

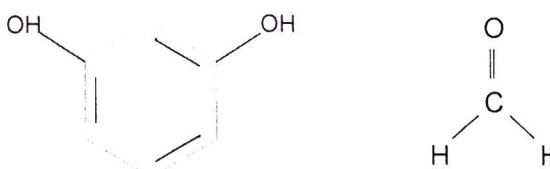
บทที่ 2

ความรู้เบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

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

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

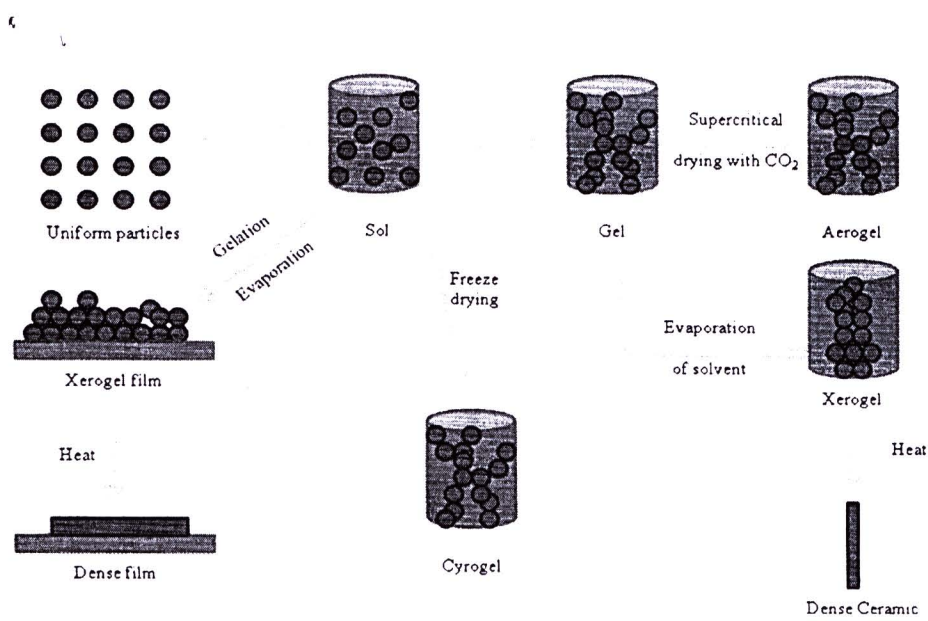


รีโซซินอลสามารถเกิดปฏิกิริยากับฟอर्मอลดีไฮด์ในตำแหน่งที่ 2 4 และ 6 ของวงอะโรมาติก (Aromatic ring) ในปฏิกิริยาการควบแน่นของโซล-เจล โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของสารเข้าทำปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้น (Reactant) อุณหภูมิ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งความเป็นกรด-ด่าง ที่สภาวะเริ่มต้น (Initial pH) ปัจจัยเหล่านี้ล้วนมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นของโซล-เจลและจะ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

2.2 กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel processing)

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

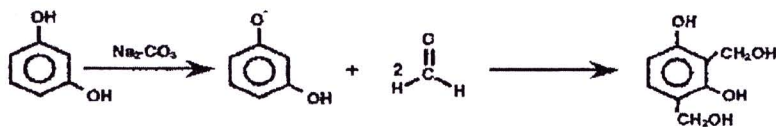
ต่อมา Pekala และคณะ (Al-Muhtaseb และคณะ (2003)) เป็นกลุ่มแรกที่ประสบความสำเร็จในการใช้แหล่งกำเนิดคาร์บอนชนิด RF gel ซึ่งมีโครงสร้างภายในเป็นรูพรุนแบบเมโซ โดย RF gel สามารถเตรียมได้จากกระบวนการ โซล-เจล (Sol-gel processing) โดยมีโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate: Na_2CO_3) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง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



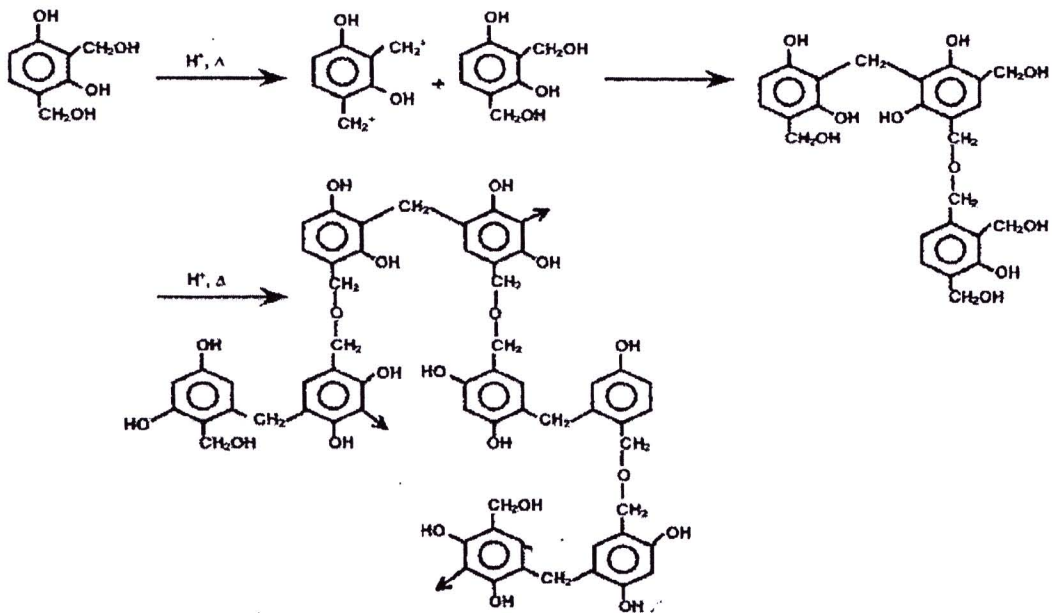
รูปที่ 2.1 ลักษณะทั่วไปของกระบวนการโซลเจล

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

1. Addition Reaction

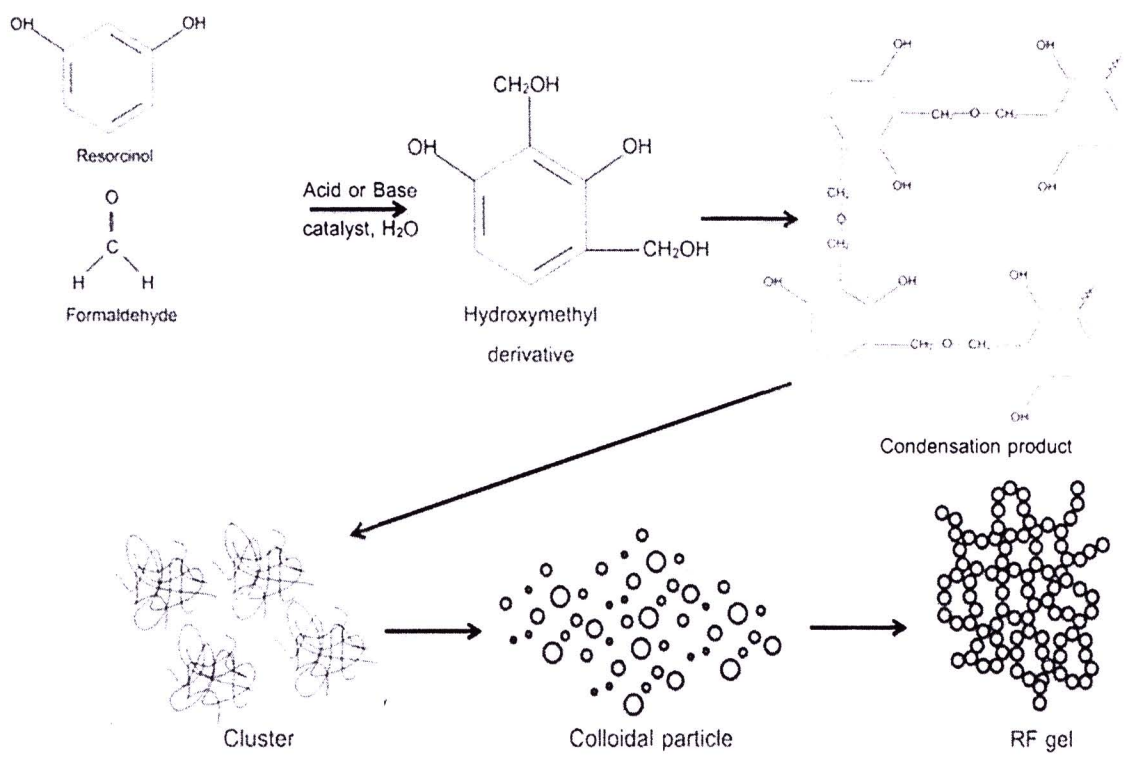


2. Condensation Reaction



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

จากรูปที่ 2.2 ขั้นตอนแรกเรซินอลจะกลายเป็นรีโซลซินอลแอนไอออน (Resorcinol anion) ในสถานะที่เป็นต่างเนื่องจากสูญเสียไฮโดรเจนไอออนไป ต่อมารีโซลซินอลแอนไอออนจะเข้ารวมตัวกับฟอร์มอลดีไฮด์ในปฏิกิริยาการเติม เกิดเป็นอนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมธิล (Hydroxymethyl; -CH₂OH) ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมธิลนี้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Polycondensation reaction) ในขั้นตอนต่อมา กล่าวคือ อนุพันธ์ของไฮดรอกซีเมธิลจะเข้ารวมตัวกับสารตั้งต้นที่เหลือโดยปฏิกิริยาควบแน่น โดยเชื่อมต่อกันด้วยหมู่ Methyl (-CH₂-) และหมู่ Methyl ether (-CH₂-O-CH₂-) เกิดรวมกันเป็นกลุ่ม (Cluster) อนุภาคที่ยึดติดเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่าง 3 มิติทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 7 ถึง 10 นาโนเมตร (แสดงดังรูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.3 แสดงการเกิดวัสดุรูพรุนของ RF gel

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

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

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

2.2.1 การอบแห้ง (Drying processing)

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

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



ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราเร็วของลมร้อนและอุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งมีค่าต่ำ ก็ต้องใช้เวลาในการอบแห้งนานขึ้นด้วย

การอบแห้งด้วยสภาวะเหนือวิกฤติ (Supercritical Drying) เป็นการทำให้น้ำหรือตัวทำละลายที่อยู่ในโครงสร้างของ RF gel อยู่ในสภาวะเหนือวิกฤติหลังจากนั้นทำการปล่อยสารละลาย (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์: CO_2) ที่มีค่าแรงตึงผิวที่ต่ำกว่าไปแทนที่ จากนั้นปล่อยอากาศออกที่สภาวะเหนือวิกฤติที่อัตราต่ำๆตามเข้าไปเพื่อกำจัดสารละลาย (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์) ที่อยู่ในโครงสร้างของ RF gel ออกไป โดย RF gel ที่ได้จากกระบวนการอบแห้งนี้เรียกว่า "RF aerogel" การอบแห้งนี้สามารถแก้ปัญหาเรื่องการหดตัวของ RF gel หลังจากการอบแห้ง RF aerogel มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของมากถึง 1,400 ตารางเมตรต่อกรัมและ 1.4 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ตามลำดับ (Moreno-Castilla และคณะ (2005)) แต่วิธีนี้ใช้ต้นทุนค่อนข้างสูง

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

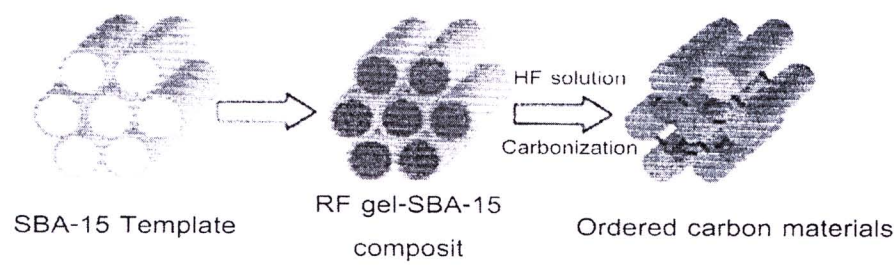
จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า งานวิจัยส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน จาก RF gel ด้วยเทคนิคโซล-เจล จะเน้นศึกษาในขั้นตอนการอบแห้งของเจลและขั้นตอนในกระบวนการโซล-เจล โดยมีเป้าหมายสำคัญเพื่อให้ได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ แต่ในส่วนของการควบคุมการกระจายตัวและรูปแบบการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการโซล-เจลนั้นยังไม่มีการศึกษาอย่างจริงจังและทำได้ยาก ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้นักวิจัยเริ่มหันมาศึกษาเรื่อง



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

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

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



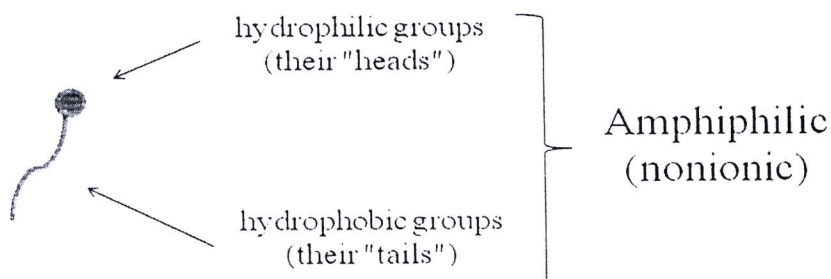
รูปที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรูพรุนโดย SBA-15 (แม่แบบชนิดฮาร์ด)

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



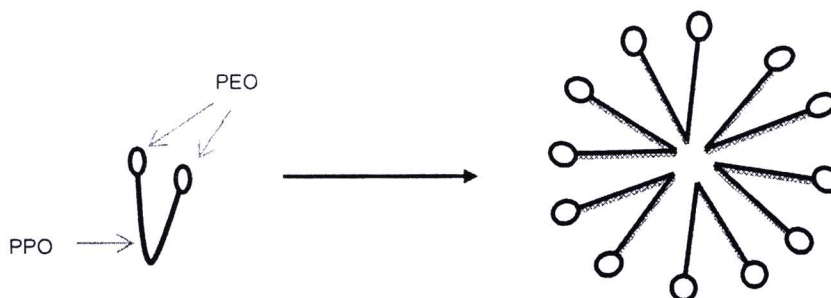
2.3.1 กระบวนการจัดระเบียบหรือสร้างโครงสร้างได้ด้วยตนเอง (Self-assembly) (Brinker และคณะ (1999))

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



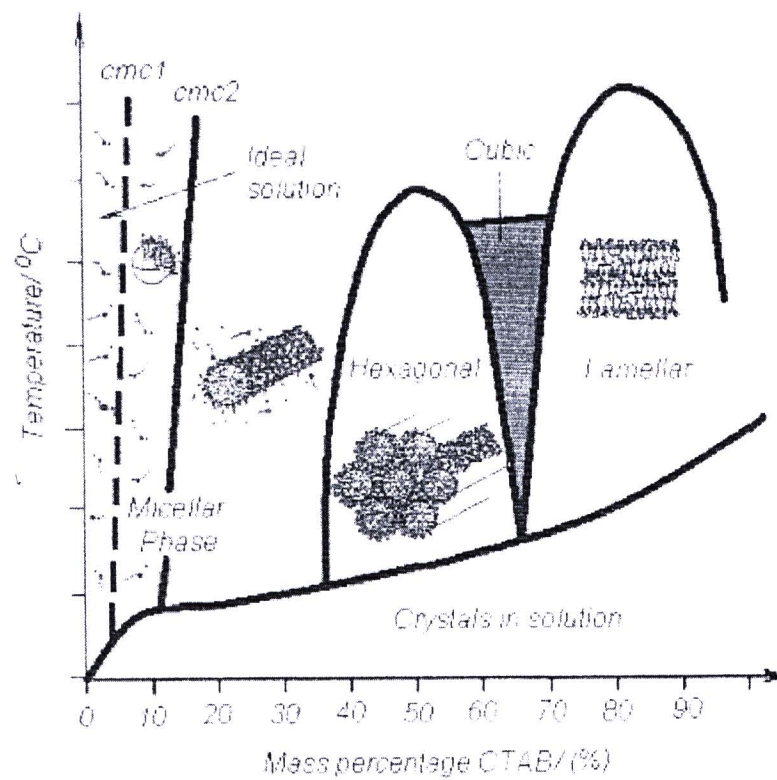
รูปที่ 2.5 แบบจำลองลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภท Amphiphilic

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



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

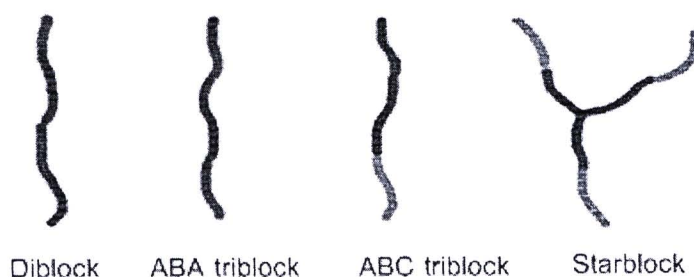
โดยส่วนที่ชอบน้ำสัมผัสกับน้ำ(ส่วนที่ชอบน้ำเป็นส่วนที่สามารถเข้าได้ดีกับน้ำหรือกลุ่มของสารละลายที่มีขั้ว อาจเป็นคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) ฟอสเฟต (Phosphate) ไสโคเลเปปไทด์ (Cyclic peptide) และแอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นต้น ในขณะที่ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะเรียงตัวเป็นแกนกลางอยู่ภายในไมเซลล์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



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

2.3.2 สารลดแรงตึงผิว Poloxamer (Poloxamer surfactant)

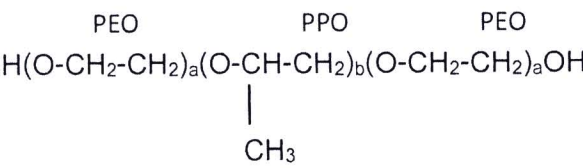
Poloxamer เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ของมอนอเมอร์ต่างชนิดกันอย่างน้อยสองชนิดที่เรียกว่า โคพอลิเมอร์ (Copolymer) ที่มีการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) ซึ่งจำแนกออกเป็น 4 แบบ ตามลักษณะการจัดเรียงตัว คือ การจัดเรียงตัวแบบสองบล็อก สำหรับสององค์ประกอบ (DiBlock) การจัดเรียงตัวแบบสามบล็อกสำหรับสององค์ประกอบ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



รูปที่ 2.8 ลักษณะการจัดเรียงตัวโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer)

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

Pluronic[®] F127 มีสูตรโครงสร้าง คือ PEO₁₀₀PPO₄₆PEO₁₀₀ โดยมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 12,600 (Kabanov และคณะ (2002)) ซึ่ง Pluronic[®] F127 มีค่า CMC แสดงตามตารางที่ 2.1



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

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

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

กรัม และปริมาตรรูพรุนสูงถึง 0.74 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม (เผาให้กลายเป็นคาร์บอนที่ 800 องศาเซลเซียส) โดยกลไกหลักที่ทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนในคาร์บอน นั้นคือ Pluronic F127 เกิดเป็นโครงสร้างไมเซลล์เมื่อความเข้มข้น ณ ขณะนั้นเหนือกว่า CMC ในขณะเดียวกันที่รีโซซินอล เกิดปฏิกิริยาการเติมกับฟอร์มอลดีไฮด์เกิดเป็นอนุพันธ์ของไฮดรอกเมทัลล์ ซึ่งอนุพันธ์ของไฮดรอกเมทัลล์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับ Pluronic F127 ด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ขั้นตอนนี้ส่งผลให้ RF gel เชื่อมต่อกันแบบร่างแหกับโครงสร้างของ Pluronic F127 (กลายเป็นโครงสร้างไมเซลล์) ซึ่ง Pluronic F127 จะถูกกำจัดในระหว่างกระบวนการและเผาให้กลายเป็นคาร์บอน จากขั้นตอนดังกล่าวจะได้วัสดุคาร์บอนรูพรุนแบบเมโซที่มีการจัดเรียงโครงสร้างของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ เมื่อ RF gel ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี Thermo gravimetric analysis (TGA) พบว่า Pluronic F127 จะถูกกำจัดออกที่อุณหภูมิ 300 – 400 องศาเซลเซียส (Meng และคณะ (2006)) ภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย (Inert gas) ในช่วงนี้โครงสร้างของรูพรุนเริ่มปรากฏขึ้น การที่ Pluronic F127 สามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีองค์ประกอบที่เป็นออกซิเจน (O_2) และไฮโดรเจน (H_2) สูง ทำให้มีความเสถียรทางความร้อนต่ำ (low thermal stability) โดยสามารถแบ่งขั้นตอนการเผาเป็น 2 ช่วง คือช่วงอุณหภูมิ 400 – 600 องศาเซลเซียส จะเกิดการหดตัวของโครงสร้างรูพรุนเล็กน้อย เนื่องจากแม่แบบถูกกำจัดออกไป และโครงสร้างของรูพรุนเริ่มมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และช่วงอุณหภูมิ 800 – 1200 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ RF gel กลายเป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง (สามารถเผาที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 1,200 องศาเซลเซียส ก่อนจะกลายเป็นวัสดุแกรไฟต์)

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



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

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติเฉพาะของรูพรุนและโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ (Jin และคณะ (2009))

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

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

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

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

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

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

ตารางที่ 2.3 สมบัติรพุนของวัสดุคาร์บอนรพุน (CMK-1) ที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III) และวัสดุคาร์บอนรพุน ชนิด CMK-1 ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (III)

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

จากข้างต้นพบว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันบนตัวรองรับวัสดุรพุนคาร์บอนด้วยการเคลือบฝัง (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่าย สามารถควบคุมตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับได้จริงและรักษาสมบัติรพุนได้ แต่ควบคุมการกระจายตัวของโลหะทรานซิชันบนวัสดุรองรับได้ยากทั้งยังต้องการขั้นตอนที่พิเศษ สำหรับการเตรียมวัสดุรองรับคาร์บอน ส่งผลให้ใช้เวลานาน ขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยากและต้นทุนสูง



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

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

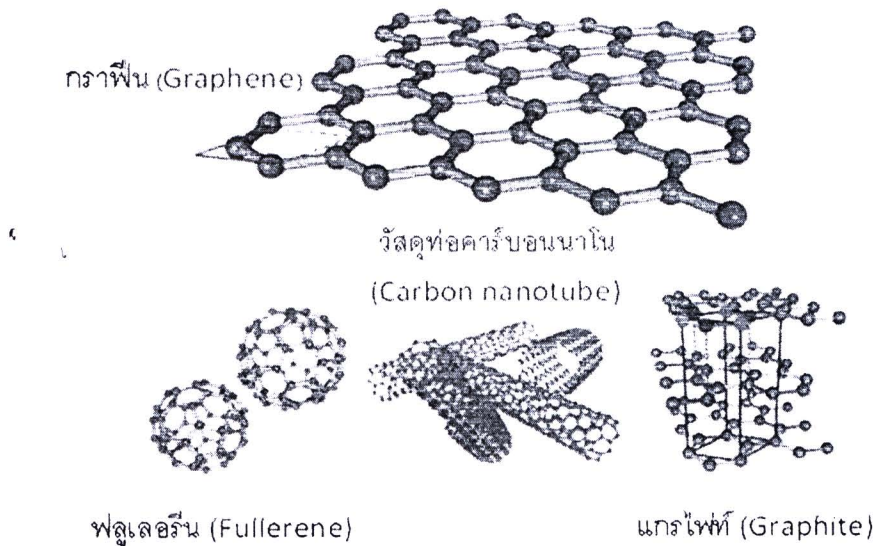
ความสามารถด้วยเป็นตัวรีดักแทนท์ (Reductant) ที่ดี บ่อยครั้งทำให้เกิดโลหะสามารถตกตะกอนเป็นโลหะก่อนสภาวะการกลายเป็นเจล (Gelation) สิ่งที่เกิดขึ้นคือเจลมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous gel) และโลหะจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ นิกเกิล อะซิเตดไม่จำเป็นต้องใช้สารโครงสร้างซับซ้อนส่วนที่สอง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

2.5 กราฟีน (Graphene) (Feron และคณะ (2010))

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

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

ตัวเป็นริบบิ้น (Graphene sheet nanoribbon) โดยใช้มีเทนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและทำการเผาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส



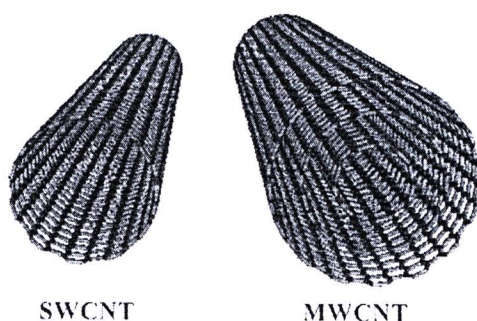
รูปที่ 2.9 โครงสร้างต่างของวัสดุคาร์บอน

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

2.6 ท่อนาโนคาร์บอน

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

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



รูปที่ 2.10 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้น

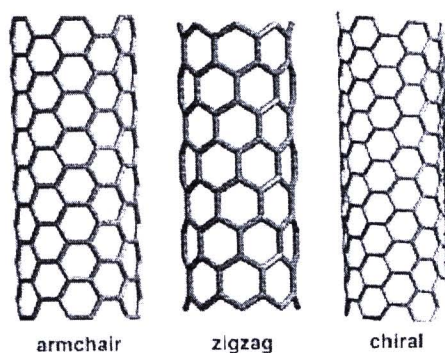
[<http://www-ibmc.u-strasbg.fr>]

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

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

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

การระเหยกด้วยเลเซอร์ คือยิงแสงเลเซอร์พลังงานสูงสู่แผ่นแกรไฟท์ที่มีส่วนผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ก๊าซเฉื่อยที่ความดันต่ำประมาณ 500 ทอร์ อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้จะได้ปริมาณและคุณภาพของท่อนาโนคาร์บอนดี แต่ต้องใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีพลังงานสูง



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

