

อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจล



นายอดิศักดิ์ ไสยสุข

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

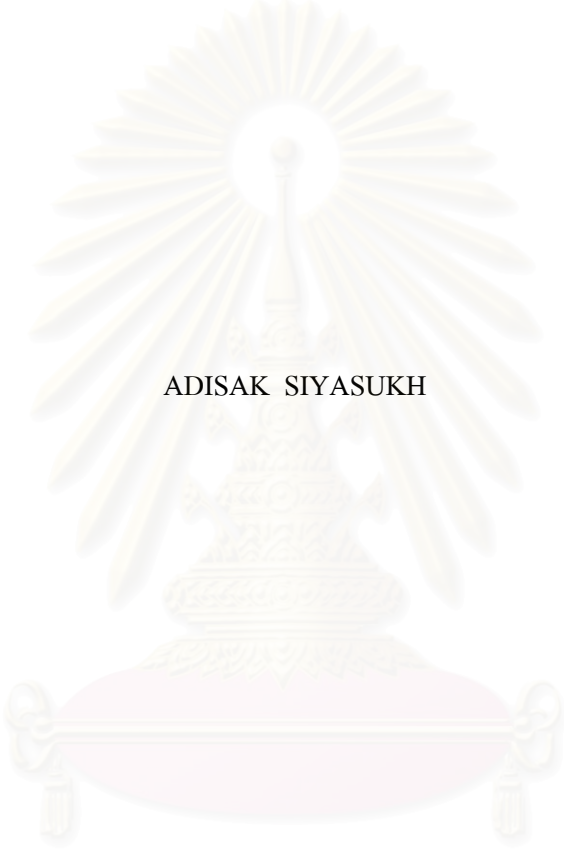
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6453-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF ULTRASOUND ON THE POROUS CHARACTERISTICS OF RESORCINOL-
FORMALDEHYDE GEL AND CARBON GEL



ADISAK SIYASUKH

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6453-7

หัวข้อวิทยานิพนธ์ อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซิ
นอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจล
โดย นายอดิศักดิ์ ไสยสุข
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ณัฐพร โทณานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษา (ร่วม) ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพานิชกุล)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ณัฐพร โทณานนท์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา (ร่วม)
(ศาสตราจารย์ ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมคุสิต)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วิทย์ สุนทรนันท์)

อดิศักดิ์ ไสยสุข: อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจล (EFFECTS OF ULTRASOUND ON THE POROUS CHARACTERISTICS OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE GEL AND CARBON GEL) อ.ที่ปรึกษา: อ.ณัฐพร โทณานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล, 69 หน้า, ISBN 974-17-6453-7

คาร์บอนเจลที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesoporous Carbon Gel) โดยปกติแล้วได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล หรือ RF Gel ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) ของ รีโซซินอลกับฟอร์มัลดีไฮด์ ในสารละลายที่เป็นต่างอ่อนและตามด้วยการอบแห้ง อย่างไรก็ตามคาร์บอนเจลที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ไม่สามารถเตรียมขึ้นภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างหรือค่า C/W ที่มีค่ามากได้ ($C/W = 80 \text{ mol/m}^3$) ในงานวิจัยนี้คาร์บอนเจลที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ถูกเตรียมขึ้นด้วยการใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชันและตามด้วยการอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) พบว่าสามารถลดระยะเวลาในการกลายเป็นเจลได้อย่างมากและสามารถปรับปรุงด้วยการเพิ่มปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W มาก ($C/W = 80 \text{ mol/m}^3$) การใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชันคาร์บอนเจลสามารถรักษารูพรุนในช่วงมีโซพอร์ไว้ได้หลังการเผาให้เป็นคาร์บอนและมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์แคบ

การใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล เป็นวิธีการที่น่าสนใจในการปรับปรุงปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของคาร์บอนเจลที่มีค่า C/W มาก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4570622421: MAJOR DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: POROUS CARBON / CARBONIZATION / ADSORPTION / PROSITY

ADISAK SIYASUKH: EFFECTS OF ULTRASOUND ON THE POROUS CHARACTERISTICS OF RESORCINOL-FORMALDEHYDE GEL AND CARBON GEL. THESIS ADVISOR: MISS NATTAPORN TONANON, M.Sc., THESIS CO-ADVISOR: PROF. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D., 69 pp. ISBN 974-17-6453-7

Mesoporous carbon gels are usually obtained by carbonizing resorcinol-formaldehyde (RF) gels, which are synthesized via the sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde in a slightly basic aqueous solution followed by drying. However, mesoporous carbon gels can not be prepared under condition of high catalyst concentration or C/W value ($C/W > 70 \text{ mol/m}^3$) of RF solution. In this work, mesoporous carbon gels are prepared by ultrasonic irradiation to RF solution during sol-gel polycondensation step followed by freeze drying. It is found that the gelation time of RF solution becomes greatly short by ultrasonic irradiation and the ultrasonic can improve mesopore volume of carbon gels. Although the carbon gels prepared by ultrasonic at high C/W value ($C/W = 80 \text{ mol/m}^3$) can be retained mesopore after carbonization and they have sharp mesopore radius size distribution.

The ultrasonic using in the preparation of RF gel is an interesting way in improving mesoporosity in carbongels prepared at high C/W value.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Engineering..... Student's signature.....

Field's of study...Chemical Engineering..... Advisor's signature.....

Academic year2004..... Co-advisor's signature.....

กิติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากหลาย ๆ ท่าน ผู้ทำวิจัย ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ญัฐพร โทณานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาแนะนำและชี้แนะความรู้ความเข้าใจต่าง ๆ มากมายตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาวิจัย ตลอดจนแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชัชชัย ชรินพานิชกุล ประธานกรรมการ อาจารย์ ดร.วิทย์ สุนทรนันท์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมคูสิต กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับความช่วยเหลือให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขเพิ่มเติมส่วนที่บกพร่องของงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. Hajime Tamon ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกียวโต สำหรับคำแนะนำและ Mr. Hiroতোমো Nishihara สำหรับช่วยเหลือภาพถ่าย SEM ที่ใช้ใน งานวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณสวดี เสนาพิทักษ์ และ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย สำหรับการติดต่อประสานงานที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยและสถานที่ทำการวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณวรรณดารา อิทธิปัญญา สำหรับการช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านเครื่องอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Dryer) สำหรับใช้ใน งานวิจัย

ขอขอบพระคุณแหล่งสนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย งบประมาณแผ่นดินปี 2546 - 2547

ขอขอบพระคุณ สำหรับพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในกลุ่มวิจัยเทคโนโลยีอนุภาคและกระบวนการวัสดุ ให้ความช่วยเหลือและแนะนำสิ่งที่เป็นประโยชน์ตลอดระยะเวลาที่ศึกษาอยู่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้อง ชาวหอพักชิมะโด่งทุกท่าน สำหรับประสบการณ์อันเป็นประโยชน์ตั้งแต่สมัยยังเป็นนิสิตปริญญาตรีจนถึงปัจจุบัน

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณครอบครัวที่เข้าใจ ให้อภัย และให้โอกาสในการศึกษา ของข้าพเจ้ามาตลอดจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา และขอบคุณแม่วินในหลายๆแนวคิดที่ทำให้การทำงานสนุกและมีความสุข

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูป.....	ญ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 แนวทางในการทดลอง.....	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ความรู้เบื้องต้น.....	4
2.1 รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล.....	4
2.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการเคมี.....	10
2.3 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุน.....	11
บทที่ 3 การทดลองและการตรวจวิเคราะห์.....	14
3.1 วัสดุดิบและเครื่องมือที่ใช้.....	14
3.2 รายละเอียดและวิธีการทดลอง.....	14
3.3 การตรวจวิเคราะห์.....	21
บทที่ 4 ผลการศึกษาและการอภิปรายผล.....	23
4.1 อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล.....	23

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 เวลาในการกลายเป็นเจล.....	23
4.1.2 ลักษณะสมบัติทางเคมี.....	25
4.1.3 ผลการหดตัวเชิงปริมาตรหลังการอบแห้งแบบเย็นเยือก.....	26
4.1.4 ลักษณะสมบัติรูพรุน.....	28
4.2 ลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ภายหลังการเผาให้ เป็นคาร์บอน หรือคาร์บอนเจล.....	33
4.2.1 ลักษณะสมบัติรูพรุน.....	33
4.2.2 ค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์.	42
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	45
5.1 สรุป.....	45
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	46
รายการอ้างอิง.....	47
ภาคผนวก ก. ข้อมูลการทดลอง.....	50
ภาคผนวก ข. ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์.....	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	69

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การเปลี่ยนสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอน.....	9
3.1	ชื่อเรียกของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน ซึ่งใช้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้.....	15
4.1.1	ค่าลักษณะสมบัติรูพรุนของ RF Sonogel และ RF Gel ที่สภาวะต่างๆ.....	30
4.2.1	ค่าลักษณะสมบัติรูพรุนของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่สภาวะต่าง.....	35
4.2.2	ผลการประเมินค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และค่าสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีในช่วงมีโซพอร์ ของ Carbon Sonogel.....	42
ก.1	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF gel และ RF sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m ³	51
ก.2	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF gel และ RF sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m ³	53
ก.3	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon gel และ Carbon sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m ³	54
ก.4	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m ³	56
ก.5	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon gel และ Carbon sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 40 mol/m ³	57
ก.6	ผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon gel และ Carbon sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m ³	59
ก.7	เวลาในกการกลายเป็นเจลของ RF Sonogel และ RF Gel ที่สภาวะการเตรียมต่างๆ.....	60

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	ขั้นตอนการเตรียม RF Gel และ Carbon Gel รวมถึงตัวแปรที่กำหนดลักษณะสมบัติความพรุน.....	5
2.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RF Gel.....	6
2.3	แนวคิดของกลไกการกลายเป็นเจลของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล (a) กรณีที่มีค่า C/W มาก และ (b) กรณีที่มีค่า C/W น้อย.....	7
2.4	ลักษณะต่างๆของไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ ตามหลักของ IUPAC	13
3.1	ขั้นตอนการทดลองซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ (1) ขั้นตอนการเตรียม รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ก่อนการอบแห้ง (2) ขั้นตอนการอบแห้ง และ (3) ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน.....	16
3.2	ขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์.....	17
3.3	อุปกรณ์การเตรียม RF Sonogel.....	19
3.4	แผนผังกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization Process).....	20
4.1.1	ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการกลายเป็นเจล (แกนตั้ง) และ ค่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำที่สถานะเริ่มแรก หรือค่า C/W (แกนนอน) ของ RF Gel และ RF Sonogel.....	24
4.1.2	ผลจากการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ และ (b) 80 mol/m ³	25
4.1.3	ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเชิงปริมาตร, % Sh, เนื่องจากการอบแห้งของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W ต่างๆ.....	26
4.1.4	ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ใน โตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ และ (b) 80 mol/m ³ โดยที่เครื่องหมายทึบคือการดูดซับและเครื่องหมายโปร่งคือการคายซับ.....	29
4.1.5	ค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) ที่ค่า C/W ต่างๆ (แกนนอน) ของ RF Sonogel และ RF Gel.....	31

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.1.6	การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์, r_p , ของ RF Sonogel และ RF Gel เมื่อค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ และ (c) 80 mol/m ³ และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสะสมของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) และมีรัศมีในช่วงดังกล่าว (แกนนอน) ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (b) 20 mol/m ³ และ (d) 80 mol/m ³	32
4.2.1	ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ , (b) 40 mol/m ³ และ (c) 80 mol/m ³	34
4.2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) และ ค่า C/W ต่างๆ (แกนนอน) ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel.....	36
4.2.3	การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์, R_p , ของ Carbon sonogel และ Carbon gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ , (c) 40 และ (e) 80 mol/m ³ และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสะสมของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ของ Carbon sonogel และ Carbon gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (b) 20 mol/m ³ , (d) 40 mol/m ³ และ (g) 80 mol/m ³	39
4.2.4	ภาพถ่าย SEM ของ Carbon gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m ³ (c) 80 mol/m ³ และ Carbon sonogel ที่ใช้คลื่นเหนือเสียงกำลัง 30 วัตต์ และมีค่า C/W เท่ากับ (b) 20 mol/m ³ และ (d) 80 mol/m ³	40
4.2.5	ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m ³ และใช้คลื่นเหนือเสียงความถี่ 20 กิโลเฮิรตซ์ ที่มีค่ากำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ ตามลำดับ ในการเตรียม.....	43
4.2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) กำลังของคลื่นเหนือเสียง (แกนนอน) ของ Carbon Sonogel ที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m ³ และเตรียมด้วยคลื่นเหนือเสียงที่มีค่ากำลัง 0, 16, 22 และ 30 วัตต์.....	43

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.2.7	(a) การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ และ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสะสมในช่วงมีโซพอร์กับรัศมีรูพรุน ของ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 และใช้คลื่นเหนือเสียงกำลัง 0, 16, 22 และ 30 วัตต์ ในการเตรียม.....	44



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

q at STP	ปริมาณการดูดซับ-คายซับในโตรเจนที่สภาวะ STP [cm^3/g]
P/P_0	ค่าความดันสัมพัทธ์ของการดูดซับคายซับ [-]
V_{Total}	ปริมาตรรูพรุนรวม [cm^3/g]
V_{Macro}	ปริมาตรรูพรุนในช่วงแมคโครพอร์ [cm^3/g]
V_{Meso}	ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ [cm^3/g]
V_{Micro}	ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ [cm^3/g]
S_{BET}	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะบีอีที [cm^2/g]
r_p	ค่ารัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ [nm]
R_p	ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ [nm]
ρ_{App}	ค่าความหนาแน่นปรากฏ [g/cm^3]
ρ_{T}	ค่าความหนาแน่นจริง [g/cm^3]
%T	ค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงอินฟราเรด [-]
%Sh	ค่าเปอร์เซ็นต์การหดรัดตัวเชิงปริมาตรหลังการอบแห้งแบบเย็นเยือก [-]
P_{US}	ค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียง [W]
C/W	ค่าสัดส่วนเชิงโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำ [-]

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำและมูลเหตุจูงใจ

ในปัจจุบันได้มีความพยายามในการสังเคราะห์ และผลิตวัสดุนุภาคแบบใหม่ โดยมุ่งเน้นให้วัสดุนุภาคเหล่านั้นมีสมบัติพิเศษเพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการใช้งานในรูปแบบใหม่ๆ ของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นสารดูดซับสมรรถนะสูง วัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุสำหรับทำตัวกรองน้ำทะเล หรือการใช้เป็นส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในตัวเก็บประจุแบบสองชั้นที่มีขนาดเล็กมากเพื่อใช้ในอุปกรณ์สื่อสารสมัยใหม่ หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

ในบรรดาวัสดุดังกล่าววัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ได้มาจากกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล หรือ RF Gel ได้รับความสนใจอย่างมากเป็นพิเศษเนื่องจากเป็นวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon Precursor) ที่มีสภาพความพรุนสูง (Porosity) และสามารถควบคุมลักษณะสมบัติรูพรุน เช่น ปริมาตรรูพรุน พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรัศมีรูพรุน ได้ง่ายหลายเทคนิควิธี เช่น การควบคุมสัดส่วนของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา การควบคุมค่า pH ในสภาวะการเตรียมเริ่มแรก เป็นต้น

โดยปกติแล้ว RF Gel เตรียมจากปฏิกิริยา โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) ระหว่างรีโซซินอลกับฟอร์มัลดีไฮด์ในน้ำ โดยมีโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดด่าง (Basic Catalyst) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งกลายเป็นเจลแล้วจึงนำเจลดังกล่าวไปอบแห้งเพื่อดึงน้ำซึ่งได้จากปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันออกจากรูพรุน ซึ่งจะได้ RF Gel ที่มีรูพรุน หลังจากนั้นเมื่อ RF Gel ถูกเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) จะได้คาร์บอนเจลที่มีรูพรุนตามมา

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) เพื่อศึกษาถึงลักษณะสมบัติรูพรุนที่ได้ของ RF Gel และคาร์บอนเจล

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ระหว่างขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของ RF Gel และ คาร์บอนเจล ที่ได้จากการเผา RF Gel ให้เป็นคาร์บอน

1.3 แนวทางในการทดลอง

เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยแบ่งขั้นตอนในการเตรียมวัสดุเพื่อศึกษาเป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ก่อนการอบแห้ง โดยปรับเปลี่ยนตัวแปรเพื่อเปรียบเทียบคือ ค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงและสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง โชเดียมคาร์บอเนตกับน้ำที่สถานะเริ่มแรก หรือค่า C/W
2. ขั้นตอนการอบแห้ง ด้วยวิธีการอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) โดยควบคุมสถานะการอบแห้งเหมือนกันทุกตัวอย่างการทดลอง
3. ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) โดยควบคุมสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอนเหมือนกันทุกตัวอย่างการทดลอง

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1.4.1 ปัจจัยในการศึกษา

1. กำลังของคลื่นเหนือเสียงเป็น 16, 22 และ 30 วัตต์
2. สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างกับน้ำที่สถานะเริ่มแรกหรือค่า C/W เป็น 20, 40 และ 80 โมลต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ

1.4.2 ปัจจัยควบคุม

1. ขั้นตอนการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ก่อนการอบแห้ง
 - ค่าสัดส่วนเชิงโมลของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล เป็น 0.5
 - ความถี่ของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ระหว่างขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน เป็น 20 กิโลเฮิร์ตซ์
 - อุณหภูมิที่ใช้ระหว่างขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน และอุณหภูมิการบ่ม (Aging) เป็น 35 และ 75 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
 - ระยะเวลาในการบ่ม 7 วัน

- ใช้ t – Butanol ในการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายก่อนการอบแห้ง ด้วยปริมาตร 10 เท่าของ เจล จำนวน 3 ครั้ง ทุก 24 ชั่วโมง
- 2. ขั้นตอนการอบแห้ง (Drying)
 - การอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) ที่อุณหภูมิแช่แข็งและอุณหภูมิการระเหิด เป็น -40 และ -10 องศาเซลเซียส
- 3. ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)
 - อุณหภูมิระหว่างการเผาให้เป็นคาร์บอน 750 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนซึ่งได้แก่ 1) ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore Volume) มีโซพอร์ (Mesopore Volume) และแมคโครพอร์ (Macropore Volume) 2) การกระจายขนาดปริมาตรรูพรุน (Pore Size Distribution) และ 3) พื้นที่ผิว BET (BET Surface Area) ของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล
2. ความเป็นไปได้ในการค้นพบเทคนิคการใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจลที่มีลักษณะโครงสร้างรูพรุนที่น่าสนใจเพื่อพัฒนาวัสดุดังกล่าวเพื่อการประยุกต์ใช้เช่นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะและชีวภาพ หรือเป็น Column ใน HPLC

บทที่ 2

ความรู้เบื้องต้น

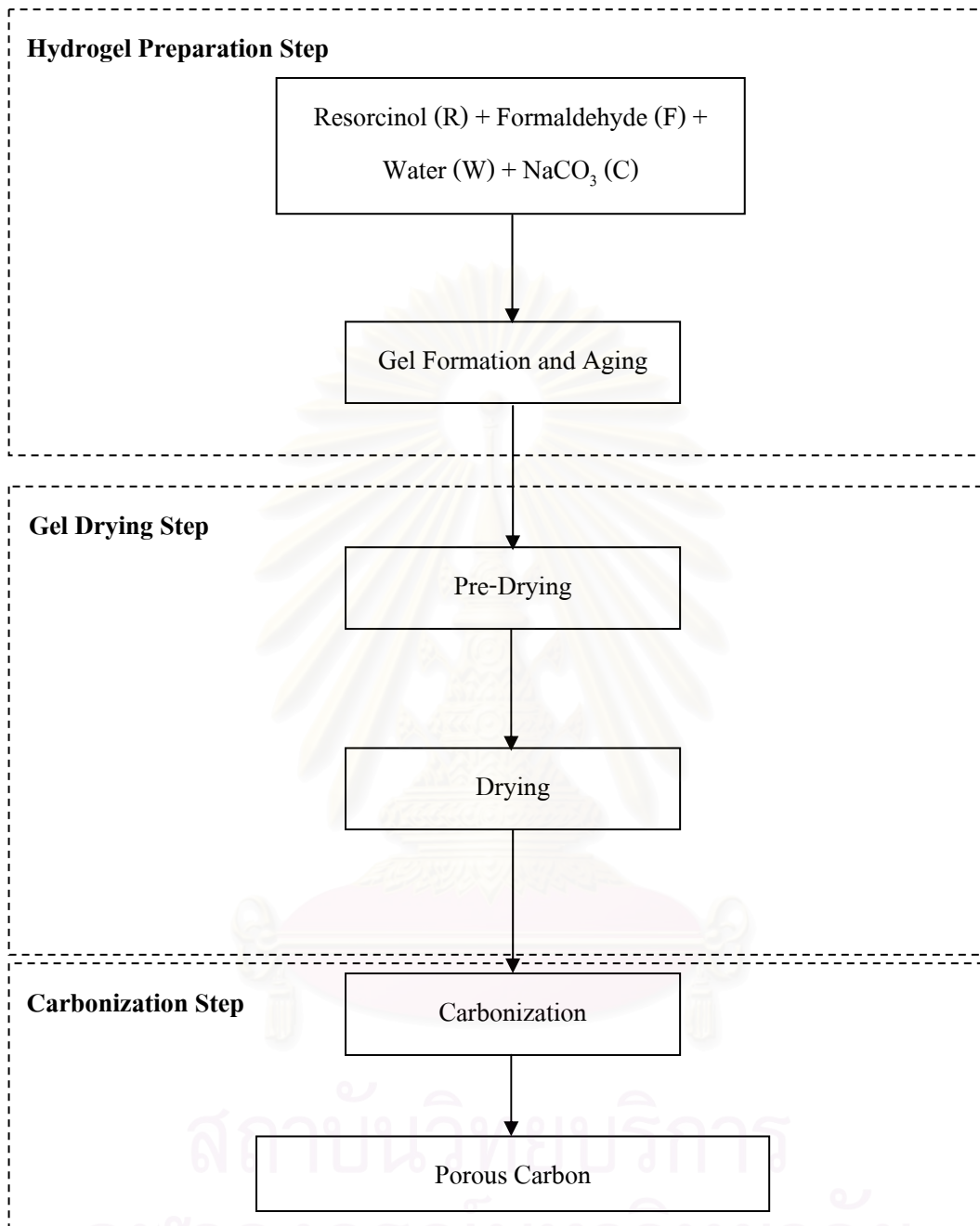
2.1 รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล

ในปัจจุบันได้มีความพยายามในการสังเคราะห์ และผลิตวัสดุอนุภาคแบบใหม่ โดยมุ่งเน้นให้วัสดุอนุภาคเหล่านั้นมีสมบัติพิเศษเพื่อให้สามารถตอบสนองความต้องการใช้งานในรูปแบบใหม่ๆ ของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นสารดูดซับสมรรถนะสูง วัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุสำหรับทำตัวกรองน้ำทะเล หรือการใช้เป็นส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในตัวเก็บประจุแบบสองชั้นที่มีขนาดเล็กมากเพื่อใช้ในอุปกรณ์สื่อสารสมัยใหม่ หรือใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง [S. Sircar et.al, 1996, Y.H. Liu et.al, 1996, I. Tanahashi et.al, 1991] ในบรรดาวัสดุอนุภาคเหล่านั้นคาร์บอนที่มีรูพรุนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

การเตรียมคาร์บอนเจลที่มีรูพรุนจากวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน (Carbon Precursor) ที่มีสภาพความพรุน (Porosity) สูงและสามารถควบคุมลักษณะสมบัติความพรุนได้ง่ายจะทำให้คาร์บอนที่ได้มีลักษณะสมบัติความพรุนได้ตามความต้องการที่จะนำไปประยุกต์ใช้

รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจล (Resorcinol-Formaldehyde Gel) หรือ RF Gel เป็นวัสดุที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่มีสภาพความพรุนสูง ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย Pekala ในปี ค.ศ. 1989 [R.W Pekala et.al, 1989] และเมื่อนำไปเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจะได้คาร์บอนที่มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore) ในสัดส่วนสูง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดใหญ่ อีกทั้งมีความหนาแน่นต่ำ (น้ำหนักเบา) มีสมบัติด้านการนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี ประกอบกับมีสมบัติการดูดซับเสียงที่ดี ประกอบกับคุณสมบัติทางกลที่ดีของคาร์บอนที่ได้ จึงทำให้มีผู้สนใจนำไปใช้เตรียมวัสดุประกอบแต่ง (Composite material) อื่นๆ อีกด้วย [H. Marsh et.al, 2000]

RF Gel และคาร์บอนเจล มีขั้นตอนในการเตรียมหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนมีตัวแปรที่สามารถกำหนดลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุคาร์บอน ดังรูปที่ 2.1



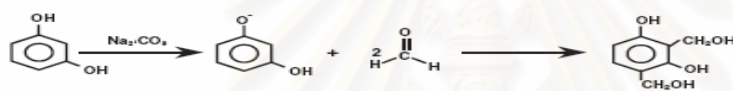
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเตรียม RF Gel และ Carbon Gel รวมถึงตัวแปรที่กำหนดลักษณะสมบัติความพรุน

จากรูปที่ 2.1 การเตรียม RF Gel และ Carbon Gel จะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักด้วยกัน คือ 1) การเตรียมเจลก่อนการอบแห้ง 2) การอบแห้ง (Drying) และ 3) การเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

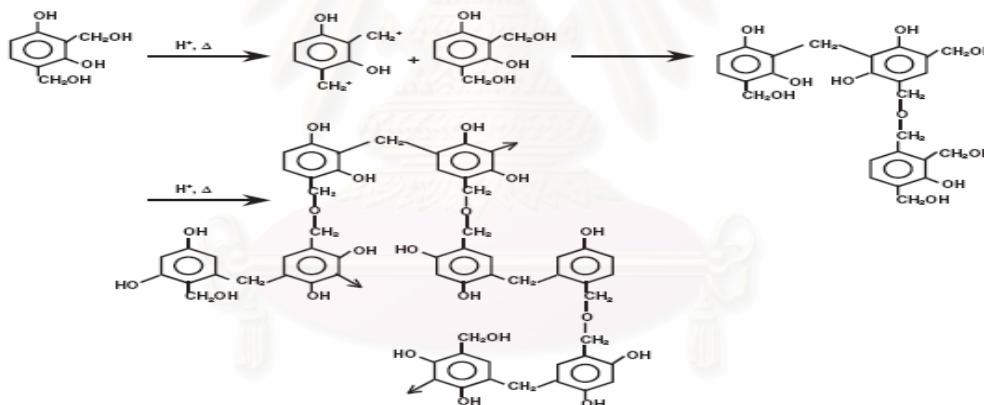
2.1.1 ขั้นตอนการเตรียมเจลก่อนการอบแห้ง

กลไกหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล มี 2 กลไกหลักได้แก่ ปฏิกิริยาการเติม (Additional Reaction) และปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation) หรือเรียกโดยรวมว่ากระบวนการ โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) [R.W. Pekala, 1989]

1. Addition Reaction



2. Condensation Reaction



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ RF Gel [J.A. Ritter et.al, 2003]

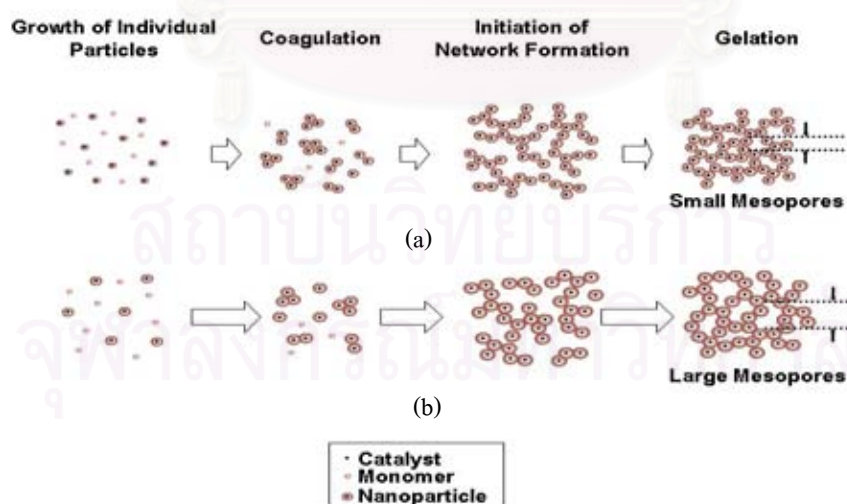
สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ RF Gel ได้แก่ รีโซซินอล (Resorcinol, R) ซึ่งเป็นสารประกอบประเภท Tri-functional ในตระกูล Phenol ซึ่งสามารถเติม ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde, F) ในตำแหน่ง 2, 4 และ 6 บนวงแหวน Aromatic ในสถานะที่เป็นด่างอ่อนๆ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate, C) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดด่าง (Basic Catalyst)

จากรูปที่ 2.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์ รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เจล ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ภายใต้สภาวะที่เป็นด่าง รีโซซินอลจะกลายเป็น รีโซซินอล แอนไอออน (Resorcinol Anion) เนื่องจากสูญเสียโปรตอนหรือไฮโดรเจนไอออน

ขั้นต่อมา รีโซซินอล แอนไอออน (Resorcinol Anion) จะรวมตัวกับฟอร์มาลดีไฮด์ด้วยปฏิกิริยาการเติมเกิดเป็นอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก

อนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) และสารตั้งต้นที่เหลือจะรวมตัวกันด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Polycondensation) และเชื่อมต่อกันด้วยหมู่ Methyl ($-\text{CH}_2-$) และหมู่ Methyl ether ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) และรวมตัวกันเป็นกลุ่ม (Cluster) และเติบโตจนเป็นอนุภาคปฐุมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการเติม กับปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันจะเกิดขึ้นพร้อมกันในระบบ [R.W. Pekala et.al, 1992, R.W. Pekala et.al., 1998]

มีงานวิจัยหลายชิ้นที่ศึกษาเกี่ยวกับบทบาทของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง หรือ ค่า C/W ในขั้นตอนการเกิด โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน [T. Yamamoto et.al., 2002, T. Yamamoto et.al., 2003, H. Tamon et.al, 1998] งานวิจัยเหล่านั้นพบว่าค่า C/W ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคปฐุมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ และได้มีการเสนอแนวคิดเกี่ยวกับบทบาทของค่า C/W ที่มีต่อกลไกการกลายเป็นเจล ดังรูปที่ 2.3 ด้านล่าง



รูปที่ 2.3 แนวคิดของกลไกการกลายเป็นเป็นเจลของรีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ เจล (a) กรณีที่มีค่า C/W มาก และ (b) กรณีที่มีค่า C/W น้อย [T. Yamamoto et.al., 2002]

แนวคิดของกลไกดังกล่าวอธิบายได้ว่า เมื่อปริมาณ C/W มีค่ามาก ภายใต้สภาวะดังกล่าว เป็นการสนับสนุนการเกิด ริโซซินอล แอนไอออน (Resorcinol Anion) ทำให้สามารถเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเติมเป็นผลให้อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) มีจำนวนมาก ทำให้มีการรวมกลุ่ม (Cluster) กันด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน หรือ เกิดเป็นอนุภาคก่อกำเนิด (Initiator Particle) จำนวนปริมาณมากในช่วงแรก ทำให้อนุภาคปฐมภูมิ (Primary Particle) ที่ได้มีขนาดเล็ก ผลที่ตามมาคือ อนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ที่เกิดขึ้นที่หลังจะมีปริมาณที่น้อยลงและจะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคก่อกำเนิดที่มีอยู่ก่อนแล้วด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน เป็นผลให้อนุภาคปฐมภูมิที่ได้มีขนาดเล็กด้วยเหตุนี้ เจลที่ได้จะมีช่องว่างระหว่างอนุภาคที่เล็กหรือมีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่เล็ก

ในทางตรงข้ามเมื่อค่า C/W มีค่าลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเติมจะช้าลง เนื่องจากปริมาณ ริโซซินอล แอนไอออน (Resorcinol Anion) เป็นผลให้อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) มีจำนวนน้อย ทำให้มีการรวมกลุ่ม (Cluster) หรือ จำนวนอนุภาคก่อกำเนิดมีปริมาณน้อยในช่วงแรก ผลที่ตามมาคือ อนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ที่เกิดขึ้นที่หลังซึ่งมีปริมาณมากจะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคก่อกำเนิดที่มีอยู่ก่อนแล้วด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน เป็นผลให้อนุภาคปฐมภูมิที่ได้มีขนาดเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้เจลที่ได้จะมีขนาดช่องว่างระหว่างอนุภาคใหญ่ หรือมีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ใหญ่

2.1.2 การอบแห้ง

ในการเตรียมวัสดุที่มีรูพรุนด้วยวิธี โซล-เจล (Sol-gel Polycondensation) วิธีและสภาวะการอบแห้งมีความสำคัญต่อการกำหนดลักษณะสมบัติรูพรุนที่ได้

โดยทั่วไปวิธีการอบแห้งที่ใช้เพื่ออบแห้ง RF Gel มี 3 ประเภท ซึ่ง RF Gel ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งในแต่ละประเภทจะมีชื่อเรียก RF Gel ที่ได้แตกต่างกัน ดังต่อไปนี้

- การอบแห้งด้วยลมร้อน RF Gel ที่ได้ จะเรียกว่า **RF Xerogel**
- การอบแห้งด้วยสถานะเหนือวิกฤติ (Supercritical Drying) RF Gel ที่ได้ จะเรียกว่า **RF Aerogel**
- การอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) RF Gel ที่ได้จะเรียกว่า **RF Cryogel**

2.1.3 การเผาให้เป็นคาร์บอน

การเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) เป็นขั้นตอนเปลี่ยนวัสดุอินทรีย์ให้อยู่ในรูปของโครงสร้างที่เกือบจะเป็นคาร์บอนที่บริสุทธิ์ด้วยการกำจัดกลุ่มของไฮโดรเจนหรือออกไซด์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูง โดยส่วนมากแล้วประมาณ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย

สำหรับโครงสร้างของ RF Gel ที่ผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) เรียกว่า Carbon gel การเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Gel โดยส่วนมากแล้วมักกระทำในเตาเผาแบบท่อ (Tube Furnace) โดยมีก๊าซเช่น ไนโตรเจน ฮีเลียม เป็นต้น ไหลผ่านด้วยอัตราการไหลเชิงปริมาตรคงที่และเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ โดยส่วนมากจะใช้ อุณหภูมิในช่วง 600 – 2,100 องศาเซลเซียส [T. Yamamoto et.al., 2001, J.L. Kaschmitter et.al., 1998]

การปรับเปลี่ยนสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอน เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะสมบัติรูพรุนของ คาร์บอนเจล อย่างมีนัยสำคัญ ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งแสดงสถานะต่างๆในกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนว่ามีผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนเจลอย่างไร

สถานะที่ปรับเปลี่ยน	อิทธิพล
1. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาให้เป็นคาร์บอน	<ul style="list-style-type: none"> - ลดองค์ประกอบออกซิเจน - คาร์บอนเจลที่ได้มีพื้นที่ผิวลดลง - ปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลง - เพิ่มการกระจายขนาดรูพรุนขนาดมาโคร (Macropore Size Distribution) - เพิ่มการกระจายขนาดรูพรุนขนาดมีโซ (Mesopore Size Distribution)
2. เพิ่มระยะเวลาการเผาให้เป็นคาร์บอน	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มขนาดรูพรุน ปริมาตร และพื้นที่ผิว

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนสถานะการเผาให้เป็นคาร์บอนที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนเจล [J.A. Ritter et.al., 2003]

2.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับการใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการเคมี

เมื่อป้อน (Irradiation) คลื่นเหนือเสียงให้กับของเหลว จะเกิดการสร้าง เติบโต และยุบตัวของฟองภายในของเหลวด้วยระยะเวลารวดเร็ว (ประมาณ 20,000 รอบต่อวินาทีเป็นอย่างน้อย) ซึ่งเวลาในการเติบโต และยุบตัวของฟอง จะขึ้นกับอัตราการเปลี่ยนผ่านในช่วงขยายและช่วงอัดตัวของคลื่นความดันหรือคลื่นเหนือเสียง และจะเรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นว่า คาวิตेशनของเสียง (Acoustic Cavitation)

การยุบตัวของฟองคาวิตेशन (Cavitation) ด้วยเวลาที่รวดเร็วส่งผลให้เกิดกลุ่มหมอกของฟองคาวิตेशनซึ่งเหมือนกับจุดความร้อน (Hot spot) จำนวนมากและแต่ละจุดความร้อนมีความเข้มของพลังงานสูง ภายในกลุ่มหมอกของฟองคาวิตेशनจำนวนมากซึ่งภายในแต่ละจุดความร้อนเองมีอุณหภูมิประสิทธิภาพ (Effectiveness temperature) สูงถึง 5,000 เคลวิน ความดันราวๆ 1,000 บรรยากาศและอัตราการถ่ายเทความร้อนระหว่างภายในฟองคาวิตेशनและเนื้อของเหลว (Bulk Liquid) จะสูงกว่า 10^{10} เคลวิน/วินาที ซึ่งทำให้สภาวะที่รุนแรงดังกล่าวเกิดขึ้นเฉพาะภายในจุดความร้อนเท่านั้น ในขณะที่อุณหภูมิของเนื้อของเหลวเองยังคงอยู่ในสภาวะของสิ่งแวดล้อมปกติอยู่ จากปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถสร้างสภาวะทางกายภาพและเคมีที่รุนแรงขึ้นได้ภายใต้สิ่งแวดล้อมปกติ [L. K. Doraiswamy et.al, 1999]

ผลจากสภาวะดังกล่าวของระบบของเหลวที่ป้อนคลื่นเหนือเสียงความเข้มสูงส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระ (เกิดขึ้นภายในฟองคาวิตेशनแล้วผ่านเข้าสู่เนื้อของเหลว) เช่น การตรวจพบ $^{\circ}\text{OH}$ และ $^{\circ}\text{H}$ จากการป้อนคลื่นเหนือเสียงให้กับน้ำ [Henglein, 1985, 1987] การตรวจพบ $^{\circ}\text{CH}_3$ และ $^{\circ}\text{CH}_2\text{OH}$ จากการป้อนคลื่นเหนือเสียงให้กับสารละลายเมทานอล [Riesz et al., 1990] การตรวจพบ Superoxide anion radicals (O_2°) จากสารละลายของ Cytochrom C. ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน [Kondo et al., 1996] เป็นต้น

นอกจากนี้พบว่าการใช้คลื่นเหนือเสียงสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีและผลได้ (Yield) ของผลิตภัณฑ์ รวมถึงประหยัดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมี ตัวอย่างที่น่าสนใจได้แก่การใช้คลื่นเหนือเสียงความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ ในปฏิกิริยา Diels-Alder Cyclization ที่อุณหภูมิห้อง สามารถลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเคมีจาก 35 ชั่วโมง เป็น 3.5 ชั่วโมง [Javed et.al., 1995] หรือการใช้คลื่นเหนือเสียงในการสังเคราะห์ tert-Butoxycarbonylation ที่อุณหภูมิห้อง สามารถลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเคมีจาก 24 ชั่วโมง เป็น 1.5 ชั่วโมงได้ เป็นต้น

สำหรับเทคโนโลยีในกระบวนการวัสดุพบว่าคลื่นเหนือเสียงสามารถใช้เพื่อควบคุมลักษณะสมบัติบางประการได้เช่น การควบคุมการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ การปรับปรุงพื้นผิววัสดุ การเตรียมอนุภาคในระดับนาโนเมตร เป็นต้น

2.3 การตรวจวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุน

สถานะการเป็นรูพรุนของวัสดุพรุนสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มด้วยกันตามขนาดของรูพรุนภายในโครงสร้างของวัสดุดังนี้

รูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 2 นาโนเมตร และมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลสูงมาก

รูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร เป็นขนาดรูพรุนที่มีความเหมาะสมกับตัวดูดซับที่ใช้ในกระบวนการดูดซับในวัฏภาคของเหลว

รูพรุนในช่วงแมโครพอร์ (Macropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตร เดิมทีมีความเข้าใจว่าไม่มีบทบาทในกระบวนการดูดซับนอกจากเป็นช่องทางการนำส่งโมเลกุลที่ถูกดูดซับไปยังรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า แต่อย่างไรก็ตามวิจัยในระยะหลังๆ ได้ค้นพบว่าวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ภายในโครงสร้างแบบ Monolith เป็นประโยชน์ในการประยุกต์ใช้เป็น Column ใน HPLC เนื่องจากสามารถเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวลสารเหนือขีดจำกัดของ Column แบบเดิมที่ใช้อนุภาคเม็ดบรรจุภายใน Column ทำให้เพิ่มอัตราเร็วและผลได้จากกระบวนการแยกด้วย HPLC

2.3.1 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโครเจน

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

เมื่อบันทึกค่าระหว่างปริมาตรของของไหลที่ถูกดูดซับหรือมวลของของไหลที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure) เราจะเรียกความสัมพันธ์ที่ได้ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ (Adsorption – Desorption Isotherm) โดยปกติแล้วในโครเจนจะถูกเลือกใช้เป็นตัวดูดซับในการประเมินลักษณะสมบัติรูพรุนของของแข็ง ซึ่งลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับของในโครเจนที่ได้สามารถแบ่งประเภทเป็น 5 แบบตามหลักของ IUPAC ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับ - คายซับของในโครเจนแต่ละแบบสามารถบอกลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุได้ดังต่อไปนี้

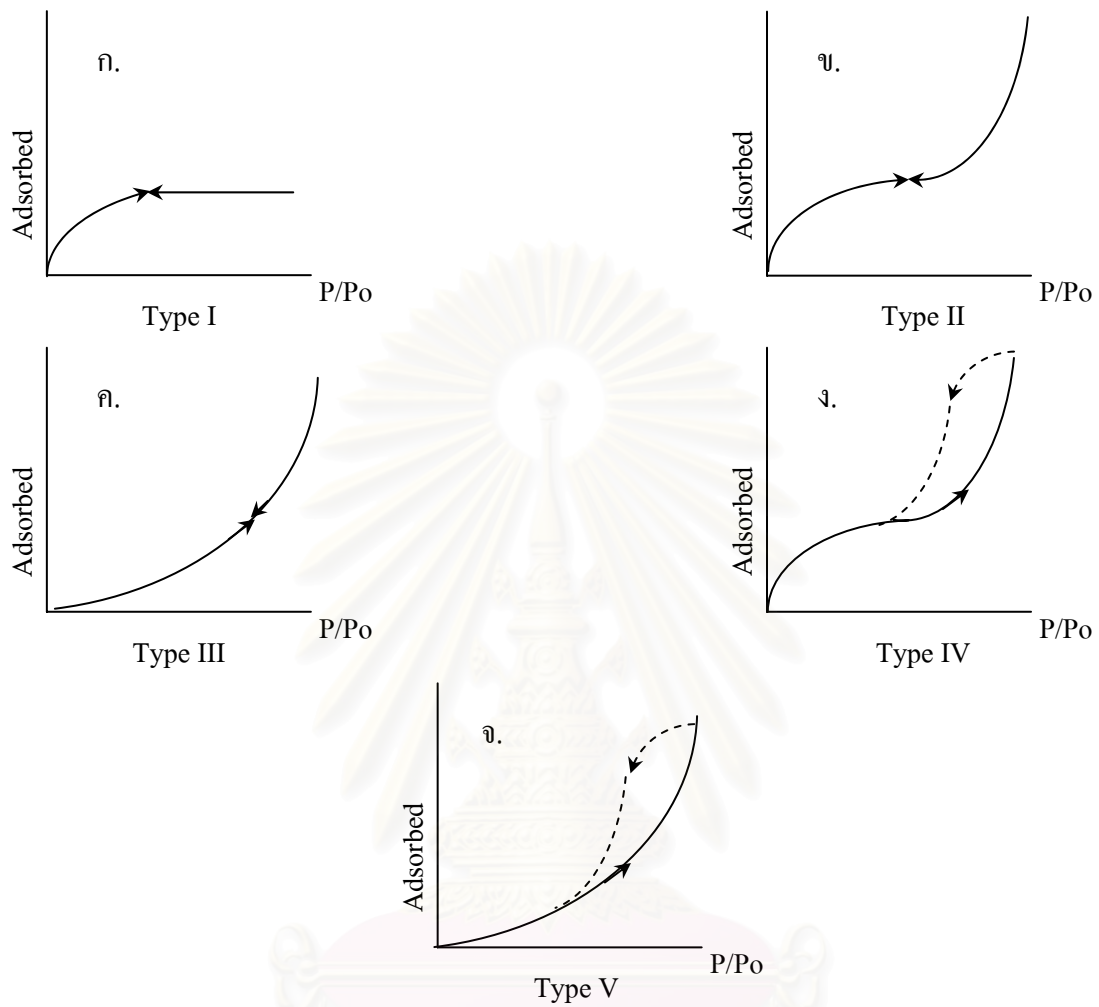
แบบที่ 1 (Type I) ซึ่งจะบ่งบอกว่าลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุเป็นวัสดุที่มีรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) เท่านั้น ลักษณะของเส้นไอโซเทอมจะเป็นรูปเส้นโค้งที่ความดันต่ำมากๆจะมีความชันมากเนื่องจากโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Adsorbed) จะเริ่มถูกดูดซับลงในรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะเริ่มเป็นระนาบขนานกับแกนนอนเมื่อความดันสูงขึ้นเนื่องจากรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เต็มไปด้วยโมเลกุลตัวถูกดูดซับแล้ว ซึ่งไอโซเทอมจะมีลักษณะดังรูปที่ 2.4 ก.

แบบที่ 2 (Type II) ลักษณะของเส้นโค้งไอโซเทอมจะเป็นเส้นโค้งว่าในช่วงความดันต่ำซึ่งเกิดจากอิทธิพลของการดูดซับของรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และจะกลายเป็นเส้นโค้งหงายหรือมีการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความดันมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดซับแบบ Multilayer หรือเกิดการซ้อนทับกันเองของโมเลกุลตัวถูกดูดซับและเส้นการดูดซับจะทับซ้อนทับกับเส้นการคายซับ ดังรูปที่ 2.4 ข. ซึ่งไอโซเทอมแบบที่ 2 บ่งบอกถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของวัสดุว่าเป็นวัสดุที่ไม่มีรูพรุนหรือมีรูพรุนที่มีขนาดแมโครพอร์ (Macropore)

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

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

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



รูปที่ 2.4 ลักษณะต่างๆของไอโซเทอมของการดูดซับ-คายซับ ตามหลักของ IUPAC โดยที่เส้นทึบแสดงการดูดซับ และเส้นประแสดงการคายซับ [K.S.W. Sing et.al., 1982]

บทที่ 3

การทดลองและการตรวจวิเคราะห์

3.1 วัตถุดิบและเครื่องมือที่ใช้

3.1.1 วัตถุดิบที่ใช้

1. รีโซซินอล 98 % (Resorcinol (R), $C_6H_4(OH)_2$)
2. ฟอรั่มัลดีไฮด์ 38 % (Formaldehyde (F), HCHO)
3. โซเดียมคาบอเนต (Sodium Carbonate (C), Na_2CO_3)
4. น้ำ
5. t – Butanol
6. ก๊าซไนโตรเจน 99.99 %

3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. อุปกรณ์พื้นฐานในห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไป
2. เครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ (Vibra Cell รุ่น VC150)
3. อัลตราโซนิค โพรบ (Ultrasonic Probe) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ปลายโพรบ 6 มิลลิเมตร
4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Cooling Bath)
5. เครื่องอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Dryer)
6. เตาเผา (Furnace) สำหรับกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

3.2 รายละเอียดวิธีการทดลอง

การทดลองในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุน

ของ RF Gel และ คาร์บอน ซึ่งได้จากการเผาวัสดุดังกล่าวให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

ชื่อของ รีโซซินอล-ฟอร์ มัลดีไฮด์ เจล	ขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน	ชื่อของคาร์บอนที่ได้จาก กระบวนการเผาให้เป็น คาร์บอน
RF Gel RF Sonogel	ไม่ใช้คลื่นเหนือเสียง ใช้คลื่นเหนือเสียง	Carbon Gel Carbon Sonogel

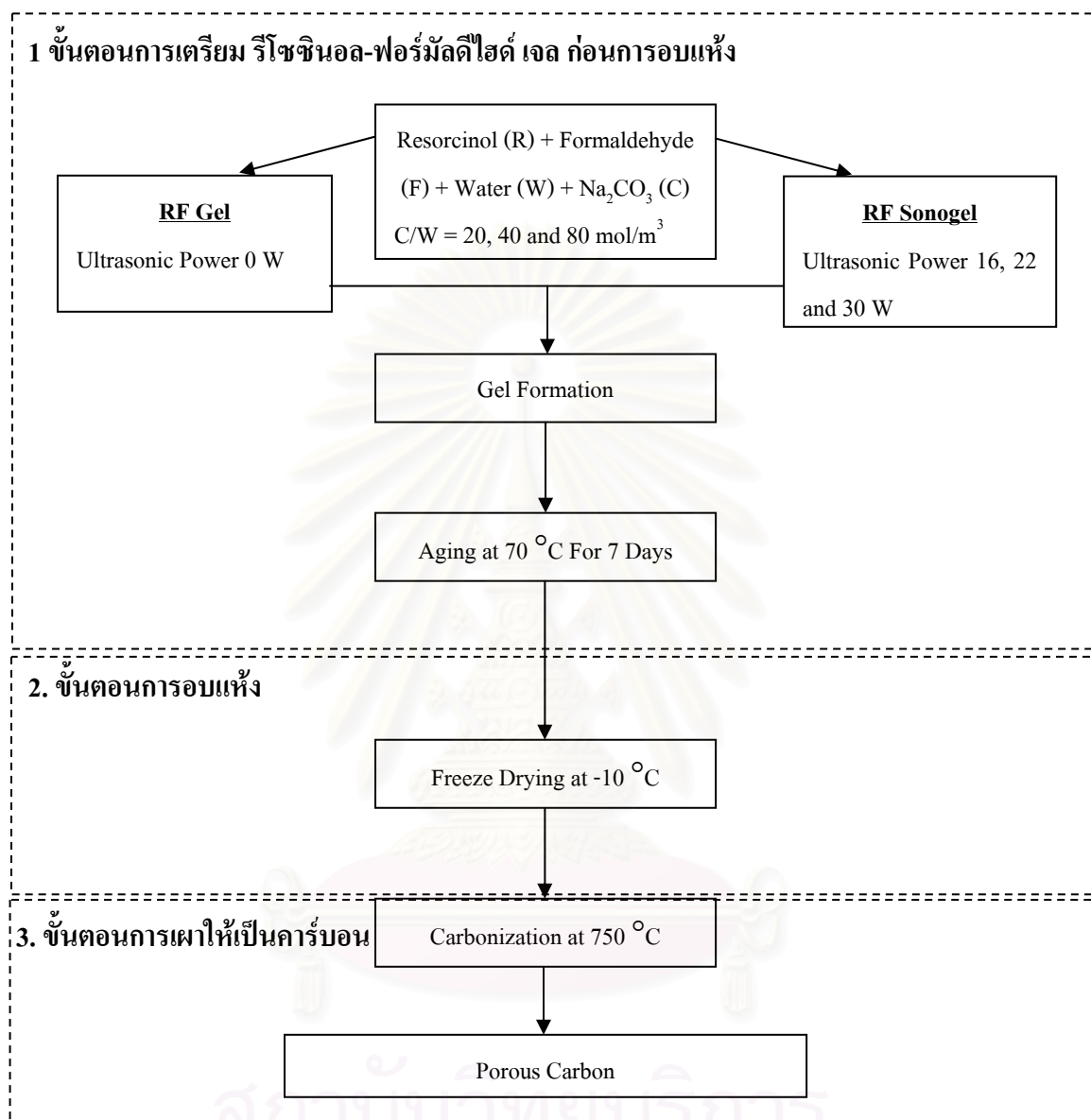
ตารางที่ 3.1 แสดงชื่อเรียกของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจลที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน ซึ่งใช้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

จากตารางที่ 3.1 ซึ่งแสดงชื่อที่ใช้เรียก RF Gel และ คาร์บอนเจล ที่ได้จากการกระบวนการเผาวัสดุดังกล่าวให้เป็นคาร์บอน ซึ่งใช้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

3.2.1 การทดลองเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติรูพรุนของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนเจล ที่ใช้และไม่ใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอนโชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน และอบแห้งแบบเย็นเยือก

การทดลองเป็นการศึกษาอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงในระหว่างขั้นตอนโชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของ RF Gel หลังการอบแห้งด้วยวิธีการอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) รวมถึงศึกษาถึงลักษณะสมบัติรูพรุนของคาร์บอนเจลที่ได้จากการนำวัสดุดังกล่าวไปเผาให้เป็นคาร์บอน

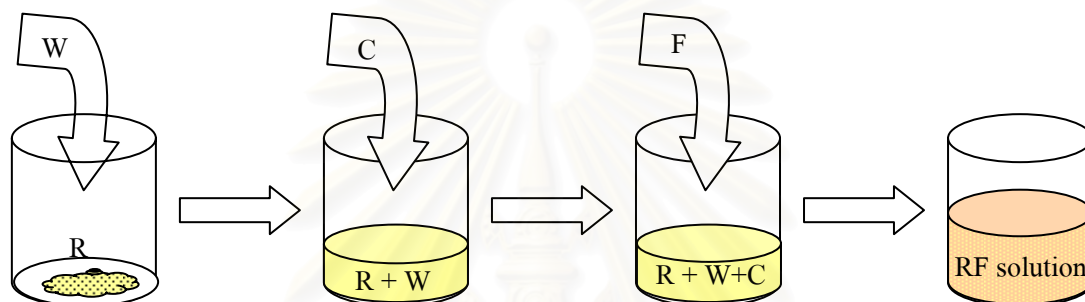
ขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1 ซึ่งจะอธิบายวิธีการเตรียม ตัวแปรที่ปรับเปลี่ยนเพื่อศึกษา และสภาวะการทดลองที่ต้องควบคุมตามขั้นตอนทั้ง 3 ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ (1) ขั้นตอนการเตรียม รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ก่อนการอบแห้ง (2) ขั้นตอนการอบแห้ง และ (3) ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน

3.2.1.1 ขั้นตอนการเตรียม รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ก่อนการอบแห้ง

สารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เตรียมขึ้นจาก รีโซซินอล (Resorcinol (R), $C_6H_4(OH)_2$) ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde (F), HCHO) น้ำกลั่น และ โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate (C), Na_2CO_3) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดด่าง (Basic Catalyst)



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์

3.2.1.1.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์

ผสมสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่แสดง ตามขั้นตอนดัง รูปที่ 3.2

1. ทำการละลายรีโซซินอล (Resorcinol, R) ด้วยน้ำ (W) และกวนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดด่างโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, C) และกวนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เติมสารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde, F) 38 % ลงไป จะได้สารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์

ตัวแปรที่ปรับเปลี่ยนและสถานะควบคุมในการทดลอง

1. ตัวแปรที่ปรับเปลี่ยน คือ ค่าสัดส่วนของโซเดียมคาร์บอเนตกับน้ำตอนเริ่มแรก หรือ ค่า C/W เป็น 20, 40 และ 80 mol/m^3 ตามลำดับ
2. ตัวแปรควบคุม คือ ค่าสัดส่วนเชิงโมลของรีโซซินอลกับฟอร์มัลดีไฮด์ หรือ ค่า R/F เป็น 0.5

3.2.1.1.2 ขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน

การทดลองในขั้นนี้แบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ (1) ไม่ใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน และ (2) ใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.1.1.2 ก. ไม่ใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน

ในส่วนนี้การเตรียม RF Gel จะไม่ใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel polycondensation) โดยจะปล่อยให้สารละลายรีโซซินอล - พอร์มัลดีไฮด์ (RF Solution) เกิดเป็นเจลที่อุณหภูมิที่ควบคุม 35 ± 5 องศาเซลเซียส

3.2.1.1.2 ข. ใช้คลื่นเหนือเสียงระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน

พิจารณารูปที่ 3.2.1 ข. RF Sonogel เตรียมขึ้นด้วยการป้อนคลื่นเหนือเสียงในสารละลายรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ จากเครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงชนิดโพรบ ตามรูปที่ 3.3 โดยให้ปลายโพรบของเครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงอยู่ระดับกลางของระดับของสารละลายในหลอด

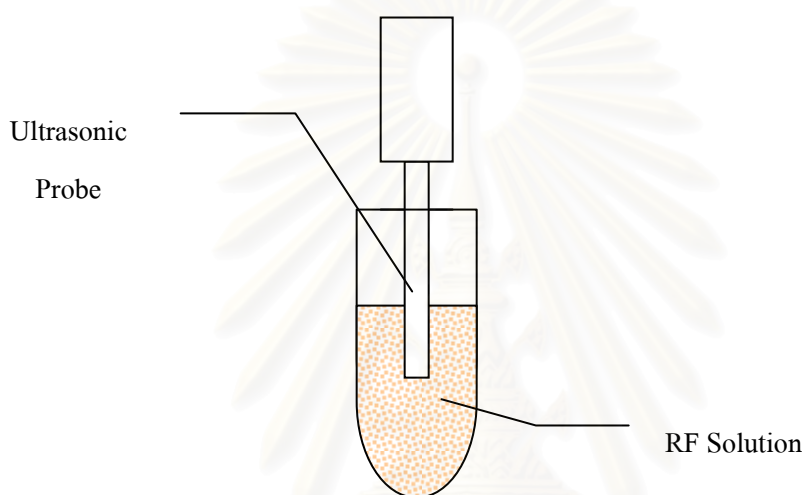
สารละลายจะถูกป้อนด้วยคลื่นเหนือเสียง (Ultrasonic Irradiation) อย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ (RF Solution) หนืดมากๆ และไม่สามารถสังเกตเห็นฟองคาวิเทชันได้ จึงหยุดการป้อน ในการทดลองนี้ไม่สามารถตรวจวัดความหนืดได้โดยตรงเนื่องจากไม่สามารถเตรียมปริมาตรของสารละลายเกิน 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเครื่องกำเนิดคลื่นเหนือเสียงชนิดโพรบที่ใช้ และปริมาตรของสารละลายไม่เพียงพอที่จะใช้เครื่องมือวัดความหนืดตรวจวัดได้ แต่อย่างไรก็ดี โดยปรกติแล้วเมื่อสารละลายรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ เจล เริ่มกลายเป็นเจลการเปลี่ยนแปลงความหนืดจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ประมาณ 2-3 นาที [H. Tamon et.al., 1998] ดังนั้น ความคลาดเคลื่อนจากการหยุดการป้อนคลื่นเหนือเสียงเมื่อสารละลายรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ กลายเป็นเจลจึงน้อยมาก (ในการทดลองนี้สภาวะที่เร็วที่สุดต้องป้อนคลื่นเหนือเสียงนานถึง 50 นาที)

จากนั้นใช้หลอดคาพิลลารี (Capillary tube) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3.5 มิลลิเมตร ดูดสารละลายรีโซซินอล-พอร์มัลดีไฮด์ (RF Solution) ที่หนืดมากๆ เพื่อขึ้นรูป

ตัวแปรที่ปรับเปลี่ยนและสภาวะควบคุมในการทดลอง

1. ตัวแปรที่ปรับเปลี่ยน คือ กำลังของคลื่นเหนือเสียง เป็น 16, 22 และ 30 วัตต์ ตามลำดับ
2. ตัวแปรควบคุม คือ

- 2.1 ความถี่ของคลื่นเหนือเสียง 20 กิโลเฮิร์ตซ์
- 2.2 อุณหภูมิ 35 ± 5 องศาเซลเซียส
- 2.3 ปริมาตรของสารละลายรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- 2.4 ระดับของปลายโพรบอยู่ที่ระดับกลางของระดับสารละลาย รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์



รูปที่ 3.3 แสดงอุปกรณ์การเตรียม RF Sonogel

3.2.1.1.3 ขั้นตอนการบ่มและการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย (Aging & Solvent Exchange Step)

3.2.1.1.3 ก. ขั้นตอนการบ่ม

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมสภาวะการทดลองเหมือนกันทุกๆตัวอย่างการทดลอง ดังนี้

1. อุณหภูมิระหว่างการบ่ม เป็น 75 องศาเซลเซียส
2. เวลาที่ใช้ในการบ่ม เป็น 7 วัน

3.2.1.1.3 ข. ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมสภาวะการทดลองเหมือนกันทุกๆตัวอย่างการทดลอง ดังนี้

1. ปริมาตรของ t-Butanol เป็น 10 เท่าของปริมาตรเจล
2. แช่ใน t-Butanol จำนวน 3 ครั้ง ทุก 24 ชั่วโมง

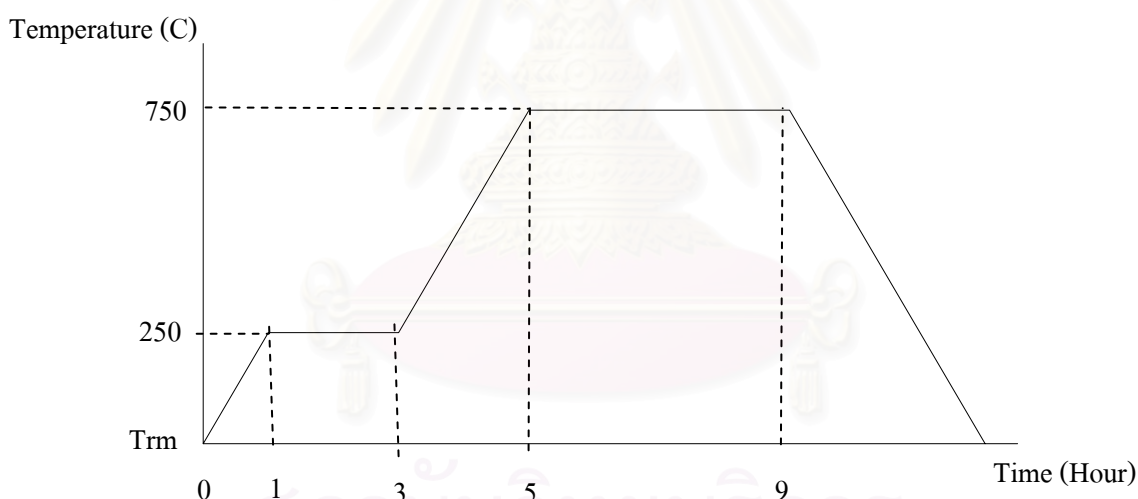
3.2.1.2 ขั้นตอนการอบแห้งด้วยวิธีเย็นเยือก

กระบวนการอบแห้งแบบเย็นเยือก (Freeze Drying) อาศัยหลักการระเหิดตัวทำละลายออกจากรูพรุนของวัสดุพรุน (Porous Material) มีขั้นตอนหลักอยู่ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการแช่แข็งที่อุณหภูมิเย็นเยือก (Pre-Freezing) และ ขั้นตอนการระเหิด (Sublimation)

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมสภาวะการทดลองเหมือนกันทุกๆตัวอย่างการทดลอง ดังนี้

1. อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ระหว่างขั้นตอนการแช่แข็งที่อุณหภูมิเย็นเยือกแข็ง เป็น - 40 องศาเซลเซียส และ 30 นาที ตามลำดับ
2. อุณหภูมิที่ใช้ระหว่างขั้นตอนการระเหิด เป็น -10 องศาเซลเซียส โดยระเหิดจนกระทั่งน้ำหนักของเจลไม่มีการเปลี่ยนแปลง

3.2.1.3 ขั้นตอนการเผาให้เป็นคาร์บอน



รูปที่ 3.4 แผนผังกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization)

กระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) เป็นกระบวนการที่เพิ่มปริมาณธาตุคาร์บอนภายในวัสดุอินทรีย์ด้วยอุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศเฉื่อยซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ก๊าซไนโตรเจน 99.99 %

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่ควบคุมสภาวะการทดลองเหมือนกันทุกๆตัวอย่างการทดลอง ดังนี้

1. ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน เป็น 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
2. ควบคุมอุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิดังรูปที่ 3.4

3.3 การตรวจวิเคราะห์

ลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และคาร์บอนที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอนของวัสดุดังกล่าวได้จากการตรวจวัด 1) ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน (Nitrogen Adsorption - Desorption Isotherm) ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน 2) ความหนาแน่นจริงจาก He-Pycnometer 3) ภาพถ่ายพื้นผิวด้วย SEM โดยมีรายละเอียดต่อไปนี้

3.3.1 สมดุลการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจล ที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน ถูกนำไปวัดสมดุลการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน (BEL Japan Inc; BELSORP28) ซึ่งผลที่ได้จากเส้นสมดุลดังกล่าวสามารถนำไปคำนวณหา

1. ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) ด้วยเทคนิควิธี t-Plot
2. ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore) ด้วยเทคนิควิธี Dollimore and Heal
3. การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore Radius Size Distribution) ด้วยเทคนิควิธี Dollimore and Heal
4. พื้นผิว BET ด้วยแบบจำลองของ Brunauer, Emmett and Teller

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

3.3.2 ค่าความหนาแน่นจริงจาก He-Pycnometer

ค่าความหนาแน่นจริงวัดได้จากเครื่อง He-pycnometer ซึ่งผลดังกล่าวสามารถนำไปคำนวณหาปริมาตรรูพรุนรวมจากค่าความหนาแน่นปรากฏได้ตามสมการที่ (1)

$$V_{\text{Total}} = (1/\rho_{\text{App}}) - (1/\rho_{\text{T}}) \dots\dots\dots(1)$$

เมื่อ

V_{Total} = ปริมาตรรูพรุนรวม

ρ_{App} = ความหนาแน่นปรากฏ (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

ρ_{T} = ความหนาแน่นจริง (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

3.3.3 ปริมาตรรูพรุนขนาดแมโครพอร์

ปริมาตรรูพรุนในช่วงแมโครพอร์สามารถวัดได้ทั้งโดยอ้อมและโดยตรง ด้วยการเอาผลการคำนวณค่าปริมาตรรูพรุนรวมที่ได้จากหัวข้อที่ 3.3.2 ลบด้วยค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และมีโซพอร์ ซึ่งปริมาตรรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ดังกล่าวเป็นผลการคำนวณทางอ้อม หรือ

วัดโดยตรงจากเครื่องมือ Mercury Porosimeter ซึ่งเป็นผลการคำนวณทางตรง ในกรณีนี้จะใช้วิธีการ
โดยอ้อมในการคำนวณ

3.3.4 ภาพถ่าย SEM

ภาพถ่ายภาคตัดขวางของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ได้จากกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, JEOL; JSM-6700F)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลที่ได้จากการศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) สำหรับการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล และ คาร์บอนเจล ซึ่งได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ของวัสดุดังกล่าว

4.1 อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล

ผลการทดลองในหัวข้อนี้จะศึกษาถึงอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงที่มีความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ และใช้กำลังของคลื่นเหนือเสียง 30 วัตต์ ในระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ของการเตรียมวัสดุดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.1.1 เวลาในการกลายเป็นเจล

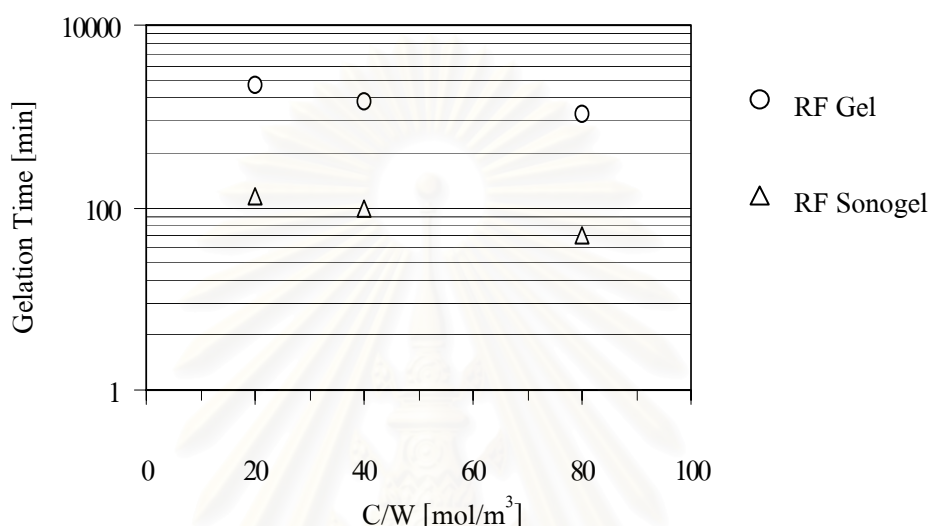
4.1.1.1 กรณีไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างโซเดียมคาร์บอเนต

จากการทดลองในกรณีการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง หรือค่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนตกับน้ำที่สภาวะเริ่มแรก มีค่าเท่ากับ 0 ($C/W = 0 \text{ mol/m}^3$) พบว่าไม่เกิดการกลายเป็นเจล แม้ว่าจะใช้คลื่นเหนือเสียงหรือไม่ก็ตาม

4.1.1.2 กรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างโซเดียมคาร์บอเนต

ผลการทดลองพบว่า RF Sonogel ใช้เวลาในการกลายเป็นเจln้อยกว่า RF Gel หลายเท่าตัว ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.1.1 เมื่อค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 RF Sonogel จะใช้เวลาเพียง 130 นาที ในขณะที่ RF Gel ใช้เวลาในการกลายเป็นเจlnานถึง 2,160 นาที หรือ 36 ชั่วโมง

เช่นเดียวกันเมื่อค่า C/W เท่ากับ 40 และ 80 mol/m³ RF Sonogel จะใช้เวลาในการกลายเป็นเจลเพียง 100 และ 50 นาที ตามลำดับ ในขณะที่ RF Gel ใช้เวลาในการกลายเป็นเจลถึง 24 และ 18 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปที่ 4.1.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการกลายเป็นเจล (แกนตั้ง) และ ค่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างโซเดียมคาร์บอเนตกับน้ำที่สภาวะเริ่มแรก หรือค่า C/W (แกนนอน) ของ RF Gel และ RF Sonogel

จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าคลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ในระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน สามารถลดเวลาที่ใช้ในการกลายเป็นเจลของ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ได้อย่างมากในทุกๆค่า C/W ที่ใช้ในการเตรียม ยกเว้นในกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง

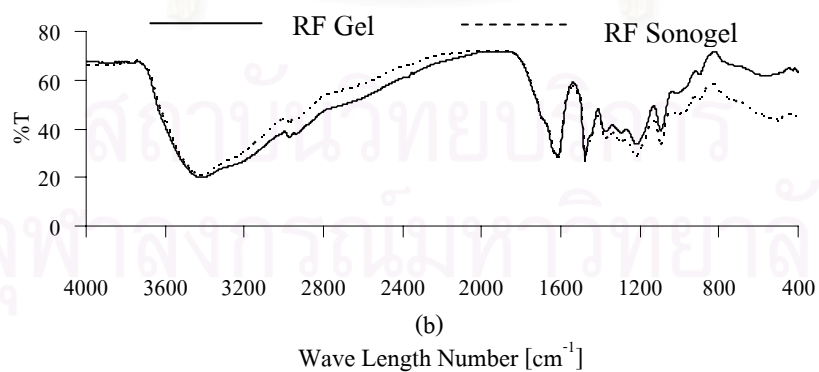
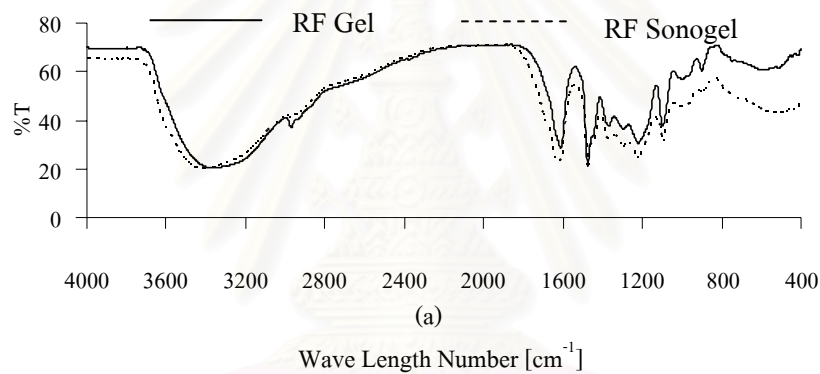
งานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ RF Gel ได้มีการเสนอแนวคิดกลไกการกลายเป็นเจลไว้ [N. Job et.al., 2004, J.A. Ritter et.al., 2003, T. Yamamoto et.al., 2002, T. Yamamoto et.al., 2003, H. Tamon et.al, 1998] ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 2.1.1 ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างมีบทบาทต่อการเกิด ริโซซินอล แอนไอออน และปฏิกิริยาการเติม ซึ่งเกี่ยวข้องกับ การเกิดอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl (-CH₂OH) ซึ่งเปรียบเสมือนตัวเร่งเริ่มการเกิดเป็นอนุภาค (Particle Initiator) และจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้คลื่นเหนือเสียงอย่างเดียวโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างไม่สามารถทำให้เกิดการกลายเป็นเจล ด้วยเหตุนี้จึงมีความเป็นไปได้ว่าคลื่นเหนือเสียงไม่ส่งผลต่อการเกิด ริโซซินอล แอนไอออน ดังกลไกที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 2.1.1

ในกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง พบว่าการใช้คลื่นเหนือเสียงสามารถเร่งอัตราการกลายเป็นเจลได้ สาเหตุดังกล่าวอาจมีความเป็นไปได้ว่า คลื่นเหนือเสียงมีบทบาทช่วยเร่ง 1)

ปฏิกิริยาการเติมระหว่าง ริโซซินอล แอนไอออน กับ พอร์มัลดีไฮด์ ไปเป็นอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl 2) การรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน และ 3) การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิจนเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ จากการควมผสมกันอย่างรุนแรงของปรากฏการณ์ควิเทชัน [L. K. Doraiswamy et.al, 1999] ดังนั้น โอกาสที่ตัวแรกเริ่มการเกิดเป็นอนุภาคเจอกันมีโอกาที่เพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ดี จากความเป็นไปได้ดังกล่าว ผลการศึกษาในวิทยานิพนธ์นี้ยังไม่สามารถชี้ชัดได้ว่าคลื่นเหนือเสียงมีบทบาทต่อขั้นตอนใดมากที่สุด ใน 3 ขั้นตอน ดังนั้นจำเป็นต้องศึกษาในรายละเอียดเพิ่มเติมถึงบทบาทของคลื่นเหนือเสียงที่ส่งผลต่อขั้นตอน 3 ขั้นตอน ต่อไป

4.1.2 ลักษณะสมบัติทางเคมี



รูปที่ 4.1.2 ผลจากการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m^3 และ (b) 80 mol/m^3

เมื่อพิจารณาลักษณะสมบัติของหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ของ RF Sonogel และ RF Gel ด้วยผลจาก FTIR ดังรูปที่ 4.1.2 พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน แสดงให้เห็นว่าไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน

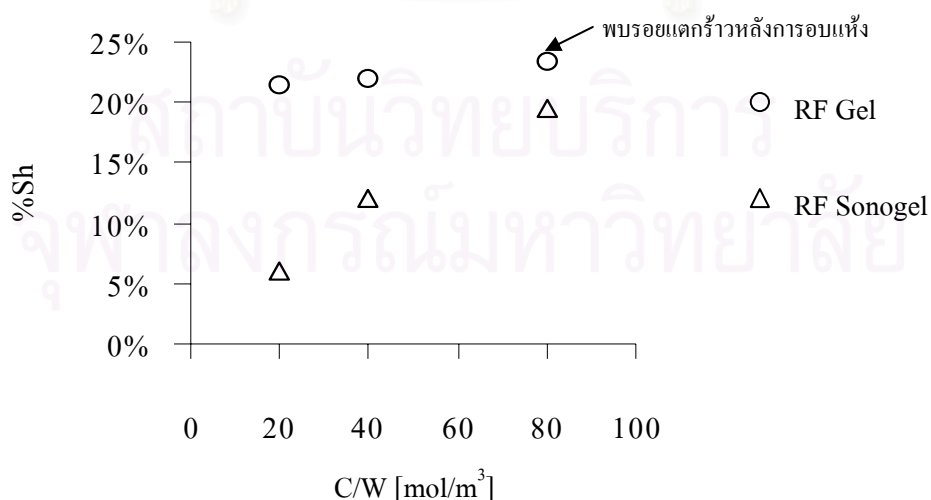
เมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ได้พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันดังนี้

1. Methyl group (-CH₂-) stretching and Scissor vibration ที่ Wave Length Number ~ 2970, 1476 cm⁻¹
2. Aromatic ring ที่ Wave Length Number ~ 1615 cm⁻¹
3. Methylene ether (-C-O-C-) ที่ Wave Length Number ~ 1216, 1095 cm⁻¹

ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล

4.1.3 การหาค่าเชิงปริมาตรหลังการอบแห้งแบบเย็นเยือก

จากหัวข้อ 4.1.1 ได้เสนอความเป็นไปได้ไว้แล้วว่า คลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ในการสังเคราะห์ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล น่าจะช่วยเร่งการรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นและอนุพันธ์ที่ได้ จากปฏิกิริยาการเติมด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิจนเป็น โครงร่างตาข่าย 3 มิติ ซึ่งสาเหตุดังกล่าวจะส่งผลต่อค่าการหาค่าเชิงปริมาตรหลังการอบแห้ง ดังนี้



รูปที่ 4.1.3 ค่าเปอร์เซ็นต์การหาค่าเชิงปริมาตร, % Sh, เนื่องจากการอบแห้งของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W ต่างๆ

ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเชิงปริมาตรหลังการอบแห้ง (%Sh) คือ ค่าสัดส่วนเชิงปริมาตรของ RF Sonogel และ RF Gel ที่หดตัวหลังจากผ่านกระบวนการอบแห้งเปรียบเทียบกับปริมาตรของวัสดุตั้งกล่าวก่อนการอบแห้ง

จากรูปที่ 4.1.3 พบว่า RF Sonogel จะมีค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเชิงปริมาตรหลังการอบแห้งน้อยกว่า RF Gel และมีความแตกต่างกันอย่างมากเมื่อค่า C/W มีค่าน้อย ในขณะที่ค่า C/W มีค่าเพิ่มขึ้นความแตกต่างดังกล่าวจะเริ่มลดลง

เมื่อพิจารณาถึงแนวคิดของบทบาทของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างที่มีต่อกลไกการกลายเป็นเจลตามที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 2.1.1 อธิบายต่อไปได้ว่า ภายใต้ค่า C/W ที่มีค่าน้อย อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-CH_2OH$) มีจำนวนน้อยในช่วงแรก ทำให้การรวมกลุ่ม (Cluster) กันเป็นอนุภาคแรกเริ่ม มีจำนวนน้อย และอนุพันธ์ที่ได้ต่อมา จะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคแรกเริ่มที่มีอยู่ก่อนด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน มากกว่าที่จะเกิดเป็นอนุภาคแรกเริ่มตัวใหม่ เป็นผลให้ขนาดของอนุภาคปฐมภูมิซึ่งยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ มีขนาดใหญ่อขึ้น [T. Yamamoto et.al., 2002, T. Yamamoto et.al., 2003, H. Tamon et.al, 1998]

แต่อย่างไรก็ดี จากที่ได้กล่าวไปแล้วถึงความเป็นไปได้ว่าคลื่นเหนือเสียงน่าจะช่วยเร่งการรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นและอนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิ จนเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ดังนั้น โอกาสที่อนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมจะเข้าร่วมกับอนุภาคแรกเริ่มที่มีอยู่ก่อนจึงมีความเป็นไปได้มากขึ้น ทำให้ขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ น่าจะมีขนาดเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้พื้นที่ในการยึดเกาะหรือหน้าสัมผัสระหว่างอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันมีพื้นที่สัมผัสเพิ่มขึ้น หรืออาจจะเป็นไปได้ว่าอนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมเข้าช่วยยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิที่เกิดขึ้นก่อนด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน ซึ่งจะช่วยให้รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ที่ได้ทนต่อการยุบตัวเชิงปริมาตรระหว่างการอบแห้งได้ดีขึ้น

ในทางตรงกันข้าม เมื่อค่า C/W ที่มีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้อัตราการเพิ่มจำนวนอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-CH_2OH$) เนื่องจากปฏิกิริยาการเติม มีจำนวนมากในช่วงแรก ทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคแรกเริ่มจำนวนมาก และอนุพันธ์ซึ่งได้ต่อมา จะเข้าร่วมตัวกับอนุภาคแรกเริ่มจำนวนมากที่มีอยู่ก่อนด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน ประกอบกับอนุพันธ์ที่ได้ต่อมามีจำนวนจำกัดเนื่องจากสารตั้งต้น (รีโซซินอล และ ฟอร์มัลดีไฮด์) มีปริมาณลดลง ผลดังกล่าวทำให้อนุภาคปฐมภูมิมิมีขนาดเล็กลง [T. Yamamoto et.al., 2002, T. Yamamoto et.al., 2003, H. Tamon et.al, 1998] แต่อย่างไรก็ดีแม้ว่าคลื่นเหนือเสียงจะช่วยเร่งการรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นและ

อนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิจนเป็น โครงร่างตาข่าย 3 มิติ แต่ผลของค่า C/W ทำให้สารตั้งต้นถูกใช้ไปกับการเกิดเป็นอนุภาคแรกเริ่มจำนวนมาก จึงเป็นไปได้ว่าขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็น โครงร่างตาข่าย 3 มิติ น่าจะแตกต่างกันไม่มากนัก ทำให้เมื่อผ่านการอบแห้งแล้ว ผลการทนต่อการยุบตัวเชิงปริมาตรของ RF Sonogel และ RF Gel เริ่มมีความแตกต่างกันเล็กน้อย

อย่างไรก็ดีจะแสดงถึงความเป็นไปได้ที่ขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็น โครงร่างตาข่าย 3 มิติ น่าจะมีขนาดเพิ่มขึ้น เมื่อใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โชล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน จากผลการทดลองในหัวข้อต่อไป

4.1.4 ลักษณะสมบัติรูพรุน

ในหัวข้อนี้จะแสดงถึงลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) มีโซพอร์ (Mesopore) และ แมกโครพอร์ ของ RF Sonogel และ RF Gel ดังรายละเอียดต่อไปนี้

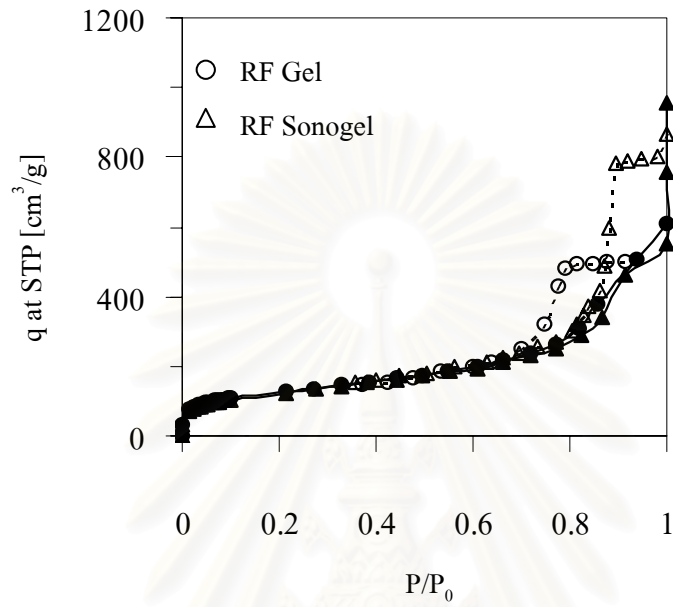
4.1.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน

ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ของไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF Sonogel และ RF Gel ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.1.4 พบว่ามีลักษณะจัดอยู่ใน Type IV ตามการจำแนกของ IUPAC [K.S.W. Sing et.al., 1982]

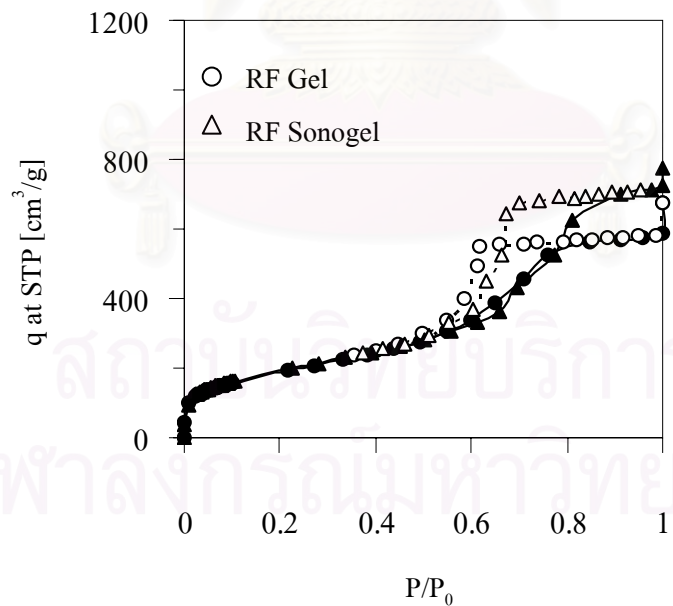
รูปร่างลักษณะของไอโซเทอมดังกล่าวบ่งบอกว่ามีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ภายในโครงสร้าง นอกจากนั้นยังพบว่าค่าปริมาณการดูดซับไนโตรเจน (q) ที่ค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) สูง ($P/P_0 > 0.6$) ของ RF Sonogel มีปริมาณการดูดซับที่จุดดังกล่าวมากกว่า RF Gel ทั้งภายใต้สภาวะที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 และ 80 mol/m^3 ซึ่งบ่งบอกว่า RF Sonogel มีปริมาณรูพรุนในช่วงมีโซพอร์มากกว่า RF Gel ซึ่งจะกล่าวถึงผลการคำนวณต่อไป

จากผลของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน และค่าความหนาแน่นจริงจาก He-pycnometer สามารถคำนวณลักษณะสมบัติรูพรุนซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.1.1 ประกอบไปด้วยค่า ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent Density; ρ_{App}) ความหนาแน่นจริง (True Density; ρ_T) ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore Volume; V_{Micro}) ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore Volume; V_{Meso}) ปริมาตรรูพรุนในช่วงแมกโครพอร์ (Macropore Volume, V_{Macro}) ปริมาตรรูพรุนรวม (Total Pore Volume; V_{Total}) ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรู

พรมในช่วงมีโซพอร์ (Peak Radius of Mesopore Size Distribution; R_p) และ ค่าพื้นที่ผิว BET (BET Surface Area; S_{BET}) โดยจะอธิบายต่อไป



(a)



(b)

รูปที่ 4.1.4 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ใน โตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m^3 และ (b) 80 mol/m^3 เครื่องหมายที่บคือ การดูดซับและเครื่องหมายโปร่งคือการคายซับ

Samples	C/W [mol/m ³]	P _{US} [W]	ρ_{App} [g/cc]	ρ_T [g/cc]	Pore volume [cm ³ /g]				R _p [nm]	S _{BET} [cm ² /g]
					V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Macro}	V _{Total}		
RF Gel										
A	20	0	0.70	1.80	0.02	0.74	0.11	0.87	4.5	442
B	80	0	0.75	2.20	N/D	0.86	0.02	0.88	2.7	674
RF Sonogel										
S-A	20	30	0.54	1.80	0.02	1.18	0.10	1.30	9.5	435
S-B	80	30	0.63	2.20	0.01	1.10	0.02	1.13	3.2	684

ตารางที่ 4.1.1 ค่าลักษณะสมบัติรูพรุนของ RF Sonogel และ RF Gel ที่สภาวะต่างๆ

จากตารางที่ 4.1.1 บ่งบอกว่าภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W เดียวกัน อิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ในการเตรียม จะส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ (V_{Meso}) หรือช่องว่างระหว่างอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติเท่านั้น ดังจะเห็นได้จากค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (V_{Micro}) และปริมาตรรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ (V_{Macro}) ของ RF Sonogel และ RF Gel มีความแตกต่างกันน้อยมาก

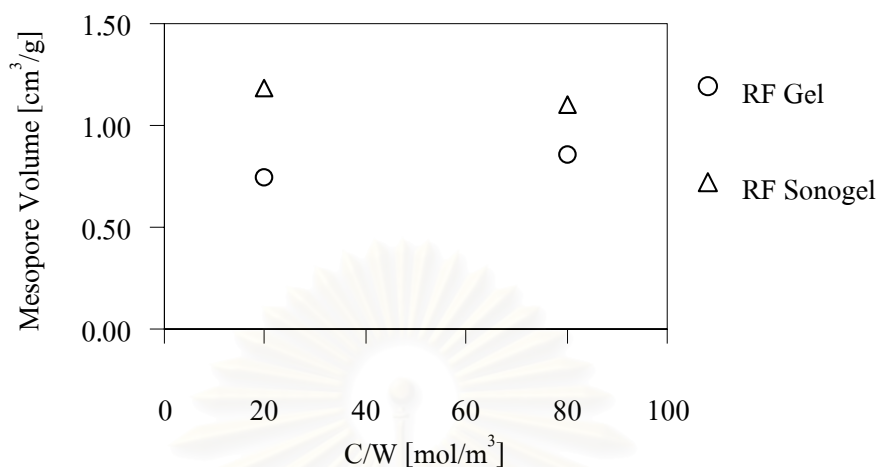
เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิว BET (S_{BET}) พบว่าปริมาณดังกล่าวของ RF Sonogel และ RF Gel มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยสืบเนื่องจากปริมาณดังกล่าวเกี่ยวข้องกับรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ [S. Lowell et.al, 1979] ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าไม่มีความแตกต่างกันของปริมาตรรูพรุนในช่วงดังกล่าว

4.1.4.2 ลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมิโซพอร์

จากตารางที่ 4.1.1 ได้แสดงให้เห็นแล้วว่าอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ของ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล เท่านั้น ดังนั้นในหัวข้อนี้จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์

เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.1.1 และ รูปที่ 4.1.5 พบว่า RF Sonogel มีปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ มากกว่า RF Gel ทั้งในกรณีที่มี C/W เท่ากับ 20 และ 80 mol/m³

จากผลดังกล่าวบ่งบอกว่าเมื่อใช้คลื่นเหนือเสียงในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล จะมีปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์เพิ่มขึ้น และเมื่อค่า C/W มีค่าน้อย RF Sonogel จะมีปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์แตกต่างกับ RF Gel อย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.1.5 แสดงค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) ที่ค่า C/W ต่างๆ (แกนนอน) ของ RF Sonogel และ RF Gel

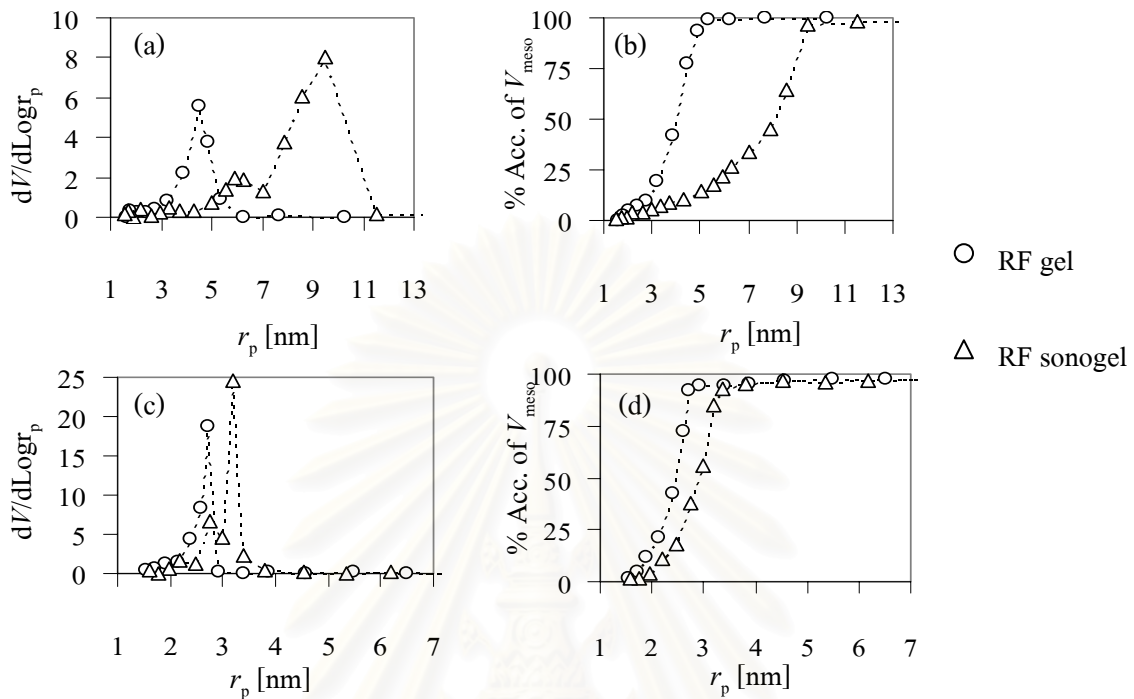
พิจารณา RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m³ พบว่า การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ RF Sonogel ดังรูปที่ 4.1.6 (a) มีแนวโน้มใหญ่กว่า RF Gel อย่างชัดเจน ซึ่งค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุน (R_p) ของ RF Sonogel ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.1.1 มีค่ามากกว่า RF Gel ถึง 2 เท่า

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.1.6 (b) พบว่ารูพรุนภายในช่วงมีโซพอร์ทั้งหมดของ RF Gel มีขนาดรัศมีรูพรุนเล็กกว่า 5 นาโนเมตร ในขณะที่รูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ RF Sonogel มีขนาดรัศมีรูพรุนเล็กกว่า 5 นาโนเมตร อยู่เพียง 15 % ของปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ซึ่งปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์อีกกว่า 85 % ของ RF Sonogel มีขนาดรัศมีรูพรุนอยู่ระหว่าง 5 ถึง 10 นาโนเมตร

สำหรับในกรณีของ RF Sonogel และ RF Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m³ พบว่า การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ RF Sonogel ดังรูปที่ 4.1.6 (c) มีแนวโน้มของขนาดรูพรุนในช่วงดังกล่าวใหญ่กว่า RF Gel เพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับในกรณีที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m³

และเมื่อพิจารณาตารางที่ 4.1.1 จะเห็นได้ว่า ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (R_p) ของ RF Sonogel มีขนาดใหญ่กว่า RF Gel เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

พิจารณารูปที่ 4.1.6 (d) ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของทั้ง RF Sonogel และ RF Gel เกือบทั้งหมดมีรัศมีรูพรุนระหว่าง 0.5 ถึง 3 นาโนเมตร



รูปที่ 4.1.6 การกระจายขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (r_p) ของ RF Sonogel และ RF Gel เมื่อค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m^3 และ (c) 80 mol/m^3 และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสะสมของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) และมีร์ซีมิในช่วงดังกล่าว (แกนนอน) ของ RF Sonogel และ RF Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (b) 20 mol/m^3 และ (d) 80 mol/m^3

จากงานวิจัยของ T. Yamamoto และคณะ [T. Yamamoto et.al., 2002] ที่ศึกษาเกี่ยวกับขนาดของอนุภาคปฐมภูมิของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ด้วยการใช้เทคนิควิธี Light Scattering พบว่า เมื่อขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ ของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล มีค่าเพิ่มขึ้น แล้วรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้น รวมถึงมีปริมาตรรูพรุนในช่วงดังกล่าวเพิ่มขึ้นด้วย

เมื่อพิจารณาผลการวัดลักษณะสมบัติรูพรุนตามที่ได้กล่าวไปแล้วว่า RF Sonogel มีปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และมีขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าว มากกว่าและใหญ่กว่า RF Gel ตามลำดับ ซึ่งอาจจะแสดงถึงความเป็นไปได้ว่าขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ของ RF Sonogel มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า RF Gel ตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนๆที่ 4.1.1 และ 4.1.3 ว่าอิทธิพลของคลื่นเหนือเสียงน่าจะช่วยเร่งการรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นและ

อนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติม ด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการยึดเกาะกันของอนุภาคปฐมภูมิจนเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ และมีความเป็นไปได้ว่าขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ของ RF Sonogel น่าจะมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า RF Gel

4.2 ลักษณะสมบัติรูพรุนของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ภายหลังการเผาให้เป็นคาร์บอน หรือ คาร์บอนเจล

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ว่าคลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน จะช่วยพัฒนาขั้นตอนปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน ซึ่งเกี่ยวข้องกับกลไกการยึดเกาะและการเติบโตของขนาดอนุภาคปฐมภูมิซึ่งยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ทำให้ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล มีความแข็งแรงทนต่อการยุบตัวเชิงปริมาตร หลังการอบแห้งแบบเย็นเยือกและมีลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่ดี

ในหัวข้อนี้จะศึกษาถึงผลของการเผาให้เป็นคาร์บอน (Carbonization) ของวัสดุดังกล่าว ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ด้วยการพิจารณาลักษณะสมบัติรูพรุนภายหลังจากการเผาให้เป็นคาร์บอน

ผลการทดลองและการอภิปรายผลในส่วนนี้ กำหนดให้เรียก RF Sonogel เมื่อผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนว่า Carbon Sonogel เช่นเดียวกันเรียก RF Gel เมื่อผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน ว่า Carbon Gel

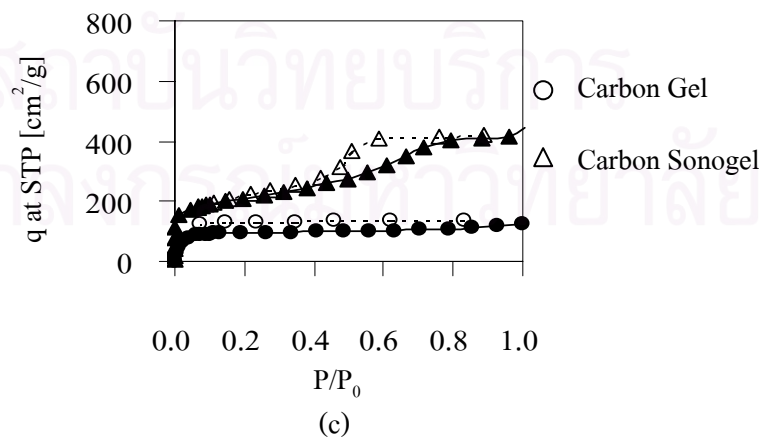
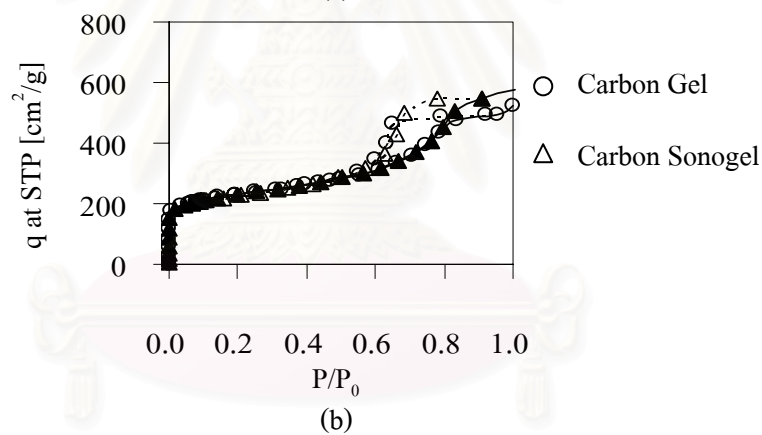
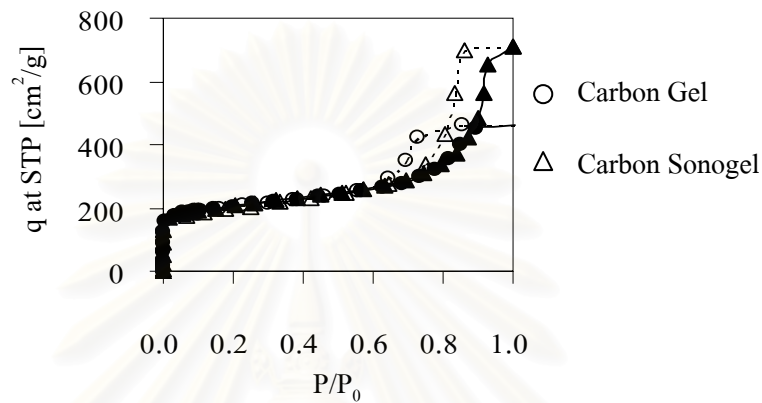
4.2.1 ลักษณะสมบัติรูพรุน

ในหัวข้อนี้จะแสดงถึงลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore) มีโซพอร์ (Mesopore) และ แมคโครพอร์ ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.2.1.1 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในไนโตรเจน

ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังรูปที่ 4.2.1 มีลักษณะเป็น Type IV ตามการจำแนกของ IUPAC เช่นเดียวกับ RF Sonogel และ RF Gel ซึ่งเป็นวัสดุตั้งต้นของคาร์บอนดังกล่าว ลักษณะของไอโซเทอมดังกล่าวบ่งบอกว่ามีโครงสร้างรูพรุนที่มีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ภายในโครงสร้างของคาร์บอน ยกเว้นกรณีของ Carbon Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3 ดังรูปที่ 4.2.1 (c) ซึ่งมีลักษณะคล้าย Type I ซึ่งบ่งบอกว่ามีเพียงรูพรุนในช่วงไมโครพอร์เท่านั้น [K.S.W. Sing et.al., 1982] จากผลดังกล่าวแสดง

ให้เห็นว่าเมื่อค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3 มีเพียง Carbon Sonogel เท่านั้นที่สามารถรักษาโครงสร้างรูพรุนที่มีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ไว้ได้ ในขณะที่โครงสร้างรูพรุนที่มีขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Gel ยุบตัวหลังจากผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 4.2.1 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m^3 , (b) 40 mol/m^3 และ (c) 80 mol/m^3

Samples	C/W [mol/m ³]	P _{US} [W]	ρ _{App} [g/cc]	ρ _T [g/cc]	Pore volume [cm ³ /g]				R _p [nm]	S _{BET} [m ² /g]
					V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Macro}	V _{Total}		
Carbon gel										
CA	20	0	0.80	2.10	0.19	0.53	0.05	0.77	3.6	650
CB	40	0	0.80	2.10	0.17	0.61	0.00	0.77	2.8	750
CC	80	0	1.30	2.00	0.12	0.08	0.07	0.27	N/D	360
Carbon sonogel										
S-CA	20	30	0.63	2.10	0.16	0.93	0.02	1.11	7.0	660
S-CB	40	30	0.73	2.10	0.17	0.71	0.01	0.89	3.2	740
S-CC	80	30	0.85	2.10	0.11	0.54	0.03	0.70	2.0	690

ตารางที่ 4.2.1 ค่าลักษณะสมบัติรูพรุนของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่สภาวะต่างๆ

จากผลของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน และค่าความหนาแน่นจริง (True Density) จาก He-pycnometer สามารถคำนวณลักษณะสมบัติรูพรุนซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.2.1 ประกอบไปด้วยค่าความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density; ρ_{App}) ความหนาแน่นจริง (True density; ρ_T) ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (Micropore Volume; V_{Micro}) ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore Volume; V_{Meso}) ปริมาตรรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ (Macropore Volume, V_{Macro}) ปริมาตรรูพรุนรวม (Total Pore Volume; V_{Total}) ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Peak Radius of Mesopore Size Distribution; R_p) และ ค่าพื้นที่ผิว BET (BET Surface Area; S_{BET}) โดยจะอธิบายต่อไป

พิจารณาตารางที่ 4.2.1 พบว่าทั้ง Carbon Sonogel และ Carbon Gel มีรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วงไมโครพอร์ภายในโครงสร้าง แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนสามารถทำให้เกิดรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ได้ทั้งใน RF Sonogel และ RF Gel ซึ่งเป็นวัสดุตั้งต้นของคาร์บอนดังกล่าว

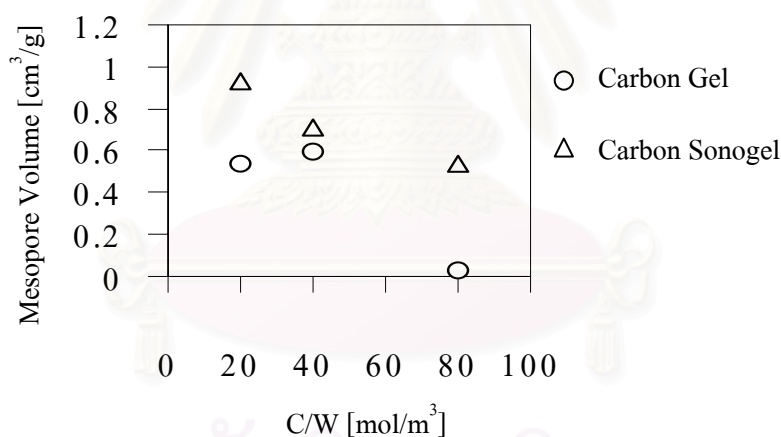
อย่างไรก็ตาม ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ไม่มีค่าแตกต่างกันมากนักระหว่าง Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่มีค่า C/W เหมือนกันเนื่องจากผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอนภายใต้สภาวะการเผาให้เป็นคาร์บอนเดียวกัน

สำหรับลักษณะสมบัติรูพรุนอย่างอื่น สังเกตได้ว่ามีเพียงลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ หรือช่องว่างระหว่างอนุภาคปฐมภูมิที่ยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติเท่านั้นที่มีค่าแตกต่างกัน ดังจะเห็นได้จากค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ (V_{Micro}) และปริมาตรรูพรุนในช่วงแมโครพอร์ (V_{Macro}) ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel มีความแตกต่างกันน้อยมาก

อย่างไรก็ตามภายหลังจากการเผาให้เป็นคาร์บอนค่าพื้นที่ผิว BET (S_{BET}) มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย ยกเว้นในกรณีที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3 Carbon Sonogel และ Carbon Gel มีค่าดังกล่าวแตกต่างกันมาก เนื่องจากการยุบตัวของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Gel หลังการเผาให้เป็นคาร์บอน

4.2.1.2 ลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าภายหลังจากการเผาให้เป็นคาร์บอน ลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel มีความแตกต่างกัน ดังนี้



รูปที่ 4.2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) และ ค่า C/W ต่างๆ (แกนนอน) ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel

ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel แสดงดังตารางที่ 4.2.1 และ รูปที่ 4.2.2 พบว่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel มีปริมาณมากกว่า Carbon Gel ซึ่งคล้ายกับผลของ RF Sonogel และ RF Gel ซึ่งเป็นวัสดุตั้งต้นสำหรับคาร์บอนดังกล่าว

เฉพาะในกรณีที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3 ซึ่งได้ผลที่น่าสนใจ คือ Carbon Sonogel ถูกทำลายปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์น้อยมากหลังจากผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน

ในขณะที่ Carbon Gel พบว่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ถูกทำลายเกือบหมด ภายหลังจากเผาให้เป็นคาร์บอนภายใต้สภาวะเดียวกัน

พิจารณาการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังรูปที่ 4.2.3 ดังนี้

- Carbon Sonogel และ Carbon Gel เมื่อค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3

ในกรณีที่มีค่า C/W น้อย (20 mol/m^3) การกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังรูปที่ 4.2.3 (a) พบว่า Carbon Sonogel มีแนวโน้มการกระจายขนาดของรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ในทิศทางที่มีขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าวใหญ่กว่า Carbon Gel อย่างชัดเจน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2.3 (b) พบว่าขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ที่มีค่าปริมาตรรูพรุนสะสมระหว่าง 10% ถึง 90% ของปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel มีขนาดระหว่าง 3.3 ถึง 7.1 นาโนเมตร และ 2.3 ถึง 4.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุน (R_p) ดังตารางที่ 4.1.1 ของ Carbon Sonogel มีค่า 7.0 นาโนเมตร ในขณะที่ Carbon Gel มีค่า 3.6 นาโนเมตร

จะเห็นได้ว่า Carbon Sonogel มีขนาดของรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ใหญ่กว่าและมีการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าวกว้างกว่า Carbon Gel ภายใต้อุณหภูมิการเตรียมที่มีค่า $C/W = 20 \text{ mol/m}^3$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

- Carbon Sonogel และ Carbon Gel เมื่อค่า C/W เท่ากับ 40 mol/m^3

พิจารณาการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังรูปที่ 4.2.3 (c) พบว่า Carbon Sonogel มีแนวโน้มการกระจายขนาดของรัศมีรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ในทิศทางที่มีขนาดรัศมีใหญ่กว่า Carbon Gel เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อเทียบกับกรณีที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 ในข้างต้น

เมื่อพิจารณาปริมาตรรูพรุนสะสมในช่วงมิโซพอร์ ดังรูปที่ 4.2.3 (d) จะพบว่า 10 % ถึง 90 % ของปริมาตรสะสมในช่วงดังกล่าว ของ Carbon Sonogel มีขนาดของรัศมีรูพรุนอยู่ระหว่าง 2.8 ถึง 3.8 นาโนเมตร ในขณะที่ Carbon gel มีรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าวอยู่ระหว่าง 1.9 ถึง 3.1 นาโนเมตรซึ่งค่าสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุน (R_p) ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ดังตารางที่ 4.1 มีค่าเท่ากับ 3.1 และ 2.8 นาโนเมตร ตามลำดับ

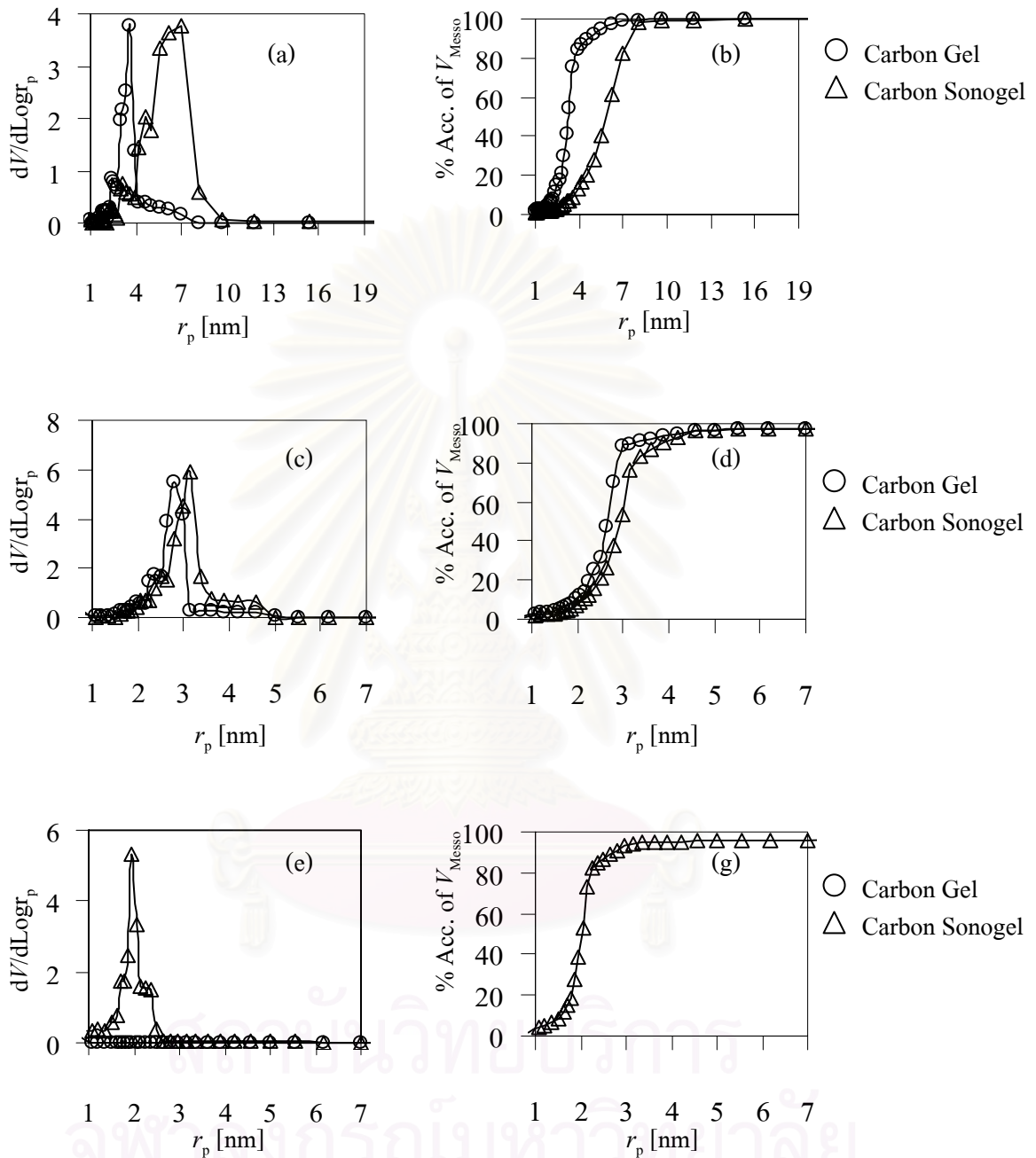
จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อค่า C/W มีค่าเพิ่มขึ้นไม่เกิน 40 mol/m^3 ขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel จะมีความแตกต่างกันเล็กน้อย

- Carbon Sonogel และ Carbon Gel เมื่อค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3

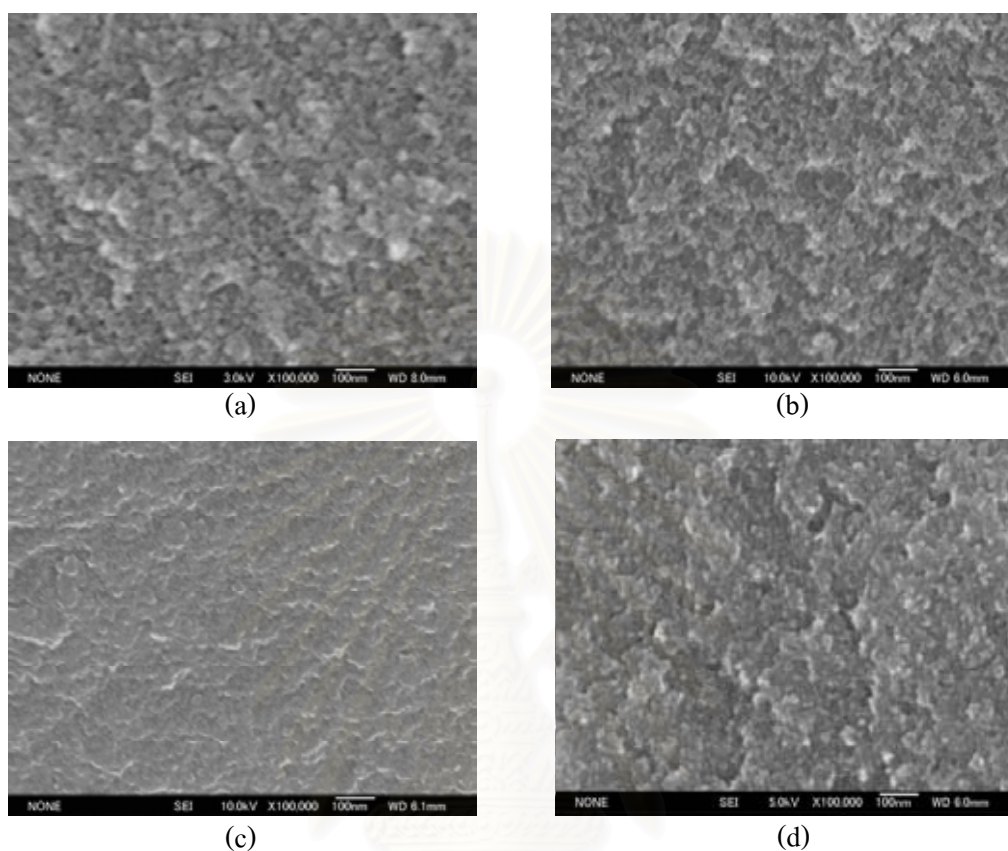
ในผลการทดลองส่วนนี้จะแสดงถึงการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.2.3 (e) จะพบว่า 10 % ถึง 90 % ของปริมาตรสะสมในช่วงดังกล่าวของ Carbon Sonogel มีขนาดของรัศมีรูพรุนอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2.3 นาโนเมตร ในขณะที่ค่ารัศมีสูงสุดของการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (R_p) มีค่า 2.0 นาโนเมตร ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.1.2



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2.3 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (r_p) ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (a) 20 (c) 40 และ (e) 80 mol/m³ และแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสะสมของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ของ Carbon Sonogel และ Carbon Gel ที่ค่า C/W เท่ากับ (b) 20 (d) 40 และ (g) 80 mol/m³



รูปที่ 4.2.4 ภาพถ่าย SEM ของ Carbon Gel ที่มีค่า C/W เท่ากับ (a) 20 mol/m^3 (c) 80 mol/m^3 และ Carbon Sonogel ที่ใช้คลื่นเหนือเสียงกำลัง 30 วัตต์ และมีค่า C/W เท่ากับ (b) 20 mol/m^3 และ (d) 80 mol/m^3

พิจารณารูปที่ 4.2.4 จะได้อย่างชัดเจนว่า Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m^3 สามารถรักษาโครงสร้างรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ภายหลังการเผาให้เป็นคาร์บอน ในขณะที่ Carbon Gel ภายใต้สภาวะการเตรียมเดียวกันไม่สามารถรักษาโครงสร้างรูพรุนในช่วงมิโซพอร์ไว้ได้

จากผลการทดลองสังเกตได้ว่า Carbon Sonogel ยังคงมีปริมาตรรูพรุนในช่วงมิโซพอร์มากกว่า Carbon Gel รวมไปถึงขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าวที่มีขนาดใหญ่กว่าเช่นเดียวกับก่อนผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน อย่างไรก็ตามการเผาให้เป็นคาร์บอนสามารถทำให้เกิดรูพรุนในช่วงไมโครพอร์ภายในโครงสร้างได้ทั้งใน Carbon Sonogel และ Carbon Gel

โดยทั่วไปแล้วคาร์บอนที่ได้จากรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เจล ที่มีค่า C/W มาก ($C/W > 70 \text{ mol/m}^3$) หรือ ค่า pH มาก (> 6.5) จะไม่สามารถรักษารูพรุนในช่วงมิโซพอร์ไว้ได้ ซึ่งสภาวะ

ดังกล่าวเป็นสภาวะที่มีอัตราการกลายเป็นเจลที่เร็วและได้การกระจายขนาดโครงสร้างรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่แคบเนื่องจากอนุภาคปฐุมภูมิตั้งที่ชิดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ มีขนาดอนุภาคเล็ก อย่างไรก็ตามก็ตีภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W ดังกล่าวมักเกิดการยุบตัวของรูพรุนหรือช่องว่างระหว่างอนุภาคปฐุมภูมิภายในโครงสร้าง หลังผ่านกระบวนการเผาให้เป็นคาร์บอน [Nathalie Job et.al., 2004, C. Lin et.al., 1997, J.A. Ritter et.al., 2003, T. Yamamoto et.al., 2001]

แต่ในการทดลองนี้ได้แสดงให้เห็นว่าที่ C/W มีค่ามาก (80 mol/m^3) Carbon Sonogel ถูกทำลายโครงสร้างรูพรุนในช่วงมีโซพอร์น้อยเมื่อเทียบกับ Carbon Gel และยังมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงดังกล่าวแคบ เนื่องจากได้อธิบายไว้ในตอนที่ 4.1 ถึงความเป็นไปได้ว่าคลื่นเหนือเสียงน่าจะช่วยเร่งการรวมกลุ่ม (Cluster) ของสารตั้งต้นและอนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการเติมด้วยปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซนชัน การเติบโต การรวมตัว (Agglomeration) และการชิดเกาะกันของอนุภาคปฐุมภูมิจนเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ ของ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าการชิดเกาะกันของอนุภาคปฐุมภูมิของ RF Sonogel มีความแข็งแรงเนื่องจากการที่อนุภาคปฐุมภูมิตั้งที่ชิดเกาะกันมีขนาดเพิ่มขึ้นตามที่ได้กล่าวมาแล้ว หรือสารตั้งต้นที่เปลี่ยนเป็นอนุพันธ์ของ Hydroxymethyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) มีโอกาสเกิดการเชื่อมต่อกับอนุภาคแรกเริ่มที่เกิดขึ้นก่อนแทนที่จะรวมตัวกันเป็นอนุภาคแรกเริ่มตัวใหม่ ตามที่ได้อธิบายถึงความเป็นไปได้ไว้แล้ว ทำให้ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ที่ใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียมทนต่อการถูกทำลายโครงสร้างรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ภายหลังการเผาให้เป็นคาร์บอน

4.2.2 ค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงที่มีต่อลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์

ในหัวข้อนี้จะแสดงถึงผลของการปรับเปลี่ยนกำลังของคลื่นเหนือเสียงที่มีความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งใช้ในการเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ด้วยกำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ ที่ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel

ในการทดลองส่วนนี้ลักษณะสมบัติรูพรุนที่สนใจได้แก่ ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ และการกระจายขนาดคาร์ซีมีรูพรุนในช่วงดังกล่าว ประเมินได้จากผลของไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ด้วยวิธีของ Dollimore และ Heal ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.2.2.1 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน

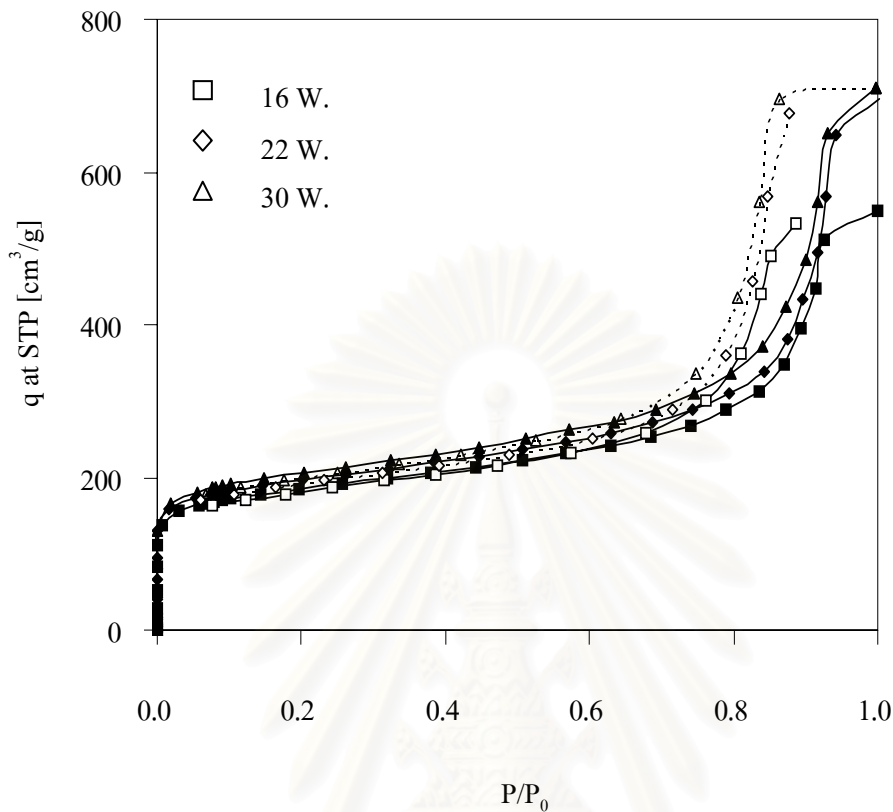
ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ดังรูปที่ 4.2.5 บ่งบอกว่า Carbon Sonogel ซึ่งมีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 และได้มาจากการเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Sonogel ซึ่งใช้คลื่นเหนือเสียงที่มีกำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ ในการเตรียม มีลักษณะไอโซเทอมเป็น Type IV ทั้งหมด ซึ่งบ่งบอกว่ามีรูพรุนภายในโครงสร้างของวัสดุดังกล่าวอยู่ในช่วงมีโซพอร์ [K.S.W. Sing et al., 1982]

นอกจากนั้นยังพบว่าปริมาณการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ของ Carbon Sonogel ที่ได้มาจากการเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Sonogel ที่ใช้คลื่นเหนือเสียงที่มีกำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ ในการเตรียม มีความแตกต่างกันน้อยมาก โดยที่กำลังของคลื่นเหนือเสียง 16 วัตต์ มีค่าปริมาณการดูดซับในโตรเจนสูงสุด ต่ำกว่าที่กำลังของคลื่นเหนือเสียง 22 วัตต์ และ 30 วัตต์ ตามลำดับ

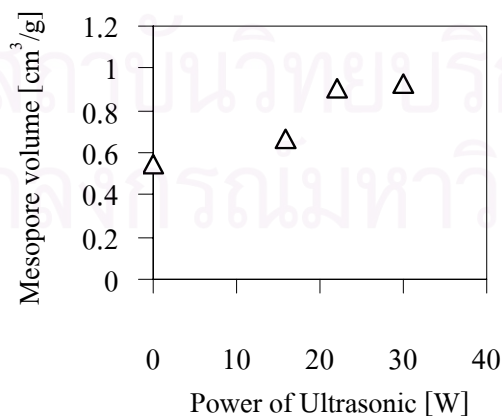
จากผลดังกล่าวสามารถบ่งบอกได้ถึงความแตกต่างของปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ ซึ่งจะได้กล่าวถึงผลการคำนวณต่อไป

Carbon Sonogel ที่สถานะต่างๆ			Pore Volume [cm^3/g]	R_p [nm]
ตัวอย่าง	C/W [mol/m^3]	P_{us} [W]		
S-CA-16	20	16	0.67	6.2
S-CA-22	20	22	0.91	7.1
S-CA-30	20	30	0.93	7.0

ตารางที่ 4.2.2 ผลการประเมินค่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และค่าสูงสุดของการกระจายขนาดคาร์ซีมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel

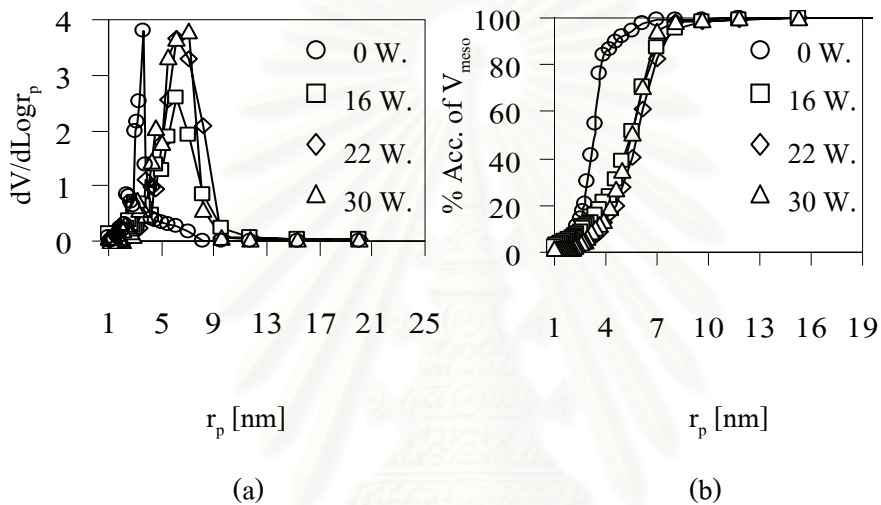


รูปที่ 4.2.5 ไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 และใช้คลื่นเหนือเสียงความถี่ 20 กิโลเฮิรตซ์ ที่มีค่ากำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ ตามลำดับ ในการเตรียม



รูปที่ 4.2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (แกนตั้ง) กำลังของคลื่นเหนือเสียง (แกนนอน) ของ Carbon Sonogel ที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 และเตรียมด้วยคลื่นเหนือเสียงที่มีค่ากำลัง 0, 16, 22 และ 30 วัตต์

พิจารณาปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel ที่ได้จากการเผาให้เป็นคาร์บอนของ RF Sonogel ที่ใช้คลื่นเหนือเสียงที่มีค่ากำลังต่างๆในการเตรียม ดังรูปที่ 4.2.6 และตารางที่ 4.2.2 พบว่าเมื่อเพิ่มกำลังของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ในขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชันแล้ว ปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามจะเริ่มมีความแตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.2.7 (a) การกระจายขนาดคาร์ซีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ และ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสะสมในช่วงมีโซพอร์กับคาร์ซีรูพรุน ของ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m^3 และใช้คลื่นเหนือเสียงกำลัง 0, 16, 22 และ 30 วัตต์ ในการเตรียม

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2.7 (a) จะเห็นได้ว่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ของ Carbon Sonogel ที่ได้จากการการใช้คลื่นเหนือเสียงที่มีค่ากำลังแตกต่างกันระหว่างขั้นตอน โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน มีการกระจายขนาดคาร์ซีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์แตกต่างกันน้อยมาก ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดคาร์ซีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ได้น้อยมาก และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.2.7 (b) จะพบว่าปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์มีขนาดคาร์ซีรูพรุนอยู่ระหว่าง 2.7 ถึง 8 นาโนเมตร และมีค่าสูงสุดของการกระจายขนาดคาร์ซีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์, R_p , เป็น 6.2, 6.2 และ 7 นาโนเมตร ของ Carbon Sonogel ที่ได้จากการใช้คลื่นเหนือเสียงกำลัง 16, 22 และ 30 วัตต์ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.2.2

อย่างไรก็ตาม Carbon Sonogel ก็ยังมีขนาดคาร์ซีรูพรุนและปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ใหญ่กว่าและมากกว่า Carbon Gel ตามลำดับ แม้ว่าจะลดกำลังของคลื่นเหนือเสียงในการเตรียมก็ตาม ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวระหว่าง Carbon Sonogel และ Carbon Gel ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.2

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

โดยปรกติแล้วการเตรียมคาร์บอนที่ได้จาก ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง หรือ ค่า C/W มาก ($C/W > 70 \text{ mol/m}^3$) คาร์บอนที่ได้ไม่สามารถรักษารูพรุนในช่วงมีโซพอร์ (Mesopore) ไว้ได้ภายหลังการเผาให้เป็นคาร์บอน [N. Job et.al., 2004] เนื่องด้วย ขนาดอนุภาคปฐมภูมิซึ่งยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติมีขนาดเล็ก ภายใต้สภาวะการเตรียมดังกล่าวทำให้ ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ไม่มีความแข็งแรงพอที่จะทนต่อการยุบตัวของรูพรุนในช่วงมีโซพอร์หรือช่องว่างระหว่างอนุภาคปฐมภูมิภายหลังการเผาให้เป็นคาร์บอน อย่างไรก็ตามสภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W มาก มีความน่าสนใจเนื่องจากถ้าสามารถรักษารูพรุนในช่วงมีโซพอร์ไว้ได้ คาร์บอนจะมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่แคบเพราะอนุภาคปฐมภูมิซึ่งยึดเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติมีขนาดเล็ก [T. Yamamoto et.al., 2001]

ผลการทดลองในงานวิจัยนี้ ได้แสดงให้เห็นแล้วว่าคลื่นเหนือเสียงเมื่อใช้ระหว่างขั้นตอนโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ของการเตรียม ริโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ภายใต้สภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W มาก ($C/W = 80 \text{ mol/m}^3$) ภายหลังจากการเผาให้เป็นคาร์บอน คาร์บอนที่ได้สามารถรักษารูพรุนในช่วงมีโซพอร์ไว้ได้ และมีการกระจายขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงดังกล่าวแคบ กว่า 90 % ของปริมาณรูพรุนในช่วงดังกล่าวอยู่ระหว่าง 1 – 2.3 นาโนเมตร [N. Tonanon et.al., 2005]

สำหรับผลการศึกษานี้ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการ โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ของ RF Gelสามารถลดระยะเวลาในการกลายเป็นเจลได้อย่างมาก

2. การใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการโซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ของ RF Gel ไม่ทำให้หมู่ฟังก์ชัน ของรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล เปลี่ยนแปลง
3. รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ที่เตรียมขึ้นด้วยการใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการ โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน มีความแข็งแรงทนต่อการหดตัวเชิงปริมาตรภายหลังการอบแห้งแบบเย็นเยือก
4. การใช้คลื่นเหนือเสียงในกระบวนการ โซล-เจล โพลีคอนเดนเซชัน ส่งผลต่อลักษณะสมบัติรูพรุนของ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ภายหลังการอบแห้งแบบเย็นเยือก เฉพาะรูพรุนที่มีขนาดในช่วงมีโซพอร์เท่านั้น โดยส่งผลดังนี้
 - 4.1 ปริมาตรรูพรุนในช่วงมีโซพอร์มีปริมาณเพิ่มขึ้น
 - 4.2 ขนาดรัศมีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์มีขนาดใหญ่ขึ้น และจะเห็นผลอย่างชัดเจนเมื่อค่า C/W มีค่าน้อย
5. ผลของการปรับเปลี่ยนค่ากำลังของคลื่นเหนือเสียงที่ใช้ในการเตรียมมีผลน้อยมากต่อลักษณะสมบัติรูพรุน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การเตรียมรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ด้วยการใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียมมีข้อจำกัดคือสามารถเตรียมได้ในปริมาณน้อยไม่เกิน 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. เนื่องจากรีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เจล ซึ่งได้จากการใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียม มีความทนต่อการยุบตัวเชิงปริมาตร โดยเฉพาะเมื่อสภาวะการเตรียมที่มีค่า C/W ต่ำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าสามารถเปลี่ยนวิธีการอบแห้งแบบเย็นเยือกไปเป็นการอบแห้งแบบอื่นที่ใช้เวลาในการอบแห้งรวดเร็วขึ้นและประหยัด
3. จากการศึกษาพบว่ามีความเป็นไปได้ในการเตรียมคาร์บอนที่มีรูพรุนซึ่งมีความต่อเนื่องกัน (Interconnected Pore) และมีขนาดใหญ่ในระดับเมโครพอร์ด้วยการใช้คลื่นเหนือเสียงในการเตรียม

รายการอ้างอิง

- A. Henglein, , C. Kormann. Scavenging of OH Radicals Produced in the Sonolysis of Water. Int. J. Radiat. Biol. 48 (1985): 251-258.
- A. Henglein. Sonochemistry: Historical Developments and Modern Aspects. Ultrasonics 25 (1987): 6-16.
- C. Lin, J.A. Ritter. Effect of Synthesis pH on the Structure of Carbon Xerogels. Carbon 5 (1997): 1271-1278.
- H. Tamon, H. Ishizak. SAXS Study on Gelation Process in Preparation of Resorcinol - Formaldehyde Aerogel. J. of Coll. and Interface Sci. 206 (1998): 577-582.
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki. Influence of Freeze-Drying Conditions on the Mesoporosity of Organic Gels as Carbon Precursors. Carbon 38 (2000): 1099 - 1105.
- H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki. Preparation of Mesoporous Carbon by Freeze Drying. Carbon 37 (1999): 2049 - 2055.
- H. Tamon, H. Ishizaka. Influence of Gelation Temperature and Catalyst on the Mesoporous Structure of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels. J. of Colloid and Interface Sci. 223 (2000): 305-307.
- H. Thompson, L. K. Doraiswamy. Sonochemistry: Science and Engineering. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 1215-1249.
- H. Marsh, F.R. Reinoso. Science of Carbon Materials, 2000.
- I. Tanahashi, A. Yoshida and A. Nishino. Characterization of activated carbon fiber cloths for electric double-layer capacitors by adsorption method. Carbon 29 (1991):1033 - 1037.
- J.A. Ritter , S.A. Al-Muhtasep. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. Adv. Mater. 15 No.2 (2003): 101-114.
- J.A. Ritter, C. Lin. Effect of Synthesis pH on the Structure of Carbon Xerogel. Carbon 35 No.9 (1997): 1271-1278.
- J.D. Mellor. Fundamentals of Freeze Drying. New York: Academic Press, 1978.

- J.L. Kasmitter, S.T. Mayer, R.W. Pekala. U.S. Patent 5 789 388, 1998.
- K.S.W. Sing, S.J. Gregg. Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd edition. New York: Academic Press, 1982.
- N. Tonanon, A. Siyasukh, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S.R. Mukai, H. Tamon. Improvement of Mesoporosity of Carbon Cryogels by Ultrasonic Irradiation. Carbon 43 (2005): 525-521.
- N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard. Porous Carbon Xerogels with Texture Tailored by pH Control during Sol-Gel Process. Carbon 42 (2004): 619-628.
- P. Riesz, T. Kondo, C. Krishna. Sonochemistry of Volatile and Non-Volatile Solutes in Aqueous Solutions: E.P.R. and Spin Trapping Studies. Ultrasonics 28 (1990): 295-303.
- R.W. Pekala, J.C. Faemer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn. Carbon Aerogels for Electrochemical Applications. J. Non-Cryst. Solids 225 (1998): 74-80.
- R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. Lemay. In Chemical Processing of Advanced Materials. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1992.
- R.W. Pekala. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. J. of Mat. Sci. 24 (1989): 3221-3227.
- R.W. Pekala. U.S. Patent 4 873 218, 1989.
- S. Lowell, J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity. 2nd edition. New York: Chapman and Hall, 1984.
- S. Sircar, T.C. Golden, M.B. Rao. Activated Carbon for Gas Separation and Storage. Carbon 34 (1996): 1-12.
- T. Javed, T. J. Mason, S. S. Phull, N. R. Baker, A. Robertson. Influence of Ultrasound on the Diels-Alder Cyclization Reaction: Synthesis of Some Hydroquinone Derivatives and Lonapalene, and Anti-Psoriatic Agent. Ultrason. Sonochem. 2 (1995): 3-4.
- T. Kondo, V. Misik, P. Riesz. Sonochemistry of Cytochrome c. Evidence for Superoxide Formation by Ultrasound in Argon- Saturated Aqueous Solution. Ultrason. Sonochem. 3 (1996): 193-199.

- T. Yamamoto, S.R. Mukai, A. Endo, M. Nakaiwa and H. Tamon. Interpretation of Structure Formation during the Sol-gel Transition of a Resorcinol-Formaldehyde Solution by Population Balance. J. of Colloids Interface Sci. 264 (2003): 532-537.
- T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon. Control of Mesoporosity of Carbon Gels Prepared by Sol-gel Polycondensation and Freeze Drying. J. Non-Cryst Solids 288 (2001): 46-55.
- T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S.R Mukai, H. Tamon. Dynamic and Static Light Scattering on the Sol-gel Transition of Resorcinol-Formaldehyde Aqueous Solution. J. of Colloids Interface Sci. 245 (2002): 391-396.
- Y.H. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn. Mechanism of Lithium Insertion in Hard Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resins. Carbon 34 (1996): 193-200.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ก. ผลการทดลอง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.1 ผลไอโซเทอมการดูดซับ-คายซับ (Adsorption - Desorption Isotherm) ของไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน ของ RF Sonogel และ RF Gel

C/W = 20 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	500.10	0.91	0.00	0.00	863.98	1.00
33.70	0.00	498.98	0.88	32.94	0.00	802.71	0.98
74.65	0.01	495.78	0.85	73.76	0.02	798.90	0.95
82.53	0.02	496.92	0.81	79.84	0.02	792.08	0.92
85.01	0.03	478.28	0.79	82.07	0.03	782.43	0.90
87.04	0.03	430.91	0.77	84.03	0.03	594.72	0.88
88.97	0.04	323.77	0.75	85.86	0.04	486.01	0.87
90.68	0.04	251.26	0.70	87.47	0.04	419.54	0.86
92.24	0.04	213.43	0.64	88.71	0.04	371.50	0.84
93.87	0.05	200.46	0.60	90.05	0.05	346.37	0.83
94.84	0.05	183.06	0.54	91.59	0.05	321.90	0.82
97.90	0.06	168.38	0.48	94.76	0.06	301.17	0.80
99.18	0.06	155.79	0.42	95.93	0.07	271.96	0.77
100.60	0.07	148.04	0.37	97.02	0.07	254.32	0.73
101.66	0.07			98.48	0.07	238.42	0.70
102.56	0.08			99.58	0.08	222.56	0.66
103.64	0.08			100.43	0.08	211.13	0.63
104.70	0.09			101.21	0.09	197.60	0.56
105.51	0.09			102.08	0.09	180.00	0.50
106.61	0.10			103.26	0.10	171.56	0.45
มีต่อหน้าถัดไป							

C/W = 20 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
107.41	0.10			103.89	0.10	160.70	0.40
128.10	0.22			124.91	0.22	152.67	0.36
136.43	0.27			134.35	0.28		
145.23	0.33			142.10	0.33		
155.53	0.39			150.98	0.38		
163.81	0.44			160.81	0.44		
174.20	0.50			170.63	0.50		
186.91	0.55			183.15	0.55		
199.17	0.61			195.37	0.61		
217.77	0.66			212.39	0.66		
236.43	0.72			229.24	0.72		
265.06	0.77			253.46	0.77		
309.25	0.82			286.08	0.82		
380.55	0.86			342.76	0.87		
506.55	0.94			461.64	0.91		
611.57	1.00			553.23	1.00		
				754.38	1.00		
				954.75	1.00		

ตารางที่ ก.1 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF Gel และ RF Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m³

C/W = 80 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	673.38	1.00	0.00	0.00	711.19	0.96
41.10	0.00	580.89	0.99	37.68	0.00	703.65	0.93
100.66	0.01	579.39	0.95	95.60	0.01	708.91	0.89
118.75	0.03	575.45	0.92	122.04	0.02	697.89	0.87
122.31	0.03	573.28	0.88	126.30	0.03	694.86	0.84
125.18	0.03	570.11	0.85	129.27	0.03	690.50	0.81
127.64	0.04	567.80	0.82	131.87	0.04	692.26	0.79
129.98	0.04	564.54	0.79	134.58	0.04	683.95	0.74
132.37	0.04	559.99	0.74	136.38	0.04	674.43	0.70
134.62	0.05	556.81	0.71	138.11	0.05	643.74	0.67
136.11	0.05	555.20	0.66	140.49	0.05	526.77	0.66
137.56	0.05	548.83	0.62	143.25	0.05	449.97	0.63
141.97	0.06	491.48	0.61	147.78	0.06	368.89	0.60
143.52	0.07	401.42	0.58	149.42	0.07	330.93	0.55
145.65	0.07	335.02	0.55	151.38	0.07	294.04	0.51
147.70	0.08	298.66	0.50	153.00	0.08	271.46	0.46
149.55	0.08	270.18	0.45	154.35	0.08	258.01	0.42
151.08	0.08	251.34	0.40	155.99	0.08	242.47	0.38
152.59	0.09	236.91	0.36	157.44	0.09		
153.94	0.09			158.70	0.09		
155.61	0.10			160.34	0.10		
156.90	0.10			161.60	0.10		
191.10	0.22			163.32	0.11		
206.66	0.27			198.52	0.23		
222.21	0.33			212.24	0.28		
238.39	0.38			228.87	0.34		
255.24	0.44			243.10	0.39		
276.79	0.50			259.82	0.45		
303.22	0.55			281.23	0.50		
336.14	0.60			304.69	0.56		

มีต่อหน้าถัดไป

C/W = 80 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
388.16	0.65			328.38	0.61		
456.37	0.71			363.51	0.66		
526.72	0.76			432.55	0.70		
565.39	0.85			523.60	0.77		
570.95	0.91			622.00	0.81		
574.33	0.96			702.77	0.91		
590.02	1.00			709.56	0.98		
678.07	1.00			723.85	1.00		
				777.45	1.00		

ตารางที่ ก.2 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ RF Gel และ RF Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m³

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C/W = 20 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	464.38	1.00	0.00	0.00	711.03	1.00
3.81	0.00	460.65	0.85	5.58	0.00	695.92	0.86
15.16	0.00	421.17	0.73	22.12	0.00	561.54	0.84
33.94	0.00	349.97	0.69	49.27	0.00	436.48	0.81
60.29	0.00	291.53	0.64	87.37	0.00	335.51	0.75
90.29	0.00	255.70	0.56	130.26	0.00	277.59	0.64
123.89	0.00	236.09	0.46	166.62	0.02	247.38	0.52
155.68	0.00	223.85	0.37	181.05	0.06	229.88	0.42
175.69	0.03	214.80	0.30	185.91	0.08	217.61	0.34
183.68	0.06	205.98	0.23	187.14	0.08	205.37	0.25
186.73	0.07	198.33	0.16	189.02	0.09	195.33	0.18
188.31	0.08	190.44	0.11	191.00	0.10	185.99	0.12
190.22	0.09	182.55	0.06	198.30	0.15	176.59	0.07
192.27	0.10			206.40	0.20		
198.55	0.14			214.15	0.26		
205.50	0.20			222.78	0.32		
212.26	0.26			230.75	0.39		
219.69	0.32			239.90	0.45		
227.06	0.38			249.81	0.51		
234.32	0.45			261.60	0.57		
242.81	0.51			272.66	0.63		
252.31	0.57			289.03	0.69		
264.02	0.63			309.13	0.75		
277.44	0.68			335.27	0.80		
296.21	0.73			371.12	0.84		
322.72	0.78			423.55	0.87		
355.59	0.82			484.59	0.90		
398.91	0.85			561.70	0.92		
448.75	0.89			651.70	0.93		

ตารางที่ ก.3 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ในโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Gel และ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m³

C/W = 20 mol/m ³							
Power = 16 W				Power = 22 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	533.28	0.89	0.00	0.00	677.36	0.88
3.29	0.00	489.13	0.85	4.45	0.00	567.52	0.85
13.20	0.00	439.57	0.84	17.65	0.00	457.05	0.83
29.53	0.00	363.16	0.81	39.37	0.00	359.91	0.79
52.43	0.00	300.71	0.76	65.30	0.00	289.87	0.72
81.67	0.00	257.97	0.68	95.68	0.00	250.71	0.60
111.09	0.00	231.58	0.57	129.56	0.00	229.78	0.49
138.22	0.01	215.55	0.47	158.93	0.02	215.46	0.39
155.57	0.03	204.16	0.39	172.19	0.05	205.45	0.31
163.03	0.06	195.41	0.32	177.05	0.07	195.32	0.23
166.02	0.07	186.52	0.24	178.54	0.08	186.27	0.16
167.77	0.08	178.55	0.18	180.37	0.09	177.74	0.11
169.65	0.09	171.23	0.12	182.41	0.10	169.24	0.06
171.67	0.10	163.48	0.08	189.11	0.15		
177.83	0.14			196.54	0.20		
184.64	0.20			204.10	0.26		
191.64	0.26			211.80	0.32		
198.79	0.32			219.07	0.39		
206.07	0.38			227.63	0.45		
213.82	0.44			236.44	0.51		
221.76	0.51			246.25	0.57		
231.30	0.57			257.67	0.63		
240.74	0.63			271.22	0.69		
253.82	0.69			287.79	0.74		
268.29	0.74			310.10	0.79		
287.65	0.79			339.36	0.84		
313.01	0.83			381.58	0.88		
347.80	0.87			434.30	0.90		
395.39	0.89			494.59	0.92		
447.77	0.92			567.18	0.93		

มีต่อหน้าถัดไป

C/W = 20 mol/m ³							
Power = 16 W				Power = 22 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
511.92	0.93			647.77	0.94		
548.67	1.00			695.92	1.00		

ตารางที่ ก.4 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 20 mol/m³

C/W = 40 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	492.61	0.92	4.01	0.00	549.34	0.91
3.63	0.00	488.34	0.79	15.84	0.00	545.04	0.78
14.11	0.00	465.51	0.65	35.40	0.00	499.36	0.68
31.58	0.00	402.28	0.63	58.90	0.00	427.68	0.66
55.95	0.00	346.03	0.60	86.35	0.00	362.17	0.63
84.00	0.00	304.57	0.55	117.65	0.00	315.78	0.57
115.44	0.00	279.16	0.47	152.00	0.00	285.66	0.49
146.78	0.00	261.80	0.39	180.10	0.02	265.69	0.42
174.95	0.01	249.39	0.33	196.09	0.04	252.25	0.34
193.68	0.03	237.19	0.25	203.02	0.07	238.00	0.27
202.49	0.06	226.49	0.19	205.69	0.08	227.87	0.21
206.14	0.07	216.61	0.13	208.53	0.09	218.39	0.16
208.39	0.08	207.24	0.09	211.30	0.10	209.06	0.11
210.87	0.09			219.78	0.14	199.29	0.07
213.38	0.10			229.41	0.20		
221.21	0.14			239.33	0.26		
229.94	0.19			249.70	0.32		
239.19	0.25			260.51	0.38		

มีต่อหน้าถัดไป

C/W = 40 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
248.88	0.31			272.29	0.44		
259.53	0.37			285.51	0.50		
270.17	0.44			299.71	0.56		
282.49	0.50			317.41	0.62		
296.27	0.56			340.46	0.67		
313.73	0.61			369.37	0.72		
334.39	0.66			404.76	0.76		
360.07	0.71			451.54	0.80		
394.69	0.75			505.73	0.83		
435.23	0.79			548.17	0.91		
478.73	0.83			577.91	1.00		
492.51	0.96						
525.01	1.00						

ตารางที่ ก.5 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ใน โตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Gel และ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 40 mol/m³

C/W = 80 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
0.00	0.00	136.10	0.83	4.89	0.00	419.53	0.89
5.76	0.00	135.40	0.62	19.36	0.00	414.93	0.76
16.41	0.00	134.70	0.46	43.37	0.00	409.50	0.58
30.93	0.01	133.20	0.34	77.10	0.00	368.28	0.51
47.85	0.01	132.50	0.23	114.84	0.00	311.73	0.48
65.30	0.02	130.90	0.14	152.15	0.01	276.48	0.42
79.93	0.04	126.90	0.07	171.74	0.04	256.06	0.35
มีต่อหน้าถัดไป							

C/W = 80 mol/m ³							
Power = 0 W				Power = 30 W			
Adsorption		Desorption		Adsorption		Desorption	
Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀	Vol	P/P ₀
86.30	0.06			179.88	0.07	237.85	0.27
89.07	0.08			183.37	0.08	223.09	0.22
90.78	0.09			186.84	0.09	208.63	0.16
91.43	0.10			190.14	0.10	196.67	0.11
92.24	0.11			199.11	0.14	184.28	0.07
93.27	0.13			209.10	0.20		
93.90	0.19			219.46	0.25		
94.69	0.26			231.63	0.32		
96.53	0.33			243.50	0.38		
98.92	0.41			258.12	0.44		
99.96	0.49			275.23	0.50		
101.43	0.56			294.53	0.55		
103.56	0.63			319.57	0.61		
107.44	0.71			347.24	0.66		
109.02	0.79			382.20	0.71		
112.88	0.85			404.56	0.79		
117.14	0.93			411.44	0.88		
122.08	1.00			417.34	0.96		
				441.80	1.01		

ตารางที่ ก.6 แสดงผลการการดูดซับ-คายซับ ไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ของ Carbon Gel และ Carbon Sonogel ที่มีค่า C/W เท่ากับ 80 mol/m³

ก.2 เวลาในการกลายเป็นเจล

Samples	C/W	P_{US} [W]	Gelation time
	[mol/m³]		[min]
RF Gel	0	0	-
	20	0	2,160
	40	0	1,440
	80	0	1,080
RF Sonogel	0	30	-
	20	16	300
	20	22	155
	20	30	130
	40	16	180
	40	22	145
	40	30	100
	80	16	110
	80	22	83
	80	30	50

ตารางที่ ก. 7 แสดงเวลาในกอกสรกลายเป็นเจลของ RF Sonogel และ RF Gel
ที่สภาวะการเตรียมต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by ultrasonic irradiation

N. Tonanon^{a,*}, A. Siyasukh^a, W. Tanthapanichakoon^b, H. Nishihara^c,
S.R. Mukai^c, H. Tamon^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b National Nanotechnology Center, 111 Thailand Science Park, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

^c Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Kyoto 615-8510, Japan

Received 25 August 2004; accepted 9 October 2004

Available online 24 November 2004

Abstract

Mesoporous carbon gels are usually obtained by pyrolyzing resorcinol–formaldehyde (RF) gels, which are synthesized via the sol–gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde in a slightly basic aqueous solution followed by drying. However, mesoporous carbon gels cannot be prepared under the conditions of high catalyst concentration or high pH of RF solution even by using supercritical drying or freeze drying. In this work, mesoporosity of carbon cryogels is improved by ultrasonic irradiation to RF solution. It is found that the gelation time of RF solution becomes greatly short by ultrasonic irradiation and that ultrasonic can improve mesoporosity of carbon cryogels prepared at high catalyst concentration (C/W). Although the carbon cryogels prepared from $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ have no mesopores, the carbon sonogels prepared by ultrasonic irradiation under the same catalyst condition have sharp mesopore size distribution. The utilization of ultrasonic in the preparation of RF gel is an interesting way in improving mesoporosity of carbon gels prepared at high C/W or pH.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Porous carbon; B. Pyrolysis; C. Adsorption, Scanning electron microscopy; D. Porosity

1. Introduction

RF gel was first synthesized by Pekala et al. by sol–gel polycondensation of resorcinol (R) and formaldehyde (F) with sodium carbonate (C) as a basic catalyst [1–4]. Carbon cryogels prepared by freeze drying and pyrolysis of RF gels are porous materials with moderately high BET surface areas ($500\text{--}1200 \text{ m}^2/\text{g}$) and large mesopore volume ($>0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$) [5], therefore, carbon cryogels are suitable for many applications such as column packing materials for high-performance liquid chromatography, electrode materials for electric double layer capacitors and materials for catalyst supports

(both metal catalyst and enzyme). Morphologies and porous properties of carbon cryogels can be changed in many ways. From previous work [6–9], the effect of catalyst concentration, drying conditions of gels, gelation conditions and carbonizations on porous properties of RF carbon cryogels, have been investigated. The effect of surfactant types and concentrations was also studied [10]. Previous works on the effect of synthesis method (RF sol–gel polycondensation) such as reactant concentration, initial pH of RF solutions, gelation and curing on the properties of RF gel have been reported in the review [11].

The unique power of ultrasonic in driving chemical reactions under extreme conditions comes from the hot-spot and thermal theories [12], extreme pressures and hot spots accompanied by rapid heating and cooling

* Corresponding author. Tel.: +66 2 218 6865; fax: +66 2 218 6877.
E-mail address: nattaporn.t@chula.ac.th (N. Tonanon).

created by cavitation bubble collapse [13]. Cavitation has three stages, nucleation, growth and impulsive collapse of cavitating bubbles [14]. The number of cavitation site depends on the ultrasonic intensity [15].

Since there are many special properties can be obtained after sonication, there are many works such as polymerization and other chemical reactions accelerated by ultrasonics. In some materials, structure has been improved outstandingly by ultrasonic irradiation. Most of interesting works and unique role of ultrasonic in chemistry can be found in the reviews [13–15]. Ultrasonic is found to be very helpful by increasing reaction rates and yields of products, shortening the reaction time, altering the reaction path and making milder reaction conditions (lower temperature) possible. Some examples of interesting effects of ultrasonic irradiation on increasing reaction rate and yield, decreasing reaction time and introducing milder reaction condition are obviously shown in increasing the reactivity of reactive metals (Mg, Li or Zn) [15], the addition–rearrangement in the reaction of 4-bromobenzenesulfonyl azide with 1,2-cyclohexadiene and cyclohexene substrates [12] and the synthesis of diaryl ethers [12]. There are many applications of ultrasonic into polymer chemistry for both thermoplastics and thermosetting polymers such as dispersion of particles in polymer matrix, shortening the reaction time [12,16,17]. Many sonochemistry researches have been done in polymerization (initiation) of vinylic monomers such as styrene, methylmethacrylate and *N*-vinylcarbazole [12,15].

When ultrasonic irradiation is applied on sol–gel reaction, sonogel with unique properties such as porous property and density is obtained [14]. The obvious result of ultrasound irradiation is outstandingly shorter gelation time in the preparation of sonogel [14]. In silica sonogel finer, sphere-shaped pore was obtained compared to the silica aerogels [15]. For zirconium sonogel, short gelation time and much smaller particle size was observed after ultrasonic irradiation [15]. For ormosils after sonication, denser structure and less porosity were obtained [14]. Interesting structural changes was found in nanostructural materials [15]. After sonication hydroxyapatite got better crystallinity and shorter reaction time. For MoS₂, a big difference in morphology was observed by high intensity ultrasonic irradiation. Interesting results can be seen from inorganic sonogels. What will happen when ultrasonic is applied into organic resorcinol–formaldehyde polycondensation has not been reported.

In this work, ultrasonic with different intensities is applied to RF gel prepared under different catalyst concentrations (the ratio of catalyst to water, C/W) and the effect of ultrasonic on porous properties of carbon cryogels is clarified. In general by using high C/W (high pH) RF carbon gel with high surface area, good mesoporosity and short gelation time cannot be obtained. Hence, the authors want to emphasize that ultrasonic can make

synthesis of mesoporous RF carbon gel (with short gelation time) at high C/W (high pH) possible. Ultrasonic irradiation in the preparation of RF gel is an interesting way in improving mesoporosity of carbon gels prepared at high C/W (high pH).

2. Experimental

2.1. Preparation of RF sonogels

In order to prepare RF hydrogels, resorcinol–formaldehyde (RF) solutions were prepared from resorcinol (C₆H₄(OH)₂) (R), formaldehyde (HCHO) (F), sodium carbonate (Na₂CO₃) (C) and distilled water (W). All chemicals are research grades from Wako Pure Chemical Industries. Na₂CO₃ and distilled water were used as a basic catalyst and a diluent, respectively. The synthesis conditions are presented in Table 1. Here the molar ratio of resorcinol to formaldehyde (R/F) was fixed at 0.5. Ultrasonic was applied into RF solution by Vibra Cell model VC 130 (frequency 20kHz, adjustable output between 0 and 30 W) with a titanium alloy transducer (6mm in diameter) at different intensities 0, 57, 78, 106 W/cm². The temperature of RF solution was controlled at $\sim 308 \pm 5$ K. When no cavitation bubbles was observed in high viscosity RF solution the ultrasonic irradiation was stopped then the RF solution was poured into the cylindrical glass tube (inner diameter = 3 mm, length = 40 mm) followed by aging for 7 days at 348 K in the oven. Before freeze drying, water in RF sonogels was replaced by solvent exchange with *t*-butanol for three times. After that, RF sonogels were freeze-dried at 263 K for 3 h to obtain freeze dried RF sonogel.

2.2. Preparation of carbon sonogels

RF carbon sonogels were obtained by pyrolyzing RF sonogels at 1023 K. Pyrolysis was conducted under a 200 cm³-STP/min flow of nitrogen gas. At first, the RF cryogels were heated to 523 K at a constant heating rate of 250 K/h, and were kept at this temperature for 2 h. Then they were heated to 1023 K at a constant heating rate of 250 K/h and were kept at 1023 K for 4 h.

2.3. Characterization of gels

The porous properties of RF carbon gels were determined by the N₂ adsorption method using an adsorption apparatus (BEL Japan Inc.; BELSORP28). BET surface area, S_{BET} mesopore size distribution, and mesopore volume, V_{mes} , were evaluated. The pore size distributions and V_{mes} were obtained by applying the Dollimore–Heal method [18] to their desorption isotherms.

The cross sections of RF carbon gels were observed by a scanning electron microscope (JEOL, JSM-6700F).

Table 1

Synthesis conditions and porous properties of RF carbon gels prepared by application of various ultrasonic intensities with different catalyst concentrations in the starting RF solution

Sample	R/C (mol/mol)	C/W (mol/m ³)	Ultrasonic intensity (W/cm ²)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	Mesopore size peak radius (nm)
C1	400	20	0	650	0.53	0.19	4
C2	400	20	57	590	0.67	0.16	6
C3	400	20	78	630	0.91	0.17	6
C4	400	20	106	660	0.93	0.16	6
C5	200	40	0	750	0.61	0.17	3
C6	200	40	57	690	0.73	0.16	3
C7	200	40	78	740	0.75	0.17	3
C8	200	40	106	740	0.71	0.17	3
C9	100	80	0	360	0.08	0.12	ND
C10	100	80	57	720	0.60	0.10	2
C11	100	80	78	740	0.65	0.11	2
C12	100	80	106	690	0.54	0.11	2

Mole ratio of resorcinol to formaldehyde (R/F) = 0.5 mol/mol; ratio of resorcinol to water (R/W) = 0.89 g/cm³; gelation temperature (T_{gel}) = 308 K; pyrolysis temperature (T_{pyro}) = 1023 K. ND = not detected.

3. Results and discussion

The authors have experimentally elucidated that RF sol–gel polycondensation cannot be proceeded by only ultrasonic irradiation. Therefore, it is found that the catalyst, Na₂CO₃, is required as a basic catalyst for the polycondensation. Here the effect of ultrasonic on gelation time of RF gels and the porous properties of carbon cryogels prepared under several catalyst concentrations (C/W = 20, 40 and 80 mol/m³) has been investigated.

3.1. Effect of ultrasonic irradiation on gelation time of RF gel

Fig. 1 shows the gelation time of RF gels and RF sonogels prepared under the conditions of C/W = 20, 40 and 80 mol/m³. One can see that the gelation time decreases with the increase of the catalyst concentration (C/W) from Fig. 1(a). This result can be explained by the model proposed by the authors [9]. During the first stage of the gelation process, each particle grows individually at the position of the catalyst, subsequently they aggregate with each other to form the interconnected structure, and finally the cross-linked structure (RF hydrogel) is formed. If the concentration of catalyst is high (large C/W), the starting points of the growth of the particles exist densely. Since they easily aggregate and form interconnected structure, the gelation time becomes short. On the other hand, if the concentration of catalyst is low (small C/W), the starting points exist sparsely. Hence, it takes long time to form the cross-linked structure.

It is found that RF sonogels prepared under the conditions of ultrasonic intensity = 57, 78, 106 W/cm² have much shorter gelation time compared with their RF carbon gel counterparts from Fig. 1(a) and (b). One can also see that the gelation time of RF sonogel depends on both the catalyst concentration in the starting RF

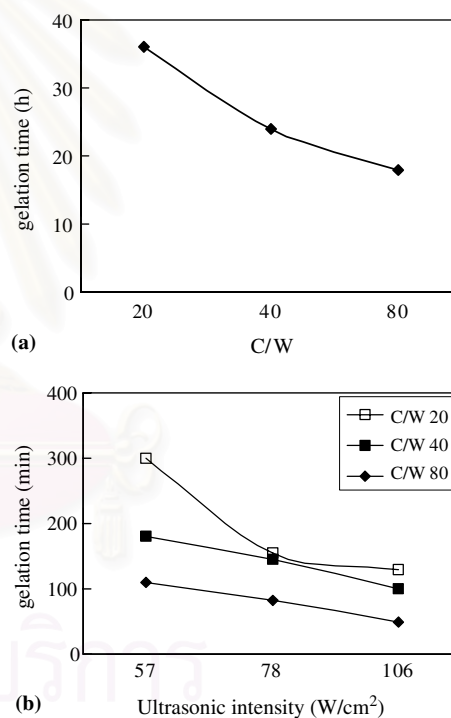


Fig. 1. Gelation time of (a) RF gel and (b) RF sonogel.

solution and the ultrasonic intensity. For example, when RF starting solutions with C/W = 20, 40 and 80 mol/m³ are irradiated by ultrasonic 106 W/cm², the gelation times change from 36, 24 and 18 h to 130, 100 and 50 min, respectively. For the same C/W ratio, the higher ultrasonic intensity, the shorter gelation time it becomes.

3.2. Effect of ultrasonic irradiation on porous properties of carbon gel

Fig. 2 shows adsorption and desorption isotherms of nitrogen on carbon cryogels and carbon sonogels

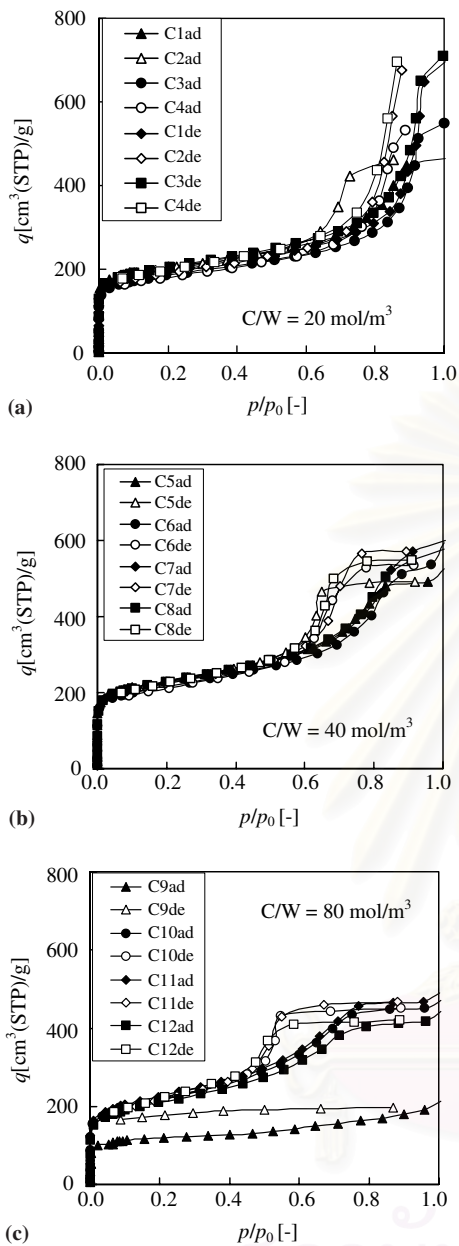


Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms of nitrogen on RF carbon gel (with different C/W ratios and ultrasonic intensities) at 77 K. Closed symbols, adsorption; open symbols, desorption.

prepared under the conditions shown in Table 1. This figure suggests that the amounts of nitrogen adsorbed (q) at low relative pressure (p/p_0 , p : partial pressure, p_0 : saturated vapor pressure) are the same in all RF carbon gels (except the carbon gel prepared from $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$: pH = 7.4) and sonogels. The results mean that microporosities of the carbon cryogels and sonogels are the same. On the other hand, the amounts of nitrogen adsorbed at high relative pressure are different between carbon gels and carbon sonogels prepared from $C/W = 20$ and 40 mol/m^3 . This difference means the

change of mesoporosity of carbon gels by irradiation of ultrasonic. Although the change in mesoporosities of carbon gel and carbon sonogel is very obvious for $C/W = 20 \text{ mol/m}^3$, the change is not big for carbon gels prepared under the condition of $C/W = 40 \text{ mol/m}^3$. Note that for RF carbon gel prepared from $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ (starting pH = 7.4), the shape of isotherm is different from other RF carbon gels or sonogels. The amounts of nitrogen adsorbed are increased by irradiation of ultrasonic. The outstanding changes in both microporosities and mesoporosities of carbon gel and carbon sonogel can be observed for $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ (starting pH = 7.4).

Fig. 3 shows pore size distributions of the carbon gels and the carbon sonogels prepared under the conditions

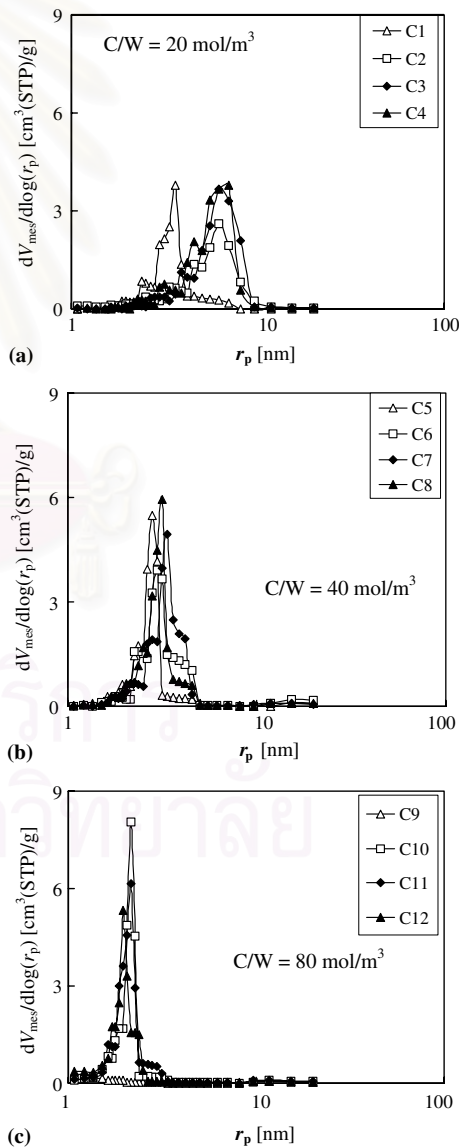


Fig. 3. Mesopore size distributions of RF carbon gel (with different C/W ratios and ultrasonic intensities).

shown in Table 1. There are remarkable changes in mesopore size distribution between carbon gels and carbon sonogels prepared from $C/W = 20$ and 80 mol/m^3 (starting $\text{pH} = 7.4$). However, from both adsorption–desorption isotherm of nitrogen in Fig. 2 and mesopore size distribution in Fig. 3, there is no outstanding effect of ultrasonic intensities on porous properties except the carbon sonogel prepared from $C/W = 20 \text{ mol/m}^3$ with ultrasonic intensity 57 W/cm^2 .

Although the carbon cryogel (C9) prepared from $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ (starting $\text{pH} = 7.4$) has no mesopores as shown in Fig. 3, the carbon sonogels prepared for the same C/W has sharp pore size distributions. Under the condition of $C/W = 20 \text{ mol/m}^3$, the peak radius of pore size distribution, r_{peak} of the carbon gels increases from 4 nm to 6 nm by ultrasonic irradiation. However, no change in r_{peak} can be observed on the carbon cryogels prepared for $C/W = 40 \text{ mol/m}^3$.

The preparation conditions and the porous properties of carbon cryogels and carbon sonogels are shown in Table 1. Ultrasonic can clearly increase V_{mes} and r_{peak} of carbon cryogels prepared under the conditions of $C/W = 20$ and 80 mol/m^3 (starting $\text{pH} = 7.4$). Especially, S_{BET} , V_{mes} and r_{peak} of carbon sonogels are much larger than those of carbon cryogel counterparts. Hence, ultrasonic irradiation to RF solution can outstandingly improve the mesoporosity of carbon cryogel prepared under the conditions of $C/W = 20$ and 80 mol/cm^3 (high pH).

3.3. Effect of ultrasonic irradiation on inside structure of carbon gel

Fig. 4 shows the cross sections of carbon cryogel and carbon sonogel prepared under the condition shown in Table 1. The carbon cryogels (C1 and C5) are composed of primary particles of nanosize as shown in Fig. 4. The carbon sonogels (C4 and C8) have the similar inside structure to C1 and C5, respectively. Hence the pictures suggest that the carbon sonogels with almost the similar structure to the carbon cryogels can be prepared by using ultrasonic under the conditions of $C/W = 20$ and 40 mol/cm^3 .

The cross sections of carbon cryogel (C9) prepared under the condition of $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ suggests that the inside structure is collapsed during freeze drying and pyrolysis and that the cryogel has no mesopores, which result is confirmed by the mesoporosity estimated by nitrogen adsorption as shown in Fig. 3. Hence, it is impossible to keep mesoporosity during freeze drying and pyrolysis for $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$. On the other hand, the cross section of carbon sonogel (C12) prepared from $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ suggests that the sonogel is composed of primary particles of nanosize similar to C1, C4, C5 and C8. The mesoporosity of carbon cryogel prepared

from high catalyst concentration (high pH) can be greatly improved by irradiation of ultrasonic.

3.4. Effect of ultrasonic irradiation on preparation of carbon cryogels

Most works on mesoporosity improvement of carbon gels focus only on the initial stage of gelation such as addition and condensation but in the present work ultrasonic is applied to RF solution from the beginning until viscosity of RF solution becomes too high. Sonication can shorten the gelation time of RF solution and greatly improve mesoporosity of RF carbon gels. The results may be explained by co-working of ultrasonic and catalyst during the gelation process of RF solution such as the addition reaction, polycondensation, cluster formation, particle formation and gelation. It has been reported that ultrasonic can generate more free radicals and active species [15] which results in faster addition reaction together with faster condensation and gelation as a consequence. Since ultrasonic irradiation increases the number of free radicals/active species in RF solution and promotes the addition reaction at the first stage of the process, the gelation time is shortened by ultrasonic irradiation as shown in Fig. 1. However, ultrasonic does not alter the reaction path because the catalyst concentration influences both carbon gel and carbon sonogel as shown in Figs. 2 and 3.

In addition to promotion for sol–gel polycondensation and gelation by free radicals and active species, ultrasonic may have another role in the next step. Pitting in the surface (much larger surface area compared with cavitation bubbles' resonance) caused by ultrasonic irradiation has been reported [12]. Hence, there is also a possibility that ultrasonic can play an important role in improving porous properties such as S_{BET} and V_{mes} due to the surface modification by ultrasonic irradiation.

In this present work the authors have particular interest in synthesis of RF carbon gels at high C/W (high pH), which have high surface area, good mesoporosity and short gelation time. It has been reported that carbon xerogels synthesized from the starting RF solution with $\text{pH} = 6.5$ or higher are non-porous [19]. RF carbon cryogels prepared at $C/W = 45 \text{ mol/m}^3$ have no mesoporosity [9]. From previous works, a suitable pH range for synthesis of RF carbon gels is 5.4–7.6 [11]. In the present work for $C/W = 80 \text{ mol/m}^3$ (starting $\text{pH} = 7.4$), after ultrasonic irradiation carbon sonogels with good mesoporosity can be obtained, on the contrary without ultrasonic irradiation mesoporous structure can not be obtained in carbon gel. There is also an outstanding improvement in mesopore volume and mesopore size distribution when $C/W = 20 \text{ mol/m}^3$ (lower pH). It is obviously seen that when C/W or pH is high in starting RF solution, sonochemistry produces a mesoporous

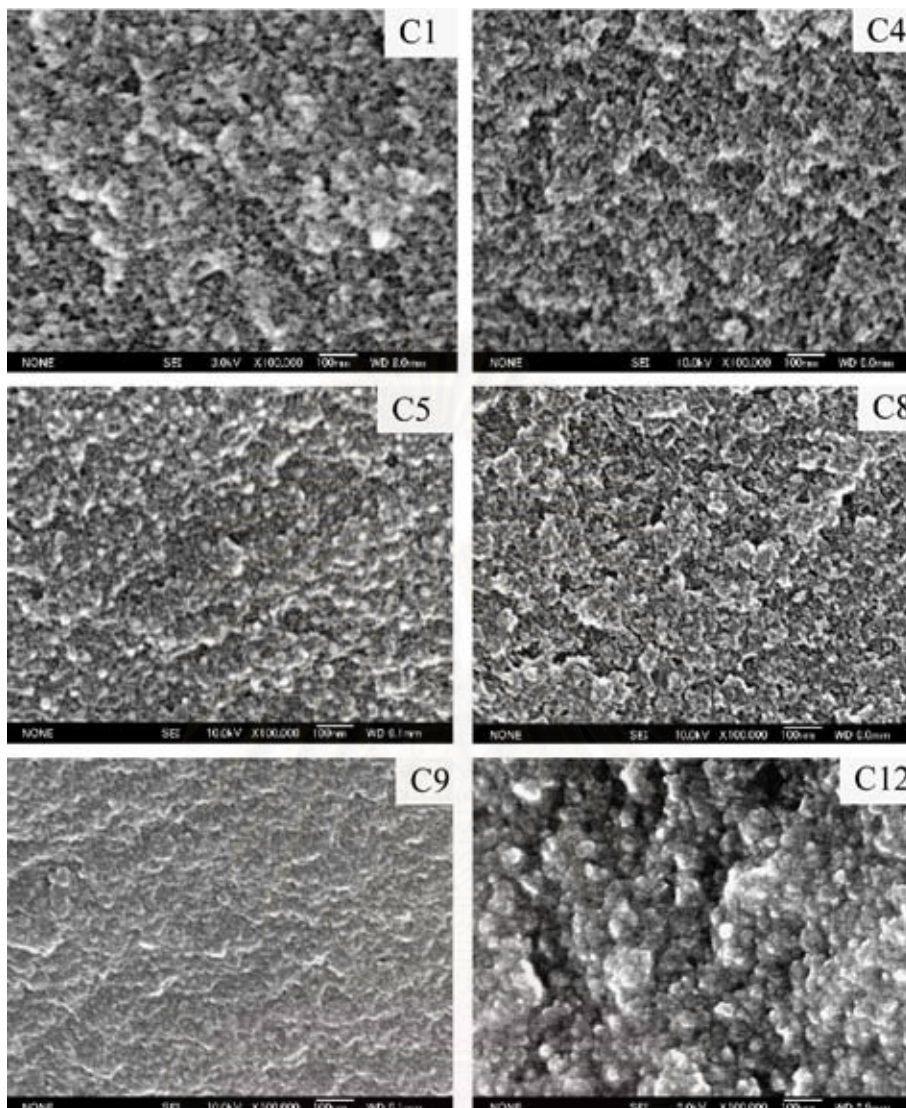


Fig. 4. SEM micrographs on the cross section of RF carbon gels $C/W = 20, 40$ and 80 with different ultrasonic intensities 0 and 30 W/cm^2 (sonogel).

carbon which cannot be produced by methods already established.

The mesoporosity of carbon cryogels prepared from $C/W = 20$ and 80 mol/cm^3 (high pH) are improved by ultrasonic irradiation. On the other hand, ultrasonic does not influence porous properties of carbon cryogels prepared for $C/W = 40 \text{ mol/cm}^3$. However, the authors cannot completely explain the effect of ultrasonic on the changes in mesoporosity of carbon cryogels with the catalyst concentration used in sol-gel polycondensation.

RF carbon gels with good mesoporosity can be synthesized at high C/W (high pH) by using ultrasonic irradiation to the RF solution. In other word the synthesis conditions of RF carbon gel are expanded by ultrasonic application. Although the carbon gels prepared in this work are not outstandingly different from carbon gels prepared in previous works. However, further investiga-

tion will be needed in near future for this interesting work on resorcinol-formaldehyde carbon sonogels.

4. Conclusion

By ultrasonic irradiation together with suitable catalyst concentrations, interesting improvement in mesoporosity of resorcinol-formaldehyde carbon gels can be observed especially when the catalyst concentration (C/W) or pH is high. The gelation time is also greatly shortened by ultrasonic irradiation. Although the carbon cryogels prepared by the existing synthesis method at $C/W = 80 \text{ mol/cm}^3$ have no mesopores, the carbon sonogels prepared by ultrasonic irradiation under the same catalyst concentration have sharp mesopore size distribution. Hence, ultrasonic irradiation is useful for expanding the synthesis conditions of mesoporous car-

bon cryogels via sol–gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde.

Acknowledgments

This research was partially supported by the Thai Government (Matching Fund), the Thailand Research Fund (Senior Researcher Scholarship), Thai–Japan Technology Transfer Project (TJTTP)/Chulalongkorn University, Metal and Materials Research Institute/Chulalongkorn University, Silver Jubilee Research Fund/Chulalongkorn University, National Metal and Materials Technology Center (Thailand). N.T. would like to thank Dr. Hathaichanok Vanichsri for an introduction to sonochemistry.

References

- [1] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24:3221–7.
- [2] Pekala RW, Alviso CT, Kong FM, Hulsey SS. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J Non-Cryst Solids* 1992;145:90–8.
- [3] Pekala RW, Alviso CT. Carbon aerogels and xerogels. *Mater Res Soc Symp Proc* 1992;270:3–14.
- [4] Pekala RW, Schaefer DW. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 1993;26:5487–593.
- [5] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon* 1999;37:2049–55.
- [6] Yamamoto T, Sugimoto T, Suzuki T, Mukai SR, Tamon H. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon* 2002;40:1345–51.
- [7] Tamon H, Ishizaka H, Yamamoto T, Suzuki T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon* 2000;38:1099–105.
- [8] Yamamoto T, Nishimura T, Suzuki T, Tamon H. Effect of drying conditions on mesoporosity of carbon precursors prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying. *Carbon* 2001;39:2374–6.
- [9] Yamamoto T, Nishimura T, Suzuki T, Tamon H. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying. *J Non-Cryst Solids* 2001;288:46–55.
- [10] Tonanon N, Tanthapanichakoon W, Yamamoto T, Nishihara H, Mukai SR, Tamon H. Influence of surfactants on porous properties of carbon cryogels prepared by sol–gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde. *Carbon* 2003;41:2981–90.
- [11] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol–formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 2003;15:101–14.
- [12] Pestman JM, Engberts JBFN, Jong FD. Sonochemistry: theory and applications. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 1994;113:533–42.
- [13] Suslick KS, Didenko Y, Fang MM, Hyeon T, Kolbeck KJ, McNamara III WB, et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philos Trans R Soc Lond A* 1999;357:335–53.
- [14] Blanco E, Esquivias L, Litran R, Pinero M, Ramirez-del-Solar M, Rosa-Fox N. Sonogels and derived materials. *Appl Organometal Chem* 1999;13:399–418.
- [15] Suslick KS, Price GJ. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu Rev Mater Sci* 1999;29:295–326.
- [16] Limin G, Jian L, Gang W, Zhen H. Initiation of polymerization with ultrasound in dental composite resin. *Biomater Art Cell Immob Biotechnol* 1992;20:125–9.
- [17] Hoshi K, Akatsu T, Tanabe Y, Yasuda E. Curing properties of furfuryl alcohol condensate with carbonaceous fine particles under ultrasonication. *Ultrason Sonochem* 2001;8:89–92.
- [18] Dollimore D, Heal GR. An improved method for the calculation of pore-size distribution from adsorption data. *J Appl Chem* 1964;14:109–14.
- [19] Job N, Pirard N, Marien J, Pirard JP. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol–gel process. *Carbon* 2004;42:619–28.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอดิศักดิ์ ไสยสุข เกิดเมื่อวันที่ 22 ธันวาคม พ.ศ. 2522 จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิตจาก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2543 หลังจากนั้นได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2545 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย