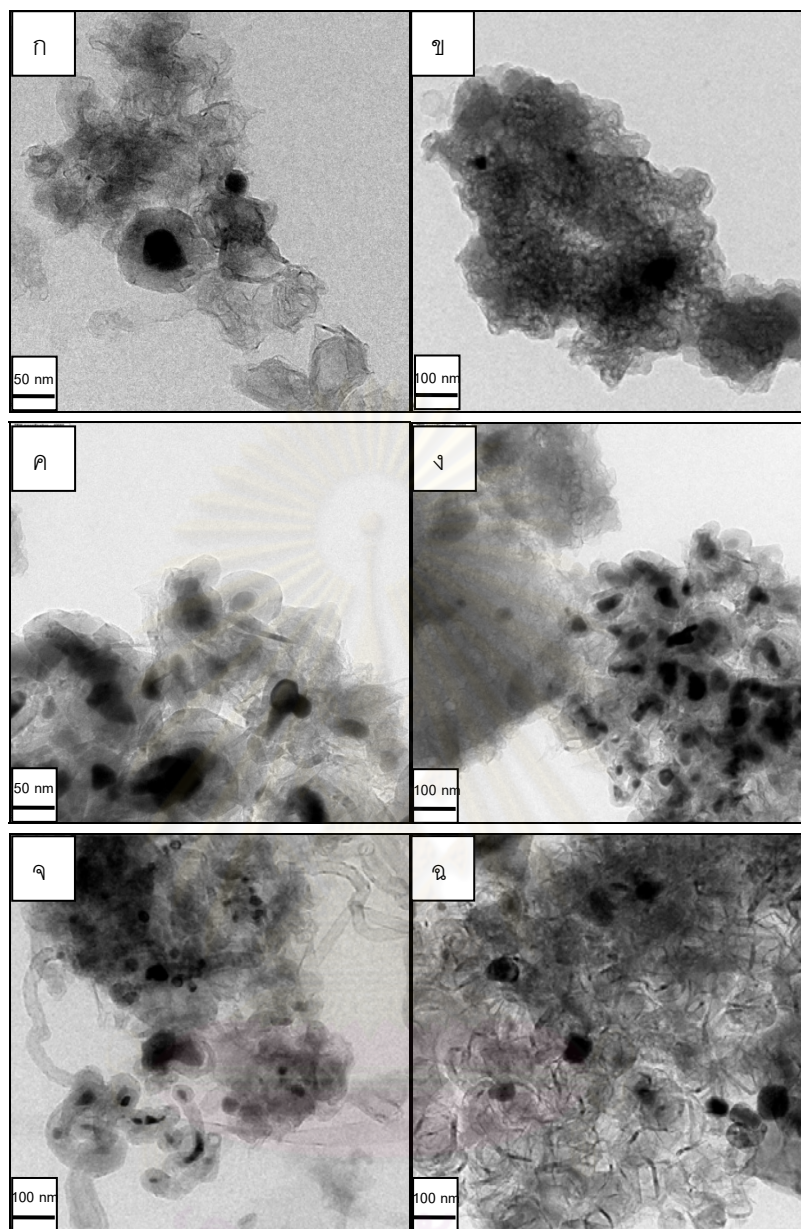
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่ปราศจากโลหะทรานซิชัน (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.2.3 อิทธิพลของประเภทของโลหะทรานซิชันต่อรูปแบบโครงสร้าง

เมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.13 ก-ข) พบว่าลักษณะรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนเป็นแบบแคปซูลและแบบหนอน โดยโลหะนิกเกิลกระจายตัวทั้งบนพื้นผิวและภายในโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนแบบแคปซูลและมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอพร้อมทั้งเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของโลหะนิกเกิล ซึ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.13 ค-ง) มีรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนเป็นแบบแบบแคปซูลและหนอน แต่ลักษณะโครงสร้างแบบหนอนของโลหะเหล็กแสดงการสูญเสียของโครงสร้างรูพรุน และถ้าพิจารณาที่วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.13 จ-ฉ) มีรูปแบบโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนเป็นแบบแผ่นและท่อคาร์บอนนาโน ทั้งนี้เนื่องจาก โครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนจะเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะ นอกจากนี้เหล็กยังถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่านิกเกิล ด้วยเหตุนี้เหล็กจึงสามารถอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ได้ง่ายกว่านิกเกิล ส่งผลให้ไม่ปรากฏโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนเมื่อทำการเติมเหล็กลงไป อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้สอดคล้องกับผลของไอโซเทอร์มที่บอกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กแสดงสมบัติรูพรุนที่ไม่ดีเท่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล เมื่อพิจารณาโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ปรากฏ พบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กแสดงปริมาณของโครงสร้างแบบแคปซูลมากกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล ด้วยเหตุนี้การเกิดโครงสร้างแบบแคปซูลในปริมาณที่มากกว่า ส่งผลพื้นที่ผิวทั้งหมดของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กน้อยกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล



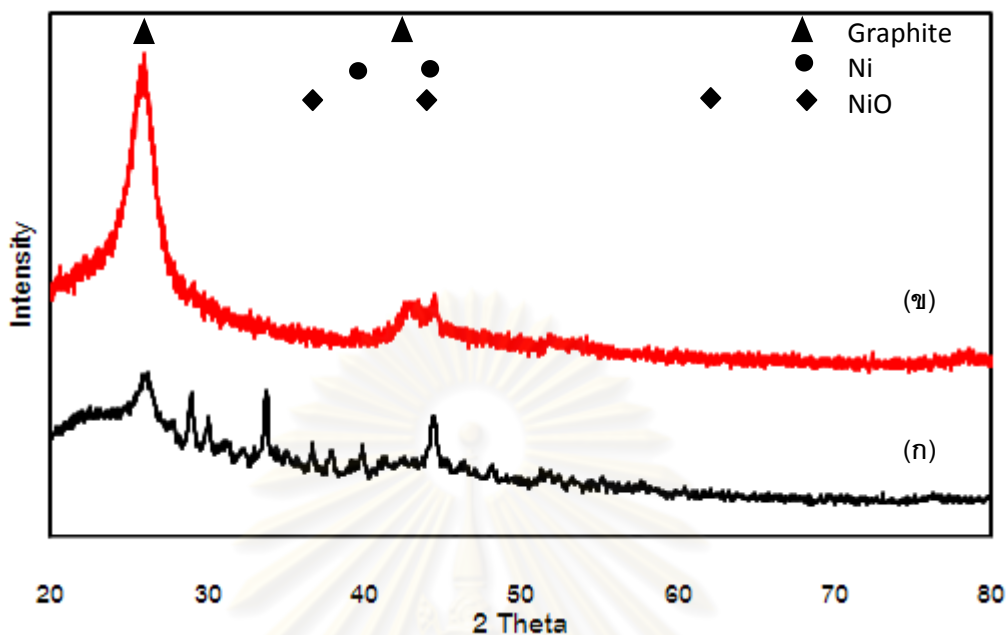
รูปที่ 4.13 ภาพ TEM ของ (ก, ข) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก (ค, ง) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (จ, ฉ) วัสดุคาร์บอนรูปท่อนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักหลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณและประเภทของโลหะทรานซิชันต่อโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของวัสดุคาร์บอนรูพรุนของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับคาร์บอน พบว่า

4.3.1 อิทธิพลของปริมาณโลหะนิกเกิลต่อโครงสร้างผลึก

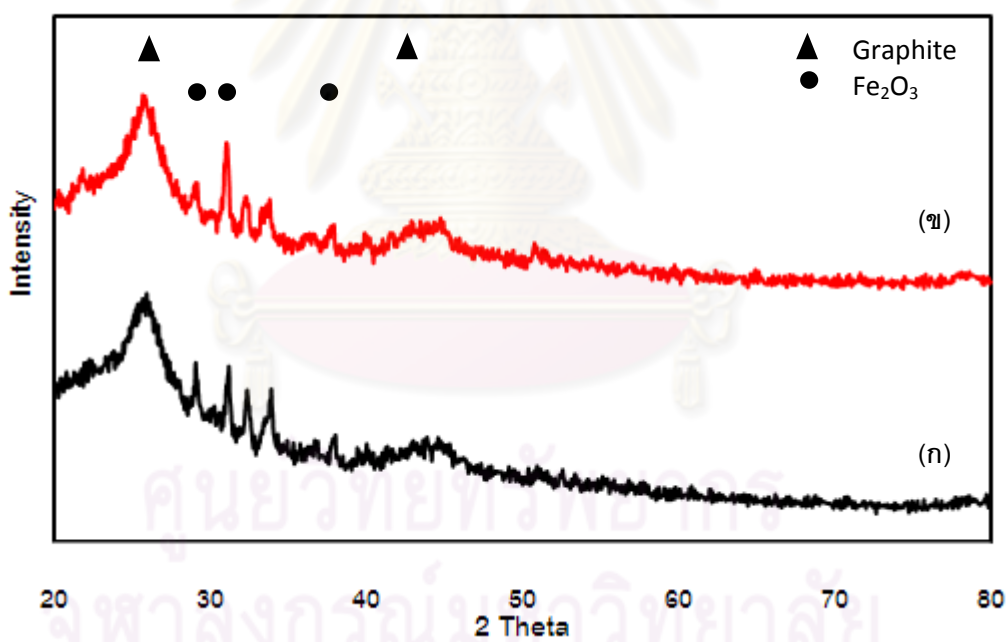
รูปแบบ XRD ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (แสดงดังรูปที่ 4.14) ปฏิกิริยาของพีคเดี่ยวเบนซึ่งเกิดจากมุม 2θ ที่ตำแหน่ง 26 และ 43 ตามลำดับ ซึ่งค่าดัชนีการหักเหของแสงสามารถบอกได้ว่าเกิดการหักเหที่ระนาบ [002] และ [100] ซึ่งบ่งบอกถึงวัสดุคาร์บอนเป็นแกรไฟท์ พร้อมทั้งปรากฏพีคเดี่ยวเบน ที่ตำแหน่ง 38 43.3 และ 62.5 จากตำแหน่งดังกล่าวเป็นระนาบของนิกเกิลออกไซด์ เนื่องจากเมื่อผ่านการเผาไหม้สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxygen) ที่อยู่ในรูปของไอน้ำและนิกเกิลจะดูดกลืนไฮโดรเจน (Hydrogen) เกิดเป็นนิกเกิลออกไซด์ ในทำนองเดียวกันวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิล ที่ตำแหน่งพีค 41 และ 44.5 บ่งบอกว่าเกิดการหักเหที่ระนาบ [010] และ ระนาบ [011] ตามลำดับและเป็นระนาบของนิกเกิล เนื่องจากเมื่อผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิสูงโลหะนิกเกิลสามารถอยู่ในรูปของอนุภาคโลหะนิกเกิล เมื่อทำการพิจารณารูปแบบ XRD อีกครั้ง จะเห็นว่านิกเกิลของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ (นิกเกิลออกไซด์) ส่วนของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปของอนุภาคนิกเกิล จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของภาพ TEM ที่เสนอก่อนหน้านี้ เนื่องจากการเกิดโครงสร้างแบบท่อนั้นนิกเกิลจะต้องอยู่ในรูปของโลหะนิกเกิล จึงจะสามารถทำให้เกิดการฟอร์มตัวของโครงสร้างคาร์บอนแบบท่อได้



รูปที่ 4.14 รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.3.2 อิทธิพลของปริมาณโลหะเหล็กต่อโครงสร้างผลึก

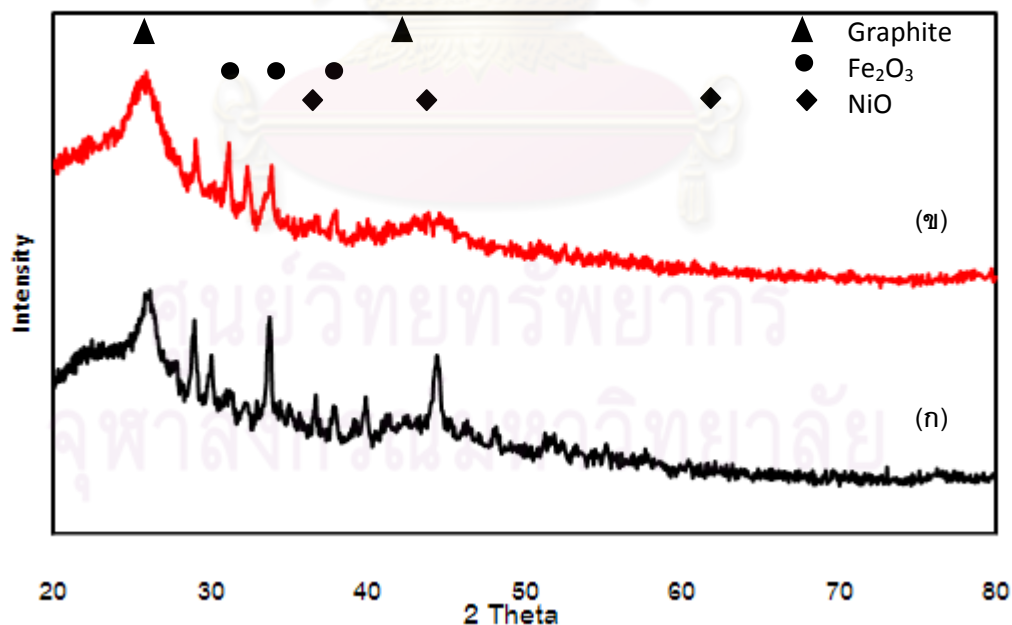
รูปแบบ XRD ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะเหล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนักแสดงดังรูปที่ 4.15 ปรากฏพีคเดี่ยวเบนที่ตำแหน่ง 26 ซึ่งบ่งชี้ว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐานและปรากฏที่ตำแหน่ง 31.2 33.8 และ 36.5 ซึ่งค่าดัชนีการหักเหของแสงสามารถบอกได้ว่าเกิดการหักเหที่ระนาบ [113] [116] และระนาบ [204] ตามลำดับ โดยระนาบทั้งสามเป็นระนาบของผลึกเหล็กออกไซด์ เนื่องจากเหล็กเมื่อได้รับความร้อนสามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เกิดเป็นสารประกอบในรูปของเหล็กออกไซด์ และผลที่ได้ก็สอดคล้องกับผลของภาพ TEM ที่เสนอก่อนหน้านี้ เนื่องจากเหล็กที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ จึงไม่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้โครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนได้



รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.3.3 อิทธิพลของประเภทของโลหะทรานซิชันต่อโครงสร้างผลึก

พิจารณาถึงรูปแบบ XRD ของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.16ก ปรากฏของพีคเดี่ยวเบน ซึ่งเกิดจากมุม 2θ ที่ตำแหน่ง 26 และ 43 พีคที่สอง ตำแหน่งนี้บ่งบอกถึงวัสดุคาร์บอนเป็นโครงสร้างผลึกของแกรไฟท์ นอกจากนี้ที่ตำแหน่ง 38 43.3 และ 62.5 จากตำแหน่งดังกล่าวเป็นระนาบของนิกเกิลออกไซด์ สำหรับวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนักแสดงดังรูปที่ 4.16ข ปรากฏของพีคเดี่ยวเบนจากมุม 2θ ที่ตำแหน่ง 26 ซึ่งแสดงถึงวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน ในขณะที่พบพีคเดี่ยวเบนที่มุม 2θ ที่ตำแหน่ง 31.2 33.8 และ 36.5 จากดัชนีการหักเหของแสงบ่งบอกถึงระนาบ [113] [116] และ ระนาบ [204] ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดเหล็กออกไซด์ จากที่กล่าวมาข้างต้น บ่งบอกได้ว่าโลหะทรานซิชันเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงสามารถเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์

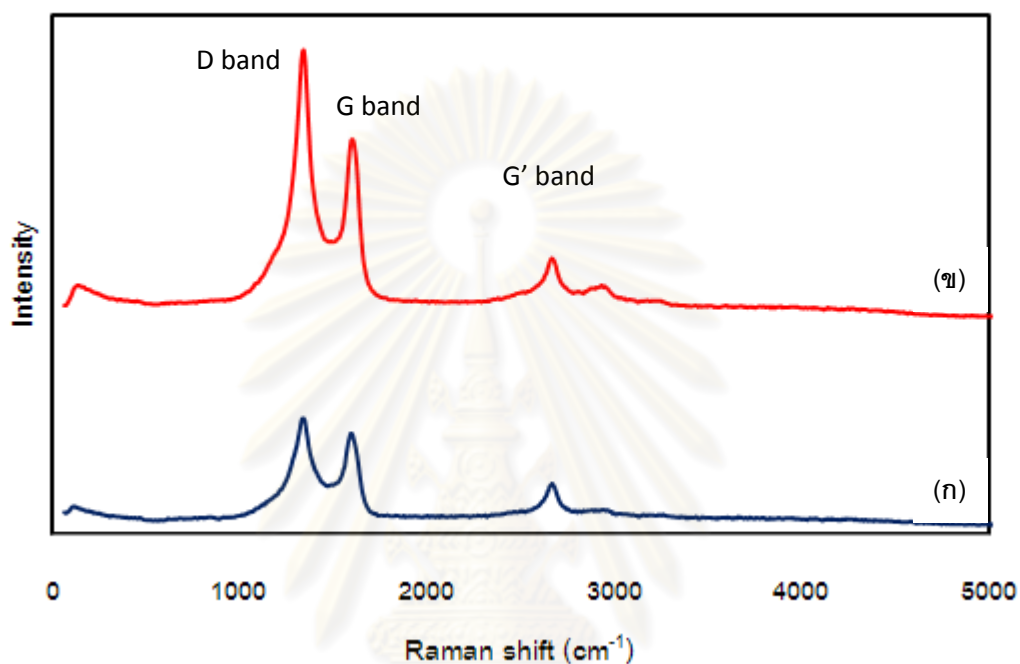


รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของ (ก) วัสดุ รูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

4.4 อิทธิพลของปริมาณโลหะทรานซิชันต่อประเภทของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้

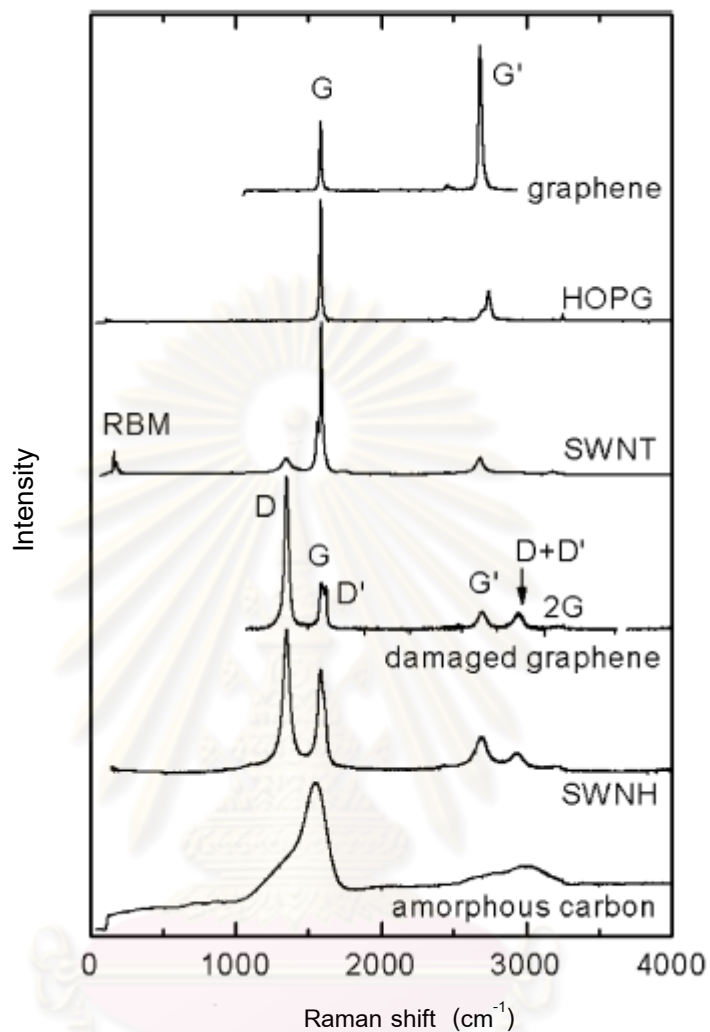
สเปกตรารามานของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักแสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งสามารถแบ่งพีค (Peak of Raman spectra) เป็นสองกลุ่ม กลุ่มที่หนึ่งเป็นพีคปรากฏในช่วงความถี่ต่ำ (low frequency region) โดยแถบความถี่ที่ปรากฏช่วงนี้จะเป็นแถบความถี่ของโลหะนิกเกิล กลุ่มที่สองเป็นพีคปรากฏในช่วงความถี่สูง (High frequency region) โดยพีคแรกปรากฏที่ความถี่ประมาณ 1,350 เรียกแถบความถี่นี้ว่า “แถบความถี่ D (D band)” ซึ่งบ่งบอกถึงการสูญเสียลักษณะโครงสร้างหกเหลี่ยมของวัสดุคาร์บอน (Hexagonal symmetry of carbon structure) พีคสองปรากฏที่ความถี่ประมาณ 1,580 เรียกแถบความถี่นี้ว่า “แถบความถี่ G (G band)” ซึ่งแถบความถี่ G มีความสำคัญเป็นอย่างมากทั้งนี้เนื่องจากเป็นแถบความถี่ที่บ่งบอกถึงลักษณะของวัสดุคาร์บอนทั้งหมดที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ sp^2 ออร์บิทัล (sp^2 carbon system) และแถบความถี่ประมาณ 2,500 ถึง 2,800 เรียกว่า “แถบความถี่ G' (G' band)” แถบความถี่ G' เป็นแถบที่บ่งบอกถึงการเกิดวัสดุคาร์บอนประเภท กราฟีน (Graphene materials) กล่าวคือเป็นแถบที่แสดงถึงลักษณะการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ sp^2 ออร์บิทัลของแกรไฟท์ (Graphite materials) ด้วยเหตุนี้วัสดุคาร์บอนที่ปรากฏแถบความถี่ D และ แถบความถี่ G บ่งบอกว่าวัสดุคาร์บอนคือท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotube: CNT) และวัสดุคาร์บอนที่ปรากฏแถบความถี่ G และ แถบความถี่ G' บ่งบอกว่าวัสดุคาร์บอนคือ กราฟีน (Graphene materials) จากรูปที่ 4.17k วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักปรากฏแถบความถี่ที่ตำแหน่งแถบความถี่ G และ แถบความถี่ G' นั้นแสดงว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นวัสดุกราฟีน (Graphene materials) และวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ปรากฏแถบความถี่ที่ตำแหน่ง แถบความถี่ D แถบความถี่ G และ แถบความถี่ G' นั้นแสดงว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นวัสดุกราฟีน และ ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotube: CNT) ซึ่งผลของรามานที่ได้สอดคล้องกับผลของภาพ TEM และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dresselhaus และคณะ (2010) (แสดงดังรูปที่ 4.18) ซึ่งได้

ทำการศึกษาการจำแนกประเภทของวัสดุคาร์บอนด้วยรามานสเปกโทรสโคปี อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์



รูปที่ 4.17 สเปกตรารามานของ (ก) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (ข) วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก หลังจากทำการเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.18 แถบความถี่รามานสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนระบบแบบ sp² ของรีบีพัล (Dresselhaus และคณะ (2010))

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนรองรับโลหะทรานซิชันโดยการเติมเกลือโลหะลงในรีโซซินอล/ฟอร์มอลดีไฮด์ เจลโดยตรงผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยศึกษาสภาวะที่มีผลต่อคุณลักษณะเฉพาะของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชัน พบว่าปริมาณของโลหะทรานซิชันที่เติมส่งผลต่อสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ โดยมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของโลหะที่เติมเพิ่มสูงขึ้นพร้อมทั้งยังส่งผลต่อเนื้อต่อรูปแบบโครงสร้างรูพรุนถึงทำลายและเปลี่ยนไป เนื่องจากหมู่อะซิเตตทำให้ความเป็นกรด-ด่างที่สภาวะเริ่มต้นของกระบวนการสังเคราะห์ต่างกันส่งผลอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่นเปลี่ยนไป อย่างไรก็ตามวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลและโลหะเหล็ก พบว่ามีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนภายในโครงสร้างอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลยังให้สมบัติของรูพรุนที่ดีกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะเหล็ก โดยวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะนิกเกิลที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แสดงสมบัติรูพรุนที่ดีที่สุด คือ มีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 280 ตารางเมตรต่อกรัม แต่พบว่าปริมาณโลหะนิกเกิลและเหล็กมีปริมาณน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาณเริ่มต้นที่เติมนอกจากนี้วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชันมีโครงสร้างแบบหนอน แบบแผ่นแคปซูล และแบบท่อ ซึ่งแบบแคปซูลและแบบท่อจะมีอนุภาคของโลหะนิกเกิลอยู่ภายในโครงสร้าง โดยลักษณะโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนรูพรุนขึ้นอยู่กับปริมาณของโลหะทรานซิชันที่เติมและประเภทของโลหะด้วย นอกจากนี้วิธีการนี้ยังสามารถสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่เป็นแผ่นกราฟีนและท่อคาร์บอนนาโนอีกด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5.2 ข้อเสนอแนะ

เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชันให้ได้ดีเทียบเท่าเทคนิคการเคลือบฝังควรมีการศึกษาและพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ดังนี้

1. ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์หลักจากขั้นตอนการเติมโลหะทรานซิชันและตัวเร่งปฏิกิริยา ควรวัดค่าความเป็นกรด-ด่างและปรับให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม คือ อยู่ในช่วง 6.0 ถึง 7.0

2. ควรเติมสารที่มีโครงสร้างซับซ้อน เช่น Hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) หรือ Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการละลายของเกลือโลหะทรานซิชันและป้องกันการตกตะกอนของไอออนโลหะ

3. ควรสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชันร้อยละ 5 โดยน้ำหนักที่อัตราโดยส่วนโมลระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ เท่ากับ 1:1 และ 1:2 เพิ่มเติมเพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราโดยส่วนโมลระหว่างรีโซซินอลต่อฟอร์มอลดีไฮด์ต่อลักษณะของวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่รองรับโลหะทรานซิชันที่สังเคราะห์ได้

รายการอ้างอิง

- Al-Muhtaseb, S. and J. Ritter. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Advanced Materials. 15, 2 (2003): 101-114.
- Babic, B., Kaluderovic, B., Vracar, Lj. and Krstajic, N. Characterization of carbon cryogel synthesized by sol-gel polycondensation and freeze-drying. Carbon. 42, 12 (2004): 2617-2624.
- Brinker, C.J.. Evaporation-induced self-assembly: Functional nanostructures made easy. Mrs Bulletin. 29, 9 (2004): 631-640.
- Dresselhaus, M.S. and others. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. Nano Letters. 10, 3 (2010): 751-758.
- Gierszal, K.P. and others. Adsorption and Structural Properties of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized by Using Various Carbon Precursors and Ordered Siliceous P6mm and Ia3d Mesostructures as Templates. The Journal of Physical Chemistry B. 109, 49 (2005): 23263-23268.
- Huwe, H. and M. Froba, Iron (III) oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous carbon CMK-1: intra-pore synthesis and characterization. Microporous and Mesoporous Materials. 60, 1-3 (2003): 151-158.
- Jin, J. and others. Pore structure and pore size controls of ordered mesoporous carbons prepared from resorcinol/formaldehyde/triblock polymers. Microporous and Mesoporous Materials. 118, 1-3 (2009): 218-223.
- Job, N. and others. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution. Carbon. 42, 15 (2004): 3217-3227.
- Job, N. and others. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation. Journal of Non-Crystalline Solids. 353, 24-25 (2007): 2333-2345.

- Jurewicz, K. and others. Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 65, 2-3 (2004): 287-293.
- Kabanov, A.V. and others. Pluronic block copolymers: novel functional molecules for gene therapy. Advanced Drug Delivery Reviews. 54, 2 (2002): 223-233.
- Li, H.-Q. and others. Electrochemical properties of an ordered mesoporous carbon prepared by direct tri-constituent co-assembly. Carbon. 45, 13 (2007): 2628-2635.
- Li, J. and others. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels synthesized at ambient temperatures as supercapacitors. Journal of Non-Crystalline Solids. 354, 1 (2008): 19-24.
- Lin, Y.-P. and others. Using phenol-formaldehyde resin as carbon source to synthesize mesoporous carbons of different pore structures. Materials Chemistry and Physics. 90, 2-3 (2005): 339-343.
- Long, D. and others. Effect of template and precursor chemistry on pore architectures of triblock copolymer-templated mesoporous carbons. Microporous and Mesoporous Materials. 121, 1-3 (2009): 58-66.
- Maldonado-Hodar, F.J., C. Moreno-Castilla, and A.F. Prez-Cadenas, Surface morphology, metal dispersion, and pore texture of transition metal-doped monolithic carbon aerogels and steam-activated derivatives. Microporous and Mesoporous Materials. 69, 1-2 (2004): 119-125.
- Maldonado-Hodar, F.J. and others. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. Langmuir. 16, 9 (2000): 4367-4373.
- Meng, Y. and others. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-Organic Self-Assembly. Chemistry of Materials. 18, 18 (2006): 4447-4464.
- Moreno-Castilla, C. and F.J. Maldonado-Hodar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. Carbon. 43, 3 (2005): 455-465.

- Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hodar, F.J. and Perez-Cadenas, A.F.. Physicochemical Surface Properties of Fe, Co, Ni, and Cu-Doped Monolithic Organic Aerogels. Langmuir. 19, 14 (2003): 5650-5655.
- Mukai, S.R. and others. Preparation of mesoporous carbon gels from an inexpensive combination of phenol and formaldehyde. Carbon. 43, 12 (2005): 2628-2630.
- Soler-Illia, G.J.d.A.A. and others. Block copolymer-templated mesoporous oxides. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 8, 1 (2003): 109-126.
- Tanaka, S. and others. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite. Chemical Communications. 16 (2005): 2125-2127.
- Tang, Z. and others. Effect of surfactant on the pore structure of mesoporous carbon. Microporous and Mesoporous Materials. 111, 1-3 (2008): 48-54.
- Vengatesan, S. and others. High dispersion platinum catalyst using mesoporous carbon support for fuel cells. Electrochimica Acta. 54, 2 (2008): 856-861.
- Wei, W. and others. Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol-formaldehyde resin. Journal of Membrane Science. 303, 1-2 (2007): 80-85.
- Yamamoto, T. and others. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. 288, 1-3 (2001): 46-55.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การหาค่าปริมาณโลหะทรานซิชันที่เติมคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก โดยเทียบน้ำหนักโลหะต่อ น้ำหนักคาร์บอนทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละสถานะต่างๆ ซึ่งน้ำหนักคาร์บอนทั้งหมดสามารถประมาณ ค่าได้จาก ปริมาณคาร์บอนที่มีอยู่ในสารตั้งต้นรวมกับปริมาณคาร์บอนที่อยู่ใน Pluronic F127 ซึ่งมีขั้นตอน การคำนวณดังนี้

1. คำนวณหาปริมาณของคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ

1.1 คำนวณหาปริมาณคาร์บอนจากวีโซซินอล (R)

วีโซซินอล มีสูตรโมเลกุลคือ $C_6H_4(OH)_2$ และมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 110 กรัม ซึ่งมีคาร์บอนเป็น องค์ประกอบคิดเป็นร้อยละ 65.45

ที่สภาวะในการสังเคราะห์ ใช้วีโซซินอล 1 โมล เท่ากับ 110 กรัม แต่ในการทดลองใช้เพียง 5.5 กรัม ดังนั้น 5.5 กรัมของวีโซซินอล มีคาร์บอนอยู่ เท่ากับ 3.60 กรัม

1.2 คำนวณหาปริมาณคาร์บอนจากฟอร์มอลดีไฮด์ (F)

ฟอร์มอลดีไฮด์ มีสูตรโมเลกุล คือ CH_2O และมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 30.03 กรัม ซึ่งมีคาร์บอน เป็นองค์ประกอบ คิดเป็นร้อยละ 40

ที่สภาวะในการสังเคราะห์ ใช้ฟอร์มอลดีไฮด์ 1 โมล เท่ากับ 30.03 กรัม แต่ในการทดลองใช้เพียง 1.5 กรัม ดังนั้น 1.5 กรัมของฟอร์มอลดีไฮด์ มีคาร์บอนอยู่ 0.60 กรัม ในทำนองเดียวกัน ฟอร์มอลดีไฮด์ 1.4 โมล มีคาร์บอนอยู่ 0.84 กรัม และที่ฟอร์มอลดีไฮด์ 2 โมล มีคาร์บอนอยู่ 1.20 กรัม

1.3 คำนวณหาปริมาณคาร์บอนจาก Pluronic F127

Pluronic F127 มีสูตรโมเลกุล คือ $\text{PEO}_{100}\text{PPO}_{46}\text{PEO}_{100}$ โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 12,600 กรัม ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบคิดเป็นร้อยละ 51.24

ที่สภาวะในการสังเคราะห์ ใช้ Pluronic F127 0.0027 โมล เท่ากับ 34.02 กรัม ในการทดลองใช้ คิดเป็น 1.70 กรัม ดังนั้น 1.70 กรัมของ Pluronic F127 มีคาร์บอนอยู่ 0.874 กรัม

ดังนั้น ปริมาณคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1	คือ	5.072 กรัม
ปริมาณคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4	คือ	5.344 กรัม
ปริมาณคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:2	คือ	5.072 กรัม

2. คำนวณหาปริมาณของโลหะทรานซิชันที่ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

คำนวณหาปริมาณโลหะทรานซิชันที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1

โลหะนิกเกิลที่เติมลงไปอยู่ในรูปของนิกเกิล อะซิเตต ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 248.84 กรัม ดังนั้นจึงมีนิกเกิลเป็นองค์ประกอบคิดเป็นร้อยละ 24

ปริมาณคาร์บอนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1 คือ 5.072 กรัม ซึ่งต้องการเติมโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ดังนั้นต้องเติมโลหะนิกเกิล เท่ากับ 0.2536 กรัม และคิดอยู่ในรูปของสารประกอบอะซิเตต เท่ากับ 1.075 กรัม

สำหรับโลหะนิกเกิลและโลหะเหล็กที่สภาวะอื่นๆ สามารถคำนวณได้ในวิธีเดียวกันกับวิธีข้างต้น ซึ่งสามารถคำนวณหาปริมาณของโลหะทรานซิชันที่ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักที่สภาวะต่างๆ โดยสรุปตามตารางที่ ก-1

ตารางที่ ก-1 ปริมาณของโลหะทรานซิชันนิกเกิลและเหล็กที่ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักที่สภาวะต่างๆ

สภาวะการสังเคราะห์	ปริมาณโลหะนิกเกิล (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		ปริมาณโลหะเหล็ก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
	ร้อยละ 5	ร้อยละ 10	ร้อยละ 5	ร้อยละ 10
อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1	1.075	2.150	0.794	1.589
อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:1.4	1.133	2.266	0.837	1.674
อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง R/F เท่ากับ 1:2	1.202	2.405	0.888	1.776

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก-2 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสเริ่มต้นของการสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ

เงื่อนไขในการสังเคราะห์	ค่าความเป็นกรด-ด่าง หลังเติม Pluronic F127	ค่าความเป็นกรด-ด่าง หลังเติมโลหะ อะซิเตด	ค่าความเป็นกรด-ด่าง หลังโซเดียมไฮดรอกไซด์
1:1-C	8.62	-	11.63
1:1-C-Ni(5)	8.62	6.75	10.82
1:1-C-Ni(10)	8.62	6.47	10.27
1:1-C-Fe(5)	8.62	6.61	10.79
1:1-C-Fe(10)	8.62	6.52	10.32
1:1.4-C	7.30	-	11.27
1:-1.4C-Ni(5)	7.30	6.34	10.47
1:1.4-C-Ni(10)	7.30	5.81	9.84
1:1.4-C-Fe(5)	7.30	6.29	10.23
1:1.4-C-Fe(10)	7.30	5.76	9.47
1:2-C	5.41	-	10.08
1:2-C-Ni(5)	5.41	4.94	9.43
1:2-C-Ni(10)	5.41	4.65	9.18
1:2-C-Fe(5)	5.41	5.06	9.62
1:2-C-Fe(10)	5.41	4.43	8.74

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวหิรัญญา คุ่มไข่น้ำ เกิดเมื่อวันที่ 14 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2528 เข้าศึกษาระดับมัธยมศึกษาที่โรงเรียนปิยะมหาราชาลัย สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ในปีการศึกษา 2549 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมมหาบัณฑิตที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย