

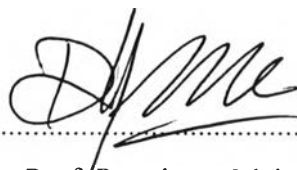
**FACILE SYNTHESIS OF HIERARCHICAL N-RICH NANOPOROUS
CARBON**

Nanthawut Chokaksornsan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University
2015

Thesis Title: Facile Synthesis of Hierarchical N-Rich Nanoporous Carbon
By: Nanthawut Chokaksornsan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

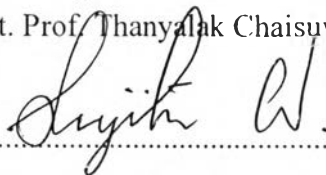


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:



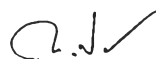
.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



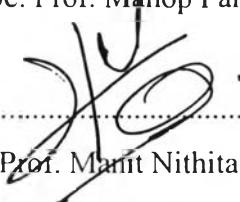
.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)



.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)



.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

5672009063: Polymer Science Program

Nanthawut Chokaksornsarn: Facile Synthesis of Hierarchical N-Rich Nanoporous Carbon

Thesis advisor: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof.

Sujitra Wongkesemjit and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr 58 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Nanoporous carbon

Nanoporous carbon has been prepared by pyrolysis of polybenzoxazine precursor in an inert atmosphere. The morphology of carbon particle was designed by varying the ratio of CTAB and silica template. CO₂ activation at 800°C could improve the physical and chemical adsorption of this material. The pyrolysis temperature was varied to obtain nitrogen-rich nanoporous carbon. In addition, the elemental compositions on the surface of nanoporous carbon were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy. The autosorp AS1-MP was used to determine the surface area and particle size of the resulting nanoporous carbon. It was found that using 40% wt. of silica as a template, the nanoporous carbon exhibited the highest surface area. However, increasing % wt. of silica over this point would result in the agglomeration, confirmed by SEM micrographs. Moreover, the porous carbon contained both microporous and mesoporous structures. In this research, the effect of varying pyrolysis temperature to obtain nitrogen-rich nanoporous carbon which was exhibited good CO₂ adsorption performance with high nitrogen content and high surface areas.

บทคัดย่อ

นันทวุฒิ โชคอักษรสานต์ : การสังเคราะห์นาโนคาร์บอนที่มีไนโตรเจนในโครงสร้างแบบลำดับชั้น (Facile Synthesis of Hierarchical N-Rich Nanoporous Carbon) อ. ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ, รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร 58 หน้า

นาโนคาร์บอนถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาพอลิเบนซ็อกซาซินภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคคาร์บอนถูกควบคุมโดยการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของซีเทียบและซิลิกาเทมเพลต การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสสามารถปรับปรุงการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุนี้ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะถูกปรับเปลี่ยนเพื่อให้ได้นาโนคาร์บอนที่มีไนโตรเจนอยู่ในโครงสร้าง นอกจากนี้การกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถเพิ่มคุณสมบัติการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุนี้ องค์ประกอบธาตุต่างๆ บนพื้นผิวของนาโนคาร์บอนจะถูกวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ส่วนเครื่องมือ ASI-MP ถูกใช้ทดสอบพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคของนาโนคาร์บอน จากผลการวิจัยพบว่า การเติมซิลิกาเทมเพลตลงไป 40% โดยน้ำหนัก จะทำให้มีพื้นที่ผิวมากที่สุด นอกจากนี้หากเติมซิลิกาเกินกว่าจุดนี้จะทำให้ซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มกัน ซึ่งแสดงให้เห็นด้วยภาพ SEM นอกจากนี้คาร์บอนที่มีรูพรุนที่ประกอบด้วยทั้งโครงสร้างระดับไมโครและเมโซเป็นตัวดูดซับ ในงานวิจัยนี้ การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิการเผาามีผลทำให้ได้ไนโตรเจนในโครงสร้างของนาโนคาร์บอนซึ่งได้แสดงถึงประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยองค์ประกอบที่มีไนโตรเจนและมีพื้นที่ผิวสูง

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College and The Center of Excellence on Petrochemicals and Materials Technology, Thailand.

This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

The author would like to express his sincere gratitude to all advisors, Assistant Professor Dr. Thanyalak Chaisuwan, Associate Professor Dr. Sujitra Wongkasemjit and Assistant Professor Dr. Bussarin Ksapabutr for continuous support, motivation, good suggestion, intensive recommendation and for the help, patience, their guidance helped me in all the time of research and writing of this thesis. I could not have imagined having a better advisor and mentor for my M.S. study.

He would like to thank his thesis committee, Associate Professor Dr. Manop Panapoy and Assitant Professor Dr. Manit Nithitanakul, for the wonderful comment, worth advices, help and his kindness.

His special thanks are extended to Ms. Nicharat Manmuanpom and all group members both his seniors and friends for their helps, good suggestions, friendship and having good memories together.

Finally, the special thanks should be given to his family for their support and encouragement throughout his study and also for their love.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
List of Scheme	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 20
3.1 Materials	20
3.2 Equipment	20
3.3 Methodology	23
3.3.1 Synthesis of Benzoxazine precursor	23
3.3.2 Curing of Benzoxazine Xerogel	23
3.3.3 Pyrolysis Process	24
3.3.4 Silica Pemoval	25
 IV NOVEL CO₂ STORAGE BY USING HIERARCHICAL N-RICH NANOPOROUS CARBON AS AN ADSORBENT	 27
4.1 Abstract	27
4.2 Introduction	28

CHAPTER	PAGE
4.3 Experimental	30
4.3.1 Materials	30
4.3.2 Measurements	30
4.3.3 Methodology	31
4.3.3.1 Synthesis of Benzoxazine Precursor	31
4.3.3.2 Curing of Benzoxazine Xerogel	32
4.3.3.3 Pyrolysis Process	32
4.3.3.4 Silica Removal	32
4.3.3.5 CO ₂ Adsorption process	33
4.4 Results and Discussions	34
4.4.1 Characterization of Benzoxazine Precursors and Polybenzoxazines	34
4.4.2 Thermal Properties of Benzoxazine Precursors and Polybenzoxazines	35
4.4.2.1 Thermal Properties of Benzoxazine Precursors	35
4.4.2.2 Thermal Properties of Polybenzoxazines	36
4.4.2.3 Etching Process of Nanoporous Carbon	37
4.4.3 Morphology of Nanoporous Carbon	38
4.4.3.1 Morphology of Silica-Impregnated Carbon	38
4.4.3.2 Morphology of Activated Nanoporous Carbon	40
4.4.4 Surface Area Characteristics of Nanoporous Carbon	41
4.4.5 The Order Structure of Nitrogen-Rich Nanoporous Carbons	43
4.4.6 The Composition of Nitrogen-Rich Nanoporous Carbons	44
4.4.7 The Carbon-Dioxine Adsorption of Nitrogen-Rich Nanoporous Carbon	46
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	51

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	48
CURRICULUM VITAE	56

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Definitions about porous solids	4
2.2	Physical and chemical characteristic of samples	6
2.3	Porous parameters of as-prepared carbons	7
2.4	Textural parameters of mesoporous materials	9
2.5	Characteristic properties of polybenzoxazines	17
3.1	Pyrolysis temperatures and heating time of each sample	25
4.1	The char yields (wt%) of polybenzoxazines	37
4.2	Surface area, total pore volume, and average pore diameter of nanoporous carbon pyrolyzed at 600°C derived from polybenzoxazine by using silica as a hard template	42
4.3	Surface area, total pore volume, and average pore diameter of nanoporous carbon pyrolyzed at 800°C derived from polybenzoxazine by using silica as a hard template	43
4.4	Distribution of N species obtained from the deconvolution of the N1s peak of different samples	45
4.5	The value of carbon-dioxide adsorption	46

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	8
2.2	10
2.3	10
2.4	11
2.5	12
2.6	13
3.1	23
4.1	34
4.2	35
4.3	36
4.4	37

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.5	Morphology of nanoporous carbon - based polybenzoxazine: nanoporous carbon without silica template (a), nanoporous carbon with silica template loading 10% (b), 20% (c), 30% (d), 40% (e), and 50% (f)	39
4.6	Morphology of activated nanoporous carbon without silica template (10k) (a), activated nanoporous carbon with silica template (10k) (b), activated nanoporous carbon without silica template (50k) (c), activated nanoporous carbon with silica template (50k) (d), activated nanoporous carbon without silica template (100k) (e), and activated nanoporous carbon with silica template (100k) (f)	41
4.7	XRD pattern of nitrogen enriched carbons which carbonized at 600°C (a) and 800°C (b)	43
4.8	The nature of nitrogen species on the surface of porous carbon; Secondary amine (a), Pyridine (b), Pyrrole (c), and Pyridine-N-oxide (d)	44
4.9	XRS pattern of NC-30-600 (nitrogen-rich nanoporous carbon with silica template loading 30% which carbonized at 600°C) (a), NC-30-800, (b) NC-40-600 (c) and NC-30-800 (d)	45

LIST OF SCHEME

SCHEME	PAGE
2.1 Various structures of benzoxazine molecules. (a) 3-methyl-2H, 4H-benzo[e]1,3-oxazine; (b) 1-methyl-2H,4H-benzo[d]1,3-oxazine; (c) 4-methyl-2H,3H-benzo[e]1,4-oxazine; and (d) 2H-benzo[e]1,3-oxazine	14
2.2 Synthesis of monofunctional benzoxazine	14
2.3 Synthesis of bisphenol A- and methylamine-based benzoxazine	15
2.4 Synthesis of methylenedianiline (DDM)-based benzoxazine monomer (P-ddm)	15
2.5 Chemical structures of multifunctional benzoxazine monomer:	16
2.6 Representative structures of the three anionic polymeric surfactants	17
2.7 Synthesis of benzoxazine monomers 4HBA-oca, 4HBA-dea and 4HBAdoa. The chain length of the hydrophobic segment is (n+1)	18
2.8 Preparation of poly BA-teta precursor (Katanyoata et al., 2010)	19
3.1 Preparation of polybenzoxazine precursor	24
3.2 Schematic of a step of curing	25
4.1 Preparation of polybenzoxazine precursor	32