

การเตรียมวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลด้วยวิธีการอย่างง่ายและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

Preparation Of Carbon-silica Composite Aerogel Via Facile and Environmental Friendly Method

พนิดา พันธุ์สมบัติ,¹ อภิพงษ์ พุฒคำ,² อัจฉรา อิมคำ³
Panida Punsombut,¹ Apipong Putkham,² Ajchara Imkum³

บทคัดย่อ

วัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งาน เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับ ตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตัวเติม (filler) ในอุตสาหกรรมยามพารา เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วสาร tetraethyl orthosilicate (TEOS) และ เรโซซินอล-ฟอर्मิลต์ไฮด์ (RF) จะนำใช้กับสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คาร์บอนซิลิกาแอโรเจล ด้วยวิธีการโซล-เจล อย่างไรก็ตามเรโซซินอล-ฟอर्मิลต์ไฮด์ (RF) อาจเกิดการระเหยของก๊าซฟอर्मิลต์ไฮด์ ในระหว่างกระบวนการโซล-เจล อาจส่งผลทำให้เกิดอาการแพ้เป็นโรคผิวหนัง และก่อมะเร็งในระยะยาว งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาวัสดุผสมแอโรเจลที่ใช้วัสดุธรรมชาติและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยใช้ใยหนูซึ่งเป็นเส้นใยที่มีความหนาแน่นต่ำ มีองค์ประกอบคาร์บอนสูง เป็นสารตั้งต้นแทน RF การสังเคราะห์ทำโดยการนำใยหนู 5% โดยน้ำหนัก มาผสมกับสารตั้งต้น (TEOS) ในกระบวนการโซล-เจล แล้วนำเจลไปบ่มนำไปแลกเปลี่ยนสารละลาย และทำเจลให้แห้งที่ความดันบรรยากาศ จากนั้นนำวัสดุผสมซิลิกายาโนแอโรเจลที่ทำให้แห้งนำมาเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนเพื่อผลิตคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล ผลการวิเคราะห์ลักษณะความพรุนและเคมีพื้นผิวของวัสดุผสมคาร์บอนซิลิกาแอโรเจล พบว่าเส้นใยหนูคาร์บอนทำให้พื้นผิวของแอโรเจลสูงขึ้น 27.3% เมื่อเทียบกับแอโรเจลปกติ มีพื้นที่ผิวสูง 732 m²/g มีขนาดรูพรุน 4.5 นาโนเมตร ซึ่งมีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกับคาร์บอนแอโรเจลทางการค้า

คำสำคัญ: ซิลิกาแอโรเจล คาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล เส้นใยหนู กระบวนการโซล-เจล

Abstract

Porous carbon-silica (C-S) composite aerogels have attracted considerable attention due to their potential applications, such as adsorbents, catalysts, and dual-phase fillers. In particular sol-gel

¹ นิสิตปริญญาโท, ² อาจารย์ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150, ³ อาจารย์, สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

¹Graduat student, ²Lecturer, Division of Environmental Technology, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Mahasarakham 44150, Thailand. ³ Lecturer, Faculty of Science, Naresuan University 65000 Corresponding author:

method, resorcinol-formaldehyde (RF) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) are used as the carbon and silica precursors, respectively. However, RF can potentially cause dermatitis in allergic persons and may release formaldehyde emissions during the sol-gel process. This work proposes low cost and environmentally-friendly composite aerogels by using low density kapok fibres with high carbon content as a replacement of RF-carbon precursor. Volume of kapok fibres was varied 5 %. Kapok fibres were loaded to TEOS sol followed by gel incubation, solvent exchange and gel drying at atmospheric pressure. The dried fibre-silica composite aerogels were then pyrolysed under N₂-rich atmosphere at 500^o C to produce C-S composite aerogels. Pore morphology and surface chemistry of C-S composite aerogels were investigated. The results indicate that both the surface area and the pore volume of C-S composite aerogels decreased with increasing fibre loading. The C-S composite aerogels obtained from mixtures containing 5% of kapok fibres have a high BET surface area of 732 m²/g with a mean pore size of 4.5 nm which is comparable to commercial carbon aerogel.

Keywords: Silica aerogel, Carbon silica aerogel, kapok fiber and sol-gel Process

บทนำ

แอโรเจลเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนระดับนาโน มีความหนาแน่นต่ำ ความพรุนสูง เนื่องจากมีอากาศอยู่ในรูพรุน ทำให้แอโรเจลนำความร้อนได้ต่ำ ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ซิลิกาแอโรเจลจึงได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในงานหลายด้าน เช่น ฉนวนกันความร้อน ดูดซับเสียง ดูดซับสารอินทรีย์ระเหย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารตัวเติมสำหรับยางพาราหรือยางรถยนต์ เป็นต้น แอโรเจลมีหลายประเภท ได้แก่ คาร์บอนแอโรเจล ซิลิกาแอโรเจล และเซลลูโลสแอโรเจล ผลิตได้โดยกระบวนการโซลเจล (Sol-Gel) โดยที่ปฏิกิริยาจะเริ่มจากการละลายตัวด้วยน้ำ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้คอลลอยด์ที่มีความเสถียรในสารละลายเกิด การควบแน่นเป็นโครงข่ายที่เรียกว่าเจลการสังเคราะห์คาร์บอนแอโรเจลสามารถเตรียมได้จากสารอินทรีย์ลง คือ resorcinol และ formaldehyde เมื่อนำเจลของ RF มาให้ความร้อนจะทำให้สารอินทรีย์ที่ระเหยง่ายในส่วนประกอบของ resorcinol และ formaldehyde ระเหยหลุดออกไป มีกลิ่นระเหยของฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งอาจเป็นตัวก่อมะเร็งและ

ส่งผลกระทบต่อผู้ใช้ในระยะยาว ดังนั้นการนำเส้นใยธรรมชาติมาเป็นตัวประสานเป็นการลดอันตรายต่อสภาพแวดล้อมและมนุษย์

ในการศึกษาวิจัยนี้ได้นำเส้นใยหนุ่น (White Silk-Cotton fiber : kapok fiber) มาเป็นวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลเพื่อให้ความปลอดภัยต่อผู้ใช้ เนื่องจากใยหนุ่นเป็นเส้นใยธรรมชาติที่มีน้ำหนักเบา คงทนไม่ขึ้นรา มีความหนาแน่นต่ำ (0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) ภายใต้อุณหภูมิอื่น ๆ นอกจากนี้ใยหนุ่นมีความสามารถในการนำความร้อนได้ดี เนื่องจากใยหนุ่นมีลักษณะเป็นท่อกลวงทำให้อากาศเข้าไปแทรกในท่อได้ การศึกษาวิจัยในครั้งนี้จึงได้มีการนำเส้นใยหนุ่นมาเป็นวัสดุผสมเพื่อให้ได้วัสดุคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลที่มีความพรุนสูงเพื่อสามารถใช้แทนเรเซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (RF)

วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สารตั้งต้น tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich Co.,USA purity 99%), สารtrimethylchlorosilane

(TMCS, Merk, Germany purity $\geq 99\%$),
เมทานอล (Methanol; Merk, Germany),
Hexane, (Merk, Germany), Oxalic acid (Ajax,
Australie) 0.81 M และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
(NH_4OH)

ขั้นตอนการเตรียมใยุ่น

นำใยุ่น มาตัดด้วยกรรไกรหรือคัตเตอร์ให้มี
ขนาดเล็กแล้วนำไปปั่นในเครื่องสับจนเส้นใยมี
ลักษณะเป็นผงมีขนาดเล็กกว่า 44 ไมโครเมตร
และนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็น
เวลา 1 ชั่วโมง นำใยุ่นที่ผ่านกระบวนการเตรียม
มา 10 กรัม ผสมกับสารละลาย NaOH 20 %
อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
เพื่อกำจัดลิกนิน แล้วนำตัวอย่างมากรองล้างด้วย
น้ำกลั่น นำตัวอย่างที่ได้มาเติมสารละลายไฮโดร
คลอริก (HCl) 1 M อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส
เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำตัวอย่างมากรองล้าง
ด้วยน้ำกลั่น นำตัวอย่างมาเติม NaOH 2 %
อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
เพื่อล้างเส้นใยเซลลูโลสนำมากรองล้างด้วยน้ำ
กลั่นในระบบสุญญากาศ ได้เป็นเส้นใยเซลลูโลสที่
ผ่านการสกัดเพื่อนำไปใช้ในกระบวนการต่อไป

ขั้นตอนการเตรียมคาร์บอนซิลิกา (C-S)

ซิลิกาแอโรเจลถูกเตรียมใน 2 ขั้นตอน ด้วย
กระบวนการโซล-เจล โดยการนำสารตั้งต้น
tetraethylorthosilicate (TEOS) 1 M ละลายในเม
ทานอล 16.5 M ได้เป็นอนุภาคคอลลอยด์ และนำ
สารละลายมาปรับพีเอชด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
Oxalic acid 0.81 M จำนวน 0.5 ml กวนผสมเป็น
เวลา 1 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง อนุภาค
คอลลอยด์จะจับกันเป็นโครงข่าย เติมน้ำใยุ่นที่
ผ่านการสกัดแล้วจากอัตราส่วน 5 % ด้วยเครื่อง
เขย่าอัตโนมัติ แล้วเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
(NH_4OH) 1 M จำนวน 2 ml สารละลายจะแข็งตัว
กลายเป็นเจล จากนั้นนำไปบ่มที่อุณหภูมิ 50
องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำเจลมา
บ่มน้ำ : เมทานอล อัตราส่วน 1 : 2 เป็นเวลา 24

ชั่วโมง แล้วเติมเฮกเซน พร้อมทั้งบ่มที่อุณหภูมิ
50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อ
แลกเปลี่ยนสารละลายแล้วนำมาล้างเจลและเติม
trimethylchlorosilane (TMCS) 50 องศา
เซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อปรับปรุงเคมี
พื้นที่ผิวของวัสดุ และนำเจลมาล้างอีกรอบด้วยเฮ
กเซน บ่ม 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
นำมาทำแห้งที่สภาวะความดันบรรยากาศ 50
องศาเซลเซียส ตามลำดับ ได้เป็นวัสดุผสม
คาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล การทดลองนี้ได้เตรียมซิ
ลิกาแอโรเจลที่ไม่ใส่ใยุ่นและไม่ผ่านการปรับเคมี
ที่ผิว เพื่อให้เป็นตัวเปรียบเทียบด้วย

วัสดุคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลที่ได้จะถูก
นำมาศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของผิว
(Surface Microstructure) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์
ชนิดส่องกราด (SEM) การศึกษาลักษณะทางเคมี
โดยการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier
Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ณ
ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศึกษาลักษณะขนาด
อนุภาคพูนด้วยก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่ -195
องศาเซลเซียสด้วยเครื่อง Surface Area and
Porosity Analyzer (BET) ที่มหาวิทยาลัยนเรศวร
จังหวัดพิษณุโลก

ผลการทดลอง

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค
พื้นผิว (Surface Microstructure) ด้วยกล้อง
จุลทรรศน์ชนิดส่องกราด (SEM) ของวัสดุผสม
ซิลิกาแอโรเจลอัตราส่วนของใยุ่น 5% ที่
กำลังขยาย 400 เท่าพบว่าเส้นใยุ่นแทรกตัวอยู่
ในซิลิกาแอโรเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการไฟโรไล
ซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้แอโรเจล
และเส้นใยคาร์บอนที่มีขนาดเล็กกลืน เนื่องจากการ
ไฟโรไลซิส ทำให้สารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย
สลายตัวด้วยความร้อน ทำให้ใยุ่นเป็นเส้นใย

คาร์บอนติดอยู่ตามรูพรุนของคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล

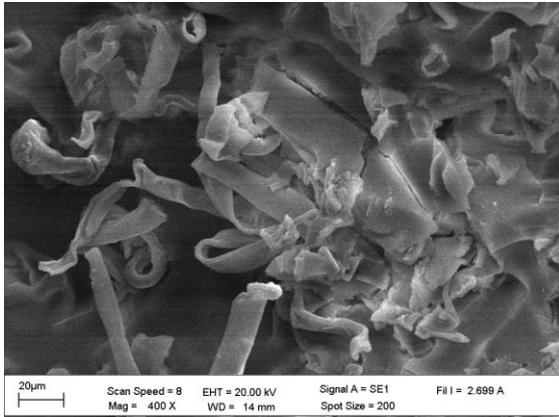


Figure 1 SEM photograph of silica aerogel – composite with 5% kapok fibers at magnification 400

การศึกษาลักษณะทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันของซิลิกาแอโรเจลที่ใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นด้วยเครื่อง FTIR พบว่าตัวอย่างซิลิกาแอโรเจล และวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล มีกลุ่มพันธะ Si-O-Si คือ กลุ่มของซิลิกอนไดออกไซด์ ที่ 1095 cm^{-1} , 466 cm^{-1} และ 1067 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบหมู่ฟังก์ชัน Si-C ช่วง $840\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ดังรูปที่ (2)

จากรูปที่ (3) เป็นไอโซเทอมการดูด-คายซับของแก๊สไนโตรเจนด้วยของซิลิกาแอโรเจลและวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล ที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส พบว่ากราฟการดูดและคายซับมีลักษณะเป็นไอโซเทอมประเภทที่ 4 ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุดูดมีรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) และเมื่อนำมาคำนวณด้วยสมการ Multipoint BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) เพื่อหาพื้นที่ผิวและคำนวณด้วยสมการ Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

เพื่อหาปริมาตรรูพรุน พบว่าวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล มีพื้นที่ผิว $732\text{ m}^2/\text{g}$ และมีปริมาตรรูพรุน $1.04\text{ cm}^3/\text{g}$ ซึ่งสูงกว่าซิลิกาแอโรเจลที่มีพื้นที่ผิว $575\text{ m}^2/\text{g}$ และมีปริมาตรรู

พรุน $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$ จะเห็นได้ว่าเส้นใยคาร์บอนที่เกิดจากการไพโรไลซิสในอุณหภูมิสูงทำให้แอโรเจลมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนเพิ่มสูงกว่าซิลิกาแอโรเจลปกติ

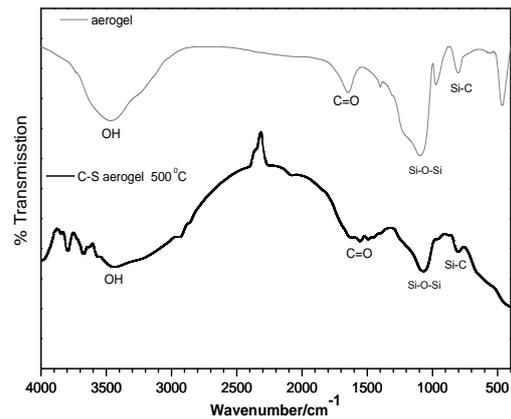


Figure 2 FTIR spectra of Cabon-Silica composite aerogel pyrolyzed under N_2 atmosphere at $500\text{ }^\circ\text{C}$

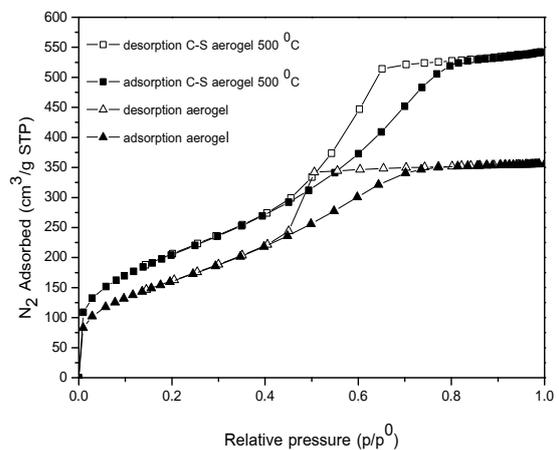


Figure 3 The N_2 adsorption-desorption isotherms of Cabon-Silica composite aerogel were then pyrolyzed under N_2 atmosphere at $500\text{ }^\circ\text{C}$

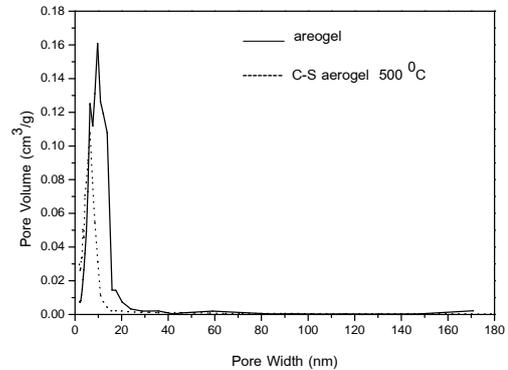
เมื่อนำผลการดูดซับแก๊สไนโตรเจนมาวิเคราะห์ด้วยสมการ BJH หารูปแบบการกระจายตัวของขนาดรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย พบว่า

การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของซิลิกาแอโรเจลอยู่ในช่วง 2-160 นาโนเมตร มีค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนที่ 7.8 นาโนเมตร ส่วนวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล พบว่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 1-140 นาโนเมตร มีค่าเฉลี่ยขนาดรูพรุนที่ 4.5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของขนาดรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจล มีการกระจายตัวในช่วงแคบซิลิกาแอโรเจลปกติ นอกจากนี้วัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลยังมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่เล็กกว่าซิลิกาแอโรเจลปกติด้วย ทั้งนี้เนื่องจาก 1) การไพโรไลซิสในอุณหภูมิสูงทำให้เกิดเป็นเส้นใยคาร์บอนเคลือบที่รูพรุนของแอโรเจลทำให้รูพรุนของวัสดุผสมมีขนาดเล็กลง และ 2) อาจเกิดจากการเติมใยอนุลงไปผสมในระหว่างกระบวนการโซล-เจล มีผลทำให้ใยอนุไปรบกวนซิลิกาคอลลอยด์ในโซลทำให้เกิดรวมตัวเป็นมวลรวม(เจล) ซึ่งมีโครงสร้างที่ไม่ค่อยแข็งแรง เมื่อนำเจลไปทำแห้งจึงทำให้รูพรุนเกิดการหดตัวมีขนาดเล็กลงมากกว่าปกติ

สรุปผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

การศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลด้วยใยอนุที่อัตราส่วน 5% แล้วนำมาเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้วยก๊าซไนโตรเจน (N₂) พบว่าวัสดุผสมคาร์บอน-ซิลิกาแอโรเจลมีพื้นที่ผิวสูงกว่าแอโรเจล 27.3% และมีค่าใกล้เคียงกับคาร์บอนแอโรเจลที่เตรียมจาก resorcinol-formaldehyde ซึ่งมีค่าในช่วง 400-2,000 m²/g การใช้วัสดุผสมใยอนุสามารถใช้แทนตามเรซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (RF) ได้ในอัตราส่วนที่พอเหมาะเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับซิลิกาแอโรเจล ช่วยลดต้นทุนการผลิตและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

Figure 4 Pore size distribution of Cabon-



Silica composite aerogel pyrolyzed under N₂ atmosphere at 500 °C

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์จากท่านอาจารย์ ดร.อภิพงษ์ พุฒคำ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร. อัจฉรา อิมคำ ที่คอยให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษา และชี้แนวทางในการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาการศึกษานี้จนสำเร็จลงด้วยดี ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ เอื้อเฟื้อสถานที่ และวัสดุอุปกรณ์ในการศึกษานี้ และขอขอบคุณมหาวิทยาลัยมหาสารคามที่ให้ทุนสนับสนุนการศึกษาและทุนสนับสนุนการวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาประจำปี 2557

เอกสารอ้างอิง

1. กิตติพงศ์ ยิ่งธเนศ และชัชวาลย์ สุขมัน (2550), การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาด้วยเทคนิคโซล-เจล. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย

2. มาลินี ชัยศุกกิจสินธ์ วราภคณา วงศ์สิโรจน์กุล อภิสรา เรืองกุลและอรนลิน ศิริวรรณ (2550) แผ่นดูดซึมเสียงจากวัสดุ ประกอบเส้นใย มะพร้าวผสมโพลีเมทิลสไตรีน. วารสาร วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี(ภาษาไทย), มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์,15(2), 54-60.
3. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตรต์ (2552) วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี “กระบวนการโซล-เจล”. จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย
4. A.Soleimani Dorcheh., M.H.Abbasi (2008) Silica Aerogel; synthesis, properties and characterization. Journal of Materials processing Technology, 199: 10-26
5. Jyoti L.Gurav,A Venkateswara Rao,Uzma K.H.Bangi (2009) Hydrophobic and low density silica aerogel dried at ambient pressure using TEOS precursor. Journal of alloys compounds, 296-302.
6. Stolarski M, Walendziewski T. (1999) Synthesis and Characteristic of silica aerogel Technical University of Wroctaw Poland General 177: 139-148