



การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคของซิลิกาที่มีรูพรุนระดับนาโน
จากกระบวนการโซล-เจล

โดย
นางสาววาทินี กล้าหาญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคของซิลิกาที่มีรูพรุนระดับนาโน
จากกระบวนการโซล-เจล

โดย
นางสาววาทีณี กล้าหาญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NANOPOROUS SILICA-BASED
PARTICLES VIA SOL-GEL PROCESS**

By

Watinee Klaharn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2009

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การเตรียมและการ
พิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคของซิลิกาที่มีรูพรุนระดับนาโนจากกระบวนการโซล-เจล ” เสนอโดย นางสาว
วาทีณี กล้าหาญ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะดังกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร)

...../...../.....

50402222 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยา/ ซิลิกา/ ไชลาเทรน/ โซล-เจล/ ท่อนาโนคาร์บอน

วาทีณี กล้าหาญ : การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์อนุภาคของซิลิกาที่มีรูพรุนระดับนาโนจากกระบวนการโซล-เจล. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร. 100 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษการเตรียมซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ไชลาเทรนเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SiO_2 ต่อไป ซึ่งไชลาเทรนเป็นสารที่มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และสามารถสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Oxide one pot synthesis การเตรียมซิลิกาได้ศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของตัวทำละลาย เวลาที่ใช้ในการเกิดเจล และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา และนำซิลิกาที่เตรียมได้มาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์และลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากนั้นนำซิลิกาที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัวรองรับ โดยการเติมโลหะลงบนผิวของซิลิกาด้วยกระบวนการทำให้เปียกชุ่ม และศึกษาผลของปริมาณโลหะ แหล่งโลหะ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SiO_2 ที่ได้ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการตกตะกอนไอเคมี

จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนไฮโดรไลซิสที่เหมาะสมของไชลาเทรนต่อน้ำ คือใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรเป็น 50 ต่อ 1 เมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาในการเกิดเจล 1 ชั่วโมง ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นศึกษาการเตรียม Fe/SiO_2 พบว่าปริมาณโลหะเหล็กที่เหมาะสมคือ 5 % โดยโมล โดยใช้เหล็กในเตรตเป็นแหล่งโลหะเหล็กที่จะเติมลงบนซิลิกา และใช้กรดไนตริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้ได้อนุภาคของ Fe/SiO_2 ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าสภาวะอื่น และเมื่อนำ Fe/SiO_2 ไปใช้เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายได้บรรยากาศไนโตรเจนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 92 เปอร์เซ็นต์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552
ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402222 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : CATALYST/ SILICA/ SILATRANE/ SOL-GEL/ CARBON NANOTUBES

WATINEE KLAHARN : FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NANOPOROUS SILICA-BASED PARTICLES VIA SOL-GEL PROCESS. THESIS ADVISOR: BUSARIN KSAPABUTR. 100 pp.

In this present work, silica was prepared via sol-gel technique using silatrane as precursor for synthesizing Fe/SiO₂ catalysts. The silatrane is hydrolytically stable and can be obtained by oxide one pot synthesis. The effect of catalyst type, solvent ratio, gelation time and calcination temperature on the preparation of silica was investigated. The obtained silica was characterized using Fourier Transform Infrared spectrometer and scanning electron microscope and was used as support for synthesizing silica-supported Fe catalysts via impregnation method by varying the metal content, metal source and calcination temperature. The resulting catalysts were applied for the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition method.

The results showed that the optimal hydrolysis ratio (ratio of silatrane to water) was equal to 50:1 (v/v) when using acid catalyst, gelation time of 1 h, calcination temperature of 600 °C for 3 h, resulting in high purity silica. From the study of Fe/SiO₂ preparation, the optimal iron content was 5 mol% using iron nitrate as metal source and nitric acid as catalyst. High-surface area Fe/SiO₂ catalysts were obtained after heat treatment at 600 °C for 3 h. The appropriate condition for high-yield growth of carbon nanotubes (92%) was found to be at reaction temperature of 600 °C for 3 h under nitrogen atmosphere.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature.....

Thesis Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จล่วงได้ก็เนื่องมาจากการได้รับความช่วยเหลือและคำแนะนำชี้แนะแนวทางจากอาจารย์ทั้งสองท่านคือ ผศ.ดร.บุศรินทร์ เหมะปะบุตร และ ผศ. มาณพ ปานะโปย ทำให้ผู้วิจัยสามารถแก้ปัญหาผ่านไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำอบรมสั่งสอนข้าพเจ้าตั้งแต่เล็กจนถึงปัจจุบัน

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง สำหรับทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนในการทำวิจัย

ขอบคุณพี่พินิจ เจียนระลึก และพี่ ๆ ทุกคนที่ทำงานในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ที่ให้ความสะดวกในการทำงานวิจัยและขอขอบคุณพี่ ๆ ทุกคนที่ทำงานในห้องวิจัยเดียวกันที่ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำงานเป็นอย่างดี ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่คอยให้คำปรึกษาและช่วยเหลือกันและกันแม้จะไม่ได้อยู่ห้องวิจัยเดียวกัน และขอขอบคุณนายภูวิช พนิตกมล ที่คอยช่วยเหลือทุกอย่างและคอยให้กำลังใจข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณพ่อและแม่ ที่เลี้ยงดูเอาใจใส่ข้าพเจ้าและคอยให้กำลังใจเป็นอย่างดีและพี่น้องในครอบครัวที่คอยเป็นกำลังใจให้เสมอมา

ประโยชน์อันใดที่เกิดจากการทำงานวิจัยในครั้งนี้ เป็นผลมาจากความกรุณาของท่านที่กล่าวมาข้างต้น ดิฉันขอขอบพระคุณทุกท่านจากใจจริงมา ณ โอกาสนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญภาพ	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
ขอบเขตของการศึกษา.....	2
ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
ชิลิกา.....	4
การสังเคราะห์ไฮลาเทรน	5
การเตรียมชิลิกาผ่านเทคนิคโซล-เจล.....	6
ไฮโดรไลซิสและ polycondensation	8
Gelation	10
Drying, aging และ fracture prevention	10
High temperature treatment and densification	11
ตัวเร่งปฏิกิริยา	12
ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง	15
การกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ	15
วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration)	16
วิธีการ Nitrogen-desorption.....	16
ระดับการกระจายตัวของโลหะ	17

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ	17
ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบัลค์.....	18
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ	18
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ	18
การตกตะกอน (Precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม	
(Co- precipitation)	18
การพอกพูน (Deposition).....	19
Incipient wetness หรือการทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation).....	19
Excess solution.....	20
การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)	20
กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
การทำให้แห้ง (Drying)	21
การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)	22
ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube).....	22
การสังเคราะห์และการผลิตท่อนาโนคาร์บอน	24
วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge).....	25
วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (Pulsed-laser vaporization)	25
วิธีตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition).....	26
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	27
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	27
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	27
วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
การเตรียมตัวรองรับ.....	28
การสังเคราะห์โซลาเทรน	28
การสังเคราะห์ซิลิกา	28
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์	28
การเตรียม Fe/SiO ₂ โดยวิธี Impregnation.....	28

บทที่	หน้า
	ศึกษาผลของอุณหภูมิ..... 28
	ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็ก..... 29
	การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Fe/SiO ₂ 30
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 31
	การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างโซลาเทรน 31
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกา 33
	การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค TGA..... 33
	การทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของซิลิกาดูด้วยเทคนิค SEM 35
	การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาสารตัวอย่าง ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูด้วยเทคนิค TGA 36
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างซิลิกาดูด้วยเทคนิค FT-IR 39
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Fe/SiO ₂ 40
	Fe/SiO ₂ ที่เตรียมโดยวิธี Impregnation 40
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้าง Fe/SiO ₂ ด้วยเทคนิค FT-IR .. 40
	การทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของ Fe/SiO ₂ ด้วยเทคนิค SEM..... 41
	ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา Fe/SiO ₂ 41
	ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็กที่ฉาบลงบนซิลิกา..... 45
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของท่อนาโนคาร์บอน 47
	ผลของชนิดของแก๊สเฉื่อยที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 47
	ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา..... 47
	ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา..... 48
	พิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy 50
5	สรุปผลการทดลอง 51
บรรณานุกรม	52

บทที่	หน้า
ภาคผนวก	58
ภาคผนวก ก	59
ภาคผนวก ข	96
ประวัติผู้วิจัย	99

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	สถานะที่ใช้ในการเตรียม Fe/SiO ₂ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ แหล่งโลหะเหล็ก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา	29
2	สถานะที่ใช้ในการเตรียม Fe/SiO ₂ โดยศึกษาผลของปริมาณของเหล็ก แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา.....	30
3	สรุปตำแหน่งของสเปกตรัม FT-IR ของไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้.....	33
4	สรุปตำแหน่งที่เกิด D-band, G –band และ I _D /I _G ratios ของท่อนาโนคาร์บอน ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน	50
5	ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ H ₂ SO ₄ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
6	ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ HNO ₃ ตัวเร่งปฏิกิริยา	63
7	ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ NH ₄ OH ตัวเร่งปฏิกิริยา	64
8	ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ NaOH ตัวเร่งปฏิกิริยา	65

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	(a) โครงสร้างในผลึกของซิลิกา โดยซิลิกาจับกับ 4 อะตอมของออกซิเจน ในภาพไม่ได้แสดงอะตอมออกซิเจนที่อยู่ด้านหน้าหรือหลังของระนาบ กระดาษ (b) โครงสร้างของซิลิกาอสัณฐาน	4
2	โครงสร้างของสารประกอบไซลาเทรน (Silatrane complexes) ที่อัตราส่วน ของ [TIS]: [SiO ₂] เป็น 1:1	6
3	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	9
4	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำ (Water condensation)	9
5	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation)	9
6	สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา Polycondensation	9
7	กระบวนการโซล-เจล	12
8	บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อพลังงานก่อกัมมันต์	13
9	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (Co- precipitation)	19
10	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับด้วยวิธี Incipient wetness หรือ การทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation)	20
11	เซลล์หนึ่งหน่วย (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกแบบกล่อ่งจัตุรัสของเพชร	23
12	โครงสร้างของแกรไฟต์ (Graphite)	23
13	โครงสร้างของโมเลกุล C ₆₀	24
14	เครื่อง Arc discharge ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	25
15	เครื่อง Pulsed-laser vaporization ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	26
16	เครื่อง Chemical vapor deposition ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	26
17	โครงสร้างของสารประกอบไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้	31
18	สเปกตรัม FT-IR ของไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้	32
19	TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกา	33

ภาพที่	หน้า
20	ลักษณะสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังการเผา ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 34
21	ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ (a) ไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3 , (d) NH_4OH และ (e) NaOH หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส 35
22	TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกาโดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 36
23	TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกาโดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 37
24	ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส..... 38
25	ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส..... 38
26	สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาที่เตรียมโดยใช้ไฮลาเทรนเป็นสารตั้งต้น 39
27	สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาบริสุทธิ์ทางการค้า..... 40
28	สเปกตรัม FT-IR ของ Fe/SiO ₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง..... 41
29	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตรา การให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 42
30	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตรา การให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 43
31	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตรา การให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง 44
32	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็กต่างกันคือ (a) – (d) 3%, (e) – (h) 5% และ (i) - (l) 7% หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย 10000 เท่า..... 46

ภาพที่	หน้า
33 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้แก๊สต่างกัน (a) ไนโตรเจน และ (b) อาร์กอน	47
34 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้อุณหภูมิต่างกันคือ (a) 600, (b) 650 และ (c) 700 องศาเซลเซียส	48
35 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้เวลาต่างกันคือ (a) 1, (b) 2 และ (c) 4 ชั่วโมง.....	49
36 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้เวลาต่างกันคือ (a) 1, (b) 2 และ (c) 4 ชั่วโมง.....	50
37 สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาบริสุทธิ์ทางการค้า.....	60
38 สเปกตรัม FT-IR ของไตรเอทานอลเอมีน.....	60
39 สเปกตรัม FT-IR ของไตรเอทิลลีนเทตระเอมีน.....	61
40 สเปกตรัม FT-IR ของเอทิลลีนไกลคอล	61
41 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร	62
42 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร	63
43 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ NH_4OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร	64
44 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ $NaOH$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร	65
45 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตรและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่าและ (d) 10,000 เท่า	66
46 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น H_2SO_4 ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยาย ต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า	67

ภาพที่	หน้า
47	ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HNO_3 ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า 68
48	ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NH_4OH ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า 69
49	ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตรและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NaOH ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า 70
50	TGA thermogram ของ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 71
51	TGA thermogram ของ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 71
52	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)+ HNO_3 ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 1,000 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า 72
53	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)+ H_2SO_4 ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 73
54	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมกระบวนการ Impregnation ($\text{Fe}(\text{acac})_3$)+ HNO_3 ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า และ (c) 10,000 เท่า 74

ภาพที่	หน้า
55	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+H ₂ SO ₄ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 75
56	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+HNO ₃ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 76
57	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+H ₂ SO ₄ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 77
58	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+HNO ₃ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 78
59	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+H ₂ SO ₄ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 79
60	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+HNO ₃ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 80
61	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+H ₂ SO ₄ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 81

ภาพที่	หน้า
62	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+HNO ₃ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 82
63	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+H ₂ SO ₄ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 83
64	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+HNO ₃ เมื่อใช้ปริมาณ โลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 84
65	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+H ₂ SO ₄ เมื่อใช้ปริมาณ โลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 85
66	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+HNO ₃ เมื่อใช้ปริมาณ โลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 86
67	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+H ₂ SO ₄ เมื่อใช้ปริมาณ โลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 87

ภาพที่	หน้า
68 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+HNO ₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า	88
69 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+H ₂ SO ₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า	89
70 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+HNO ₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า	90
71 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac) ₃)+H ₂ SO ₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า	91
72 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO ₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO ₃) ₃)+HNO ₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า	92

ภาพที่	หน้า
73	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 93
74	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 94
75	ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า 95

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุนาโน (Nanosized materials) ได้รับความสนใจมากในงานด้านต่าง ๆ เช่น อิเล็กทรอนิกส์ ทางการแพทย์ เคมีและวิศวกรรมศาสตร์ เช่น เซลล์สุริยะ (Solar cells) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) ตัวรับรู้ (Sensor) และ เยื่อเลือกผ่าน (Membranes) เป็นต้น ลักษณะเด่นของอนุภาคนาโนคือมีพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ดังนั้นจึงนิยมนำไปใช้ฉาบลงบนรูพรุน แต่ระดับการกระจายตัวของอนุภาคนาโนขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น วิธีการฉาบ ปริมาณของอนุภาค โครงสร้างของรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน และแรงกระทำระหว่างตัวรองรับกับอนุภาคนาโน [1] เพื่อใช้เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญ คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กลง แต่อย่างไรก็ตามทำให้เกิดปัญหาตามมาคือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก ซึ่งสามารถแก้ปัญหานี้ได้โดยใช้ตัวรองรับที่มีพื้นผิวสูง ที่นิยมใช้คือ ซิลิกา (SiO_2) กับอะลูมินา (Al_2O_3) [2-5] แต่เมื่อเปรียบเทียบกันพบว่าอะลูมินามีขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่าและมีพื้นผิวน้อยกว่าซิลิกา [3] ทำให้ซิลิกาสามารถจับกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่า นอกจากนี้ซิลิกายังมีจุดเด่นอีกอย่างคือมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและภายหลังจากเกิดปฏิกิริยาสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยใช้กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) [2]

การเตรียมซิลิกาสามารถเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ไซลาเทรน (Silatrane) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งไซลาเทรนเป็นสารประกอบออร์แกโนซิลิเกต (Organosilicate compounds) ชนิดหนึ่งที่เตรียมได้จากกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS) [6, 7] โดยการทำปฏิกิริยากันระหว่างซิลิกากับไตรอัลคาโนเอมีน (Trialkanolamines) เช่น ไตรเอทานอลเอมีน (Triethanolamine) หรือไตรไอโซโพรพานอลเอมีน (Triisopropanolamine) [6-11] และเป็นสารที่มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในอากาศได้หลายสัปดาห์จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซิลิกา ที่มีโครงสร้างร่างแหด้วยกระบวนการโซล-เจล ซึ่งกระบวนการโซล-เจลเป็นเทคนิคที่เตรียมง่าย ราคาถูก และจากงานวิจัยของ N. Nagaraju และคณะ [4] พบว่าโลหะที่

กระจายบนตัวรองรับซิลิกาที่เตรียมจากกระบวนการ โซล-เจลจะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าซิลิกาในทางการค้า (Commercial silica)

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้น มีหลายวิธีโดยทั่วไปแล้วอาจแบ่งออกเป็น 3 วิธีหลัก ๆ ได้แก่ 1) วิธีตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition: CVD) 2) วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc-discharge) และ 3) วิธีการระเหิดด้วยเลเซอร์ (Laser vaporization) แต่วิธีที่นิยมมากที่สุดคือวิธีตกสะสมไอเคมี [12-15] หรือบางที่เรียกว่า Catalytic chemical vapor deposition: CCVD [16] เนื่องจากได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมากและมีคุณภาพสูง อีกทั้งต้นทุนในการผลิตต่ำ โดยการผ่านไอหรือแก๊สของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งใช้ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณตั้งแต่ 600-1200 องศาเซลเซียส ซึ่งต้องมีอนุภาคนาโนของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณนั้นด้วย ทำให้โมเลกุลของแก๊สแตกตัว (Decomposed) ออกเป็นอะตอมของคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของแก๊ส สัดส่วนอะตอมของธาตุ C:O:H ในระบบ การควบคุมขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ระยะเวลาในการสังเคราะห์ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมโซลาเทรนด้วยกระบวนการ Oxide one pot synthesis เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซิลิกาผ่านเทคนิคโซล-เจล สำหรับใช้เป็นตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยศึกษาปัจจัยของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ระยะเวลาในการสังเคราะห์ และปริมาณของโลหะ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการเตรียมซิลิกาจากการใช้โซลาเทรนเป็นสารตั้งต้น
- 1.2.2 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) โดยมีตัวรองรับเป็นซิลิกา โดยใช้กระบวนการโซล-เจล
- 1.2.3 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported catalyst) ไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงจากโซลาเทรน เพื่อใช้เตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ สำหรับนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยแบ่งออกเป็น 4 ส่วนดังนี้

- 1.3.1 สังเคราะห์โซลาเทรนเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซิลิกา

- 1.3.2 สังเคราะห์ซิลิกา ผ่านกระบวนการ โซล-เจล โดยศึกษาปัจจัยดังนี้
 - ตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ปริมาณตัวทำละลาย
 - เวลาในการเกิดเจล
- 1.3.3 ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับซิลิกา
- 1.3.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

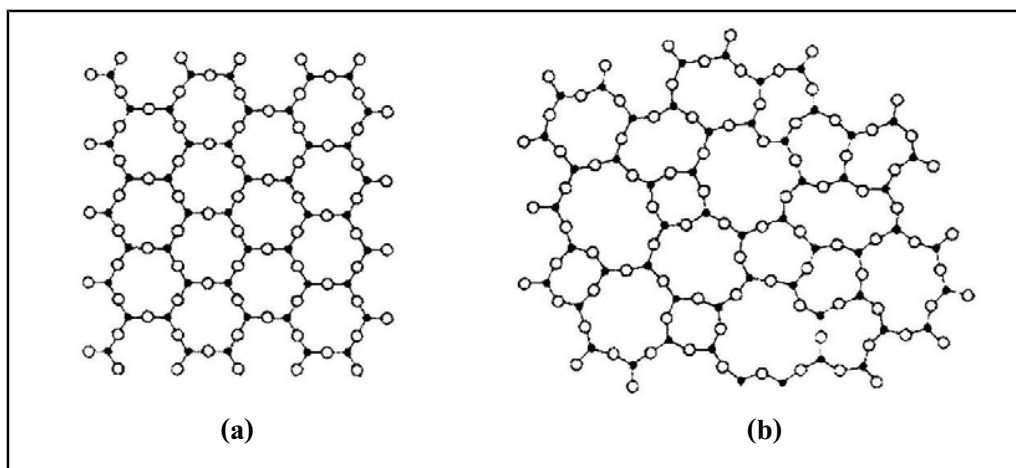
- 1.4.1 สามารถเตรียมตัวรองรับซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงจากโซลาเทรน
- 1.4.2 สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้

บทที่ 2

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 ซิลิกา [17]

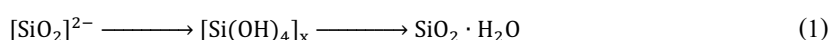
ซิลิกามีสูตรทั่วไปคือ SiO_2 ประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนจับอยู่กับอะตอมออกซิเจนจำนวน 4 อะตอม ซึ่งใช้ร่วมกับซิลิกอนอะตอมอื่น ซิลิกาเป็นสารที่เฉื่อย ไม่มีพิษ ใช้เป็นตัวดูดความชื้น ตัวดูดซับและใช้เป็นวัสดุในการบรรจุคอลัมน์ในโครมาโทกราฟี ถ้าซิลิกามีความเป็นผลึกสูง เช่น ควอตซ์ จะมีลักษณะโครงสร้างดังในภาพที่ 1 (a) โดยซิลิกาจะจับกับออกซิเจน 4 อะตอม แต่ถ้าตกผลึกเร็วจะทำให้การจัดเรียงตัวไม่สมบูรณ์ แสดงดังภาพที่ 1 (b) ซึ่งเป็นลักษณะของอสัณฐาน (Amorphous)



ภาพที่ 1 (a) โครงสร้างในผลึกของซิลิกา โดยซิลิกาจับกับ 4 อะตอมของออกซิเจน ในภาพไม่ได้แสดงอะตอมออกซิเจนที่อยู่ด้านหน้าหรือหลังของระนาบกระดาษ (b) โครงสร้างของซิลิกาอสัณฐาน [17]

ซิลิกามีหลายรูป แต่โครงสร้างที่มีความพูนมาก ได้แก่ ซิลิกาเจล ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate) เรียกว่าวอเตอร์กลาส (Water glass) ซึ่งประกอบด้วย Na_2SiO_4 และ Na_2SiO_3 เมื่อทำให้กลายเป็นกรดซิลิซิก (Silicic acid, $\text{Si}(\text{OH})_4$) จะเกิดการ

พอลิเมอร์ไฮดรอกซิล เกิดพันธะ Si-O-Si ขึ้น กลายเป็นซิลิกาที่มีน้ำ (Hydrated silica) อย่างรวดเร็ว ดังสมการที่ 1 ซึ่งสามารถกำจัดโมเลกุลของน้ำออกไปได้โดยการให้ความร้อน ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้เรียกว่า ซีโรเจล (Xerogel) หรือ ซิลิกาพรุน (Porous silica) หรือซิลิกาเจล ซึ่งที่ผิวหน้าจะประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol groups, Si-OH) และอาจมีน้ำที่ดูดซับแบบกายภาพอยู่ โมเลกุลของน้ำสามารถกำจัดได้โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง 150 – 200 องศาเซลเซียส ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอีกหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si)



ซิลิกาในรูปอื่นๆ เช่น 1) ซิลิกาที่อยู่ในรูปคอลลอยด์ (Colloidal silica) 2) คีเซลเกอร์ (Kieselguhr หรือ Diatomaceous earth) จากเปลือกของไดอะตอม (Diatoms) ซึ่งเป็นพืชน้ำจืด มีโบราณสายพันธุ์ใกล้เคียงกับพวกสาหร่ายประกอบด้วยซิลิกาประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์ ถ้าต้องการนำซิลิกาจากไดอะตอมมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ก่อน 3) ฟูมซิลิกา (Fumed silica) เป็นซิลิกาซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงที่ไม่พรุน เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (SiCl_4) ในเปลวไฟของออกซิเจนและไฮโดรเจน

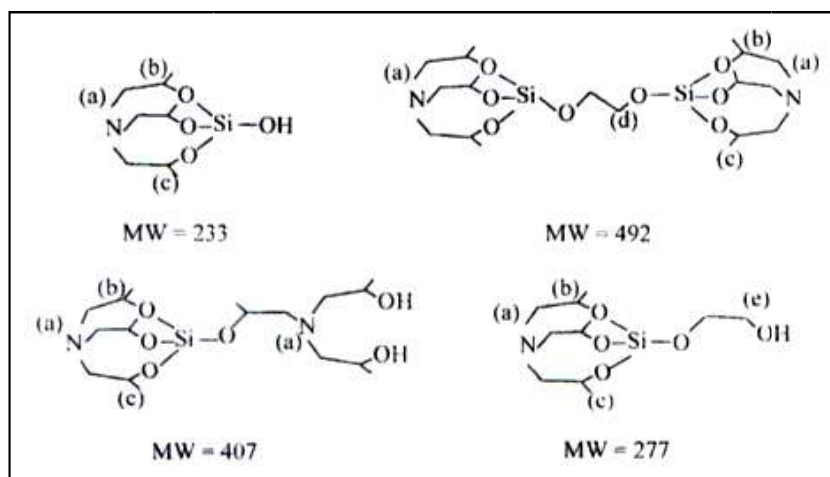
เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างอะลูมินากับซิลิกา อะลูมินาสามารถละลายได้ในกรดหรืออ่อนนุ่มลงในสภาพที่เป็นกรด ในขณะที่ซิลิกาจะมีความเสถียรและเฉื่อยในระหว่างการเผา (Calcination)

ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกาเป็นตัวรองรับได้แก่ ปฏิกิริยาไดเมทิลเอซีตของเอทิลีน [18] การสังเคราะห์กรดอะคริลิก (Acrylic acid) [19] จากการออกซิเดชันของโพรพิลีน [20] การเติมไฮโดรเจนในฟีนอล (Phenol) เพื่อให้ได้ไซโคลเฮกซะนอล (Cyclohexanol) [21]

2.2 การสังเคราะห์โซล-เจล

กระบวนการ Oxide one pot synthesis เป็นกระบวนการในการสังเคราะห์โลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น (Precursor) ในกระบวนการโซล-เจล สำหรับสังเคราะห์พวกโลหะออกไซด์ (Inorganic metal oxides) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คอมโพสิต (Composite) และวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ (Electroceraimic) วัสดุเคลือบ (Coatings) และเส้นใย (Fibers) โดยข้อดีของกระบวนการนี้คือ ใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกลงสามารถหาซื้อได้ง่าย มีกระบวนการเตรียมเพียงขั้นตอนเดียวไม่เหมือนกับวิธีการอื่น ๆ ที่มีกระบวนการเตรียมหลายขั้นตอนและมีราคา

แพง นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยสารที่เตรียมได้จะมีความความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน [22-25]



ภาพที่ 2 โครงสร้างของสารประกอบไซลาเทรน (Silatrane complexes) ที่อัตราส่วนของ [TIS]: $[\text{SiO}_2]$ เป็น 1:1 [6]

2.3 การเตรียมซิลิกาผ่านเทคนิคโซล-เจล [26]

เทคนิคโซล-เจลเป็นเทคนิคที่สำคัญในการผลิตวัสดุเซรามิก เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวก ซึ่งเทคนิคโซล-เจลได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วในช่วงหลายปีที่ผ่านมาเพราะสามารถใช้เตรียมสารระหว่างสารอินทรีย์ (Organic) กับสารอนินทรีย์ (Inorganic) ได้

เทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนอนุภาคคอลลอยด์ในของเหลวที่เรียกว่า โซล (Sol) ไปเป็นของแข็งที่เรียกว่าเจล (Gel) โดยเกิดปฏิกิริยา Polycondensation ได้เป็นสารที่มีโครงสร้างที่เรียกว่า Wet structure โดยเจลจะเป็นโครงร่างตาข่ายที่มีรูพรุนซึ่งอยู่ภายในของเหลว Hydrogel คือ เจลที่เกิดขึ้นใน Aqueous solution ส่วน Alcogel คือเจลที่เกิดขึ้นใน Alcoholic solution กระบวนการเกิดเจล (Gelation) จะเริ่มต้นโดยการเกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคคอลลอยด์ หรือได้เป็นลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อน (Fractal cluster) จากนั้นจึงเกิดการเชื่อมโยงกันของ Fractal cluster ได้เป็นโครงร่างตาข่าย หลังจากนั้นจึงทำให้แห้งโดยระเหยตัวทำละลายออกจึงได้เป็นสารที่เรียกว่า Xerogel แต่ถ้าทำการระเหยตัวทำละลายที่ Supercritical condition จะได้สารที่เรียกว่า Aerogel ซึ่ง Silica aerogel จะมีปริมาณซิลิกาน้อยกว่า 2% และอีก 98 % จะเป็นอากาศ [27]

เทคนิคโซล-เจลของสารอินทรีย์กับสารอนินทรีย์มีความแตกต่างกัน โดยเทคนิคโซล-เจลของสารอนินทรีย์จะเตรียมเซรามิกที่มีความเป็นผลึกสูงโดยใช้สารตั้งต้นเป็น Ceramic polymer ที่อุณหภูมิห้อง โดยจะมีรูปร่างตามแบบหล่อหรือมีรูปร่างเป็นแผ่นฟิล์มหรือเส้นใย หลังจากนั้นทำให้แข็งและมีความหนาแน่นตามต้องการ ซึ่งโดยทั่วไปจะนิยมใช้อัลคอกไซด์ (Alkoxides) ของซิลิกอน (Si) [28] โบรอน (B) [29] ไทเทเนียม (Ti) [30] และอะลูมิเนียม (Al) [31] ในสารละลายแอลกอฮอล์และน้ำ แต่โซล-เจลของสารอินทรีย์จะให้การให้ความร้อนแก่โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีความว่องไวต่อความร้อนและ โปรตีนที่มีความว่องไวทำให้เกิดเป็นโมเลกุลของเซรามิกที่มีรูพรุนได้

โดยทั่วไปเทคนิคโซล-เจล มักนิยมใช้น้ำและอัลคอกซิไซเลน (Alkoxysilanes) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นสารตั้งต้น เช่น เตตระเอทอกซิไซเลน (Tetraethoxy silane, TEOS) [32] หรือสารที่มี Equivalent organometallic alkoxide เช่น เตตระไอโซโพรพอกซิ ไทเทเนียม (Tetraisopropoxy titanium) [33] หรือไตรไอโซโพรพอกซิ อะลูมิเนียม (Triisopropoxy aluminium) [34]

เทคนิคโซล-เจลเป็นเทคนิคที่มีข้อดีในการผลิตเซรามิกที่มีลักษณะเป็นฟิล์มหรือเส้นใย เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้มีราคาไม่แพง ปฏิกริยาสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้องและสามารถควบคุมโครงสร้างระดับไมโคร (Microstructure) และองค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) ได้ง่าย แต่เทคนิคโซล-เจลก็มีข้อเสียคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะบอบบางแตกหักได้ง่ายและต้องทำไฮโดรไลซิสที่ pH สูงเนื่องจากสมบัติโดยธรรมชาติ (Intrinsic) ของ Silica matrix และขั้นตอนในการเกิดเจลจะต้องใช้อุณหภูมิสูงซึ่งทำได้ยากในห้องปฏิบัติการหรือการวิเคราะห์เพื่อการใช้งาน [35]

สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซล-เจล คือซิลิกอนอัลคอกไซด์ (Silicon alkoxide) สาเหตุที่ใช้ก็เนื่องจากซิลิกอนอัลคอกไซด์มีความบริสุทธิ์สูง โดยพบว่าเตตระเมทอกซิไซเลน (Tetramethoxy silane, TMOS) สามารถเกิดปฏิกริยาไฮโดรไลซิสได้เร็วกว่าเตตระเอทอกซิไซเลน ซึ่ง Aerogel ที่ได้จากเตตระเมทอกซิไซเลนจะมีรูพรุนที่แคบ มีความเป็นระเบียบและมีพื้นที่ผิวมากกว่า Aerogel ที่ได้จากเตตระเอทอกซิไซเลน แต่ถ้าใช้สารตั้งต้นเป็นเมทิลไตรเอทอกซิไซเลน (Methyltriethoxysilane, MTES) จะให้เจลที่เป็นโครงร่างตาข่ายที่มีความยืดหยุ่น การใช้สารตั้งต้นเป็นสารผสมระหว่างเมทิลไตรเอทอกซิไซเลนกับเตตระเมทอกซิไซเลนหรือใช้ไดเมทิลไดเอทอกซิไซเลน (Dimethyldiethoxy silane) กับเตตระเอทอกซิไซเลนจะช่วยให้ Aerogel มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เพิ่มขึ้นและมีรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น โดยหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ที่ติดกับอะตอมของซิลิกอนถ้าเป็นอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity, EN) สูงจะส่งผลต่อ

ความเป็น Hydrophobic ของเจลซึ่งการใช้สารตั้งต้นที่เป็น Silane agent ต่างชนิดกันในการสังเคราะห์เจลจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มี Chemical functionalities ที่มีลักษณะเฉพาะตัว

การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะทำให้ได้ Silica sol ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงหรือสายโซ่กึ่ง แต่ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะทำให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นร่างแหภายในโซล ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช่มักเป็นกรดไฮโดรคลอริก (HCl) [36] กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) [37] กรดไนตริก (HNO_3) [38] กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) [39] กรดออกซาลิก ($\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$) [40] กรดฟอร์มิก (HCOOH) [41] และกรดแอซีติก (CH_3COOH) [42] โดยทั่วไปอัตราส่วนโดยปริมาตร (Volume ratio) ของ TEOS: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O :acid มักเป็น 1:3:4:0.002 และถ้า pH ของโซลมีค่าต่ำจะทำให้เวลาในการเกิดเจลยาวนานขึ้น และถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดไฮโดรฟลูออริกจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาตรของรูพรุนที่สูงและมีขนาดของรูพรุนที่กว้าง แต่จะทำให้ได้เจลที่ไม่แข็งแรง ถ้าทำการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด 2 ชนิด เช่นกรดไฮโดรฟลูออริกกับกรดไฮโดรคลอริก หรือกรดไนตริก หรือกรดซัลฟิวริกในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเตตระเมทอกซีไซเลนที่อุณหภูมิ 70-80°C ในภาชนะเปิดจะทำให้ปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดได้อย่างรวดเร็ว และขจัดปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เกินออกมาโดยผ่านกระบวนการกลั่น

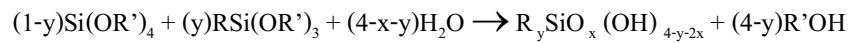
ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสโดยทั่วไปมักใช้สารละลายแอมโมเนียเจือจางที่มีความเข้มข้น 10^{-2} M ซึ่งจะทำให้อนุภาคภายในโซลเกิดการก่อตัวกันเป็นร่างแหได้ง่ายดายขึ้น และทำให้ได้รูพรุนที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่ นอกจากนี้ยังทำให้ปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [27]

เทคนิคโซล-เจลจะเกิดผ่าน 4 ขั้นตอน คือ

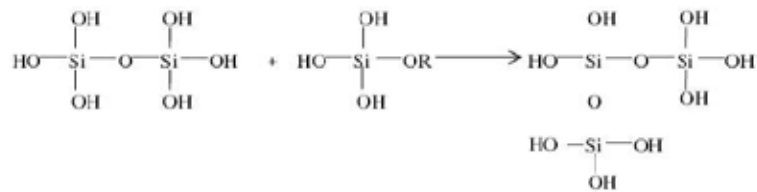
2.3.1 ไฮโดรไลซิสและ polycondensation

อัลคอกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสภายใต้สภาวะกรดหรือเบสก็ได้ จากนั้นจะเกิดกระบวนการ Polycondensation ของ Hydroxylate monomer ได้เป็นเจลที่มีรูพรุน โดยสารอินทรีย์ที่เติมลงไปจะถูกตรึงอยู่กับที่ภายใน Silica gel ที่เป็นเมทริกซ์หรืออาจใช้หมู่ไซลันอลมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ณ บริเวณพื้นผิวสูง เพื่อช่วยให้สารที่เติมลงไปเกิดการยึดเกาะกับผิวซิลิกาได้ดี โดยจะเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ โดยเมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการศึกษาการเติมสารเจือ (Dopant) ลงใน Sol-gel glass ก่อนจะเกิดปฏิกิริยาในขั้นเริ่มต้น (Initiation) โดยจะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติผิวหน้าของ Xerogel โดยการใช้สารตั้งต้นที่

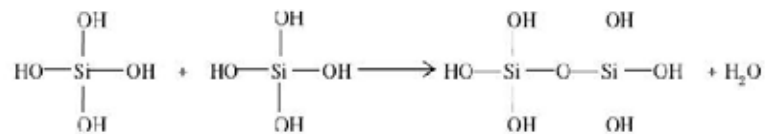
ประกอบด้วยพันธะ S-C ซึ่งจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในขณะที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและ Polycondensation นอกจากนี้ Functional group (R) จะยังคงอยู่ที่ผิวหน้าของรูพรุน ดังสมการ



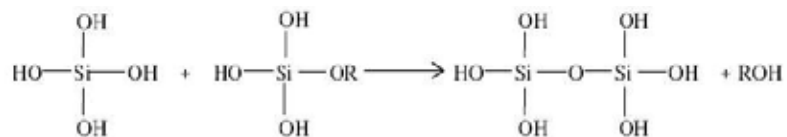
Where $0 < y < 1$ and $0 < x < 2$



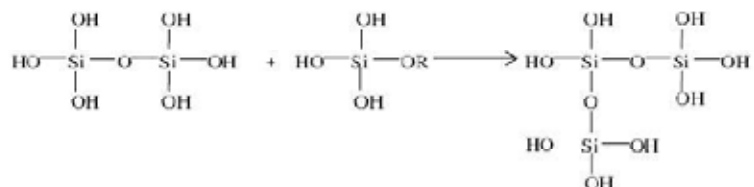
ภาพที่ 3 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [43]



ภาพที่ 4 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของน้ำ (Water condensation) [43]



ภาพที่ 5 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) [43]



ภาพที่ 6 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยา Polycondensation [43]

2.3.2 Gelation

จุดที่เกิดเจล (Gel point) คือจุดที่ของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายทั้งหมดเกิดการเชื่อมโยกัน ณ ขั้นเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวหน้าของอนุภาคที่กำลังเติบโตถูกดึงโปรตอนออก (Deprotonate) ทำให้เกิดเป็นประจุลบซึ่งจะเกิดการผลักกันทำให้เกิดความเสถียร หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายออกไปและน้ำจะถูกใช้จนหมดโดยการบำบัดปฏิกิริยากับอัลคอกซิไซเลนทำให้สารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้นและไม่เสถียร ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งมากขึ้น

2.3.3 Drying, aging และ fracture prevention

การทำให้เจลแห้ง (Drying) สามารถทำได้หลายวิธีเช่นการแทนที่แอลกอฮอล์ด้วยการล้างด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เหลว แล้วทำให้เจลแห้ง ณ จุดที่อยู่เหนือจุดวิกฤต (Critical point) โดยในขั้นแรกจะทำการแทนที่แอลกอฮอล์แล้วจึงตามด้วยการล้างเจลโดยใช้อะซิโตน (Acetone) และคาร์บอนไดออกไซด์เหลว ที่มีอุณหภูมิ 35°C และความดัน 8.5 MPa ซึ่งเป็นอุณหภูมิและความดัน ณ จุดเหนือจุดวิกฤต (Supercritical) จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนตัวทำละลายแล้วจึงทำให้เจลแห้ง ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ซึ่งการทำการทำแห้ง ณ จุด Supercritical จะไม่ทำให้พื้นผิวของ Silica gel network เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยทั่วไปแล้วการทำแห้งจะทำให้เกิดแรงดึงผิวระหว่างของเหลวและแก๊ส โดยความเค้น (Stress) ที่เกิดขึ้นจะแปรผันตรงกับความหนืดของของเหลวที่อยู่ภายในรูพรุน ส่วนอัตราการทำแห้งจะแปรผกผันกับการซึมผ่าน (Permeability) ของ Wet gel โดยมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องคือ ความแข็งแรงของเจลในตอนเริ่มต้น ขนาดของรูพรุน และตัวทำละลายที่ใช้ โดยรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะทำให้เกิดการแตกหักในระหว่างการทำให้เจลแห้งเนื่องจากแรงแคพิลลารี (Capillary force) จะมีค่าสูงเกินไป โดยจะพบการหดตัวและการแตกหักเกิดขึ้นน้อยถ้าขนาดของรูพรุนมีขนาดใหญ่กว่า 200  ngstrom ( ) เนื่องจากแรงดึงผิว (Surface tension) ที่เกิดขึ้นจะมีค่าน้อยกว่าที่เกิดในรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แต่รูพรุนที่มีขนาดเล็กก็จะใช้เวลาในการทำแห้งน้อยกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่

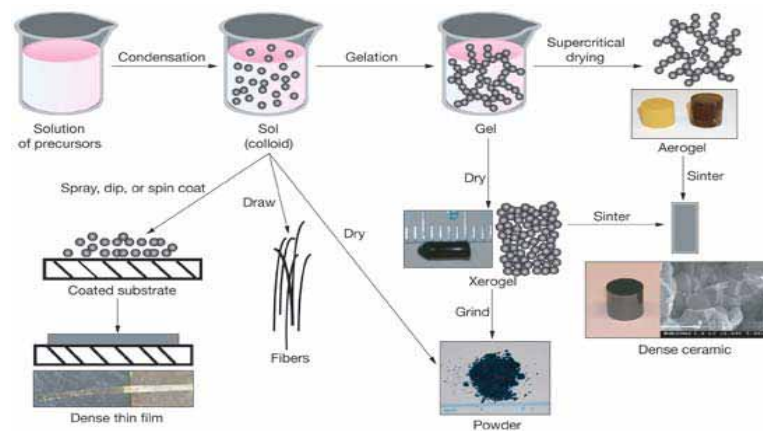
ณ จุดที่ต่ำกว่า Threshold point จะพบว่าความดันแคพิลลารี (Capillary pressure) จะมีอิทธิพลต่อความแข็งแรงและโครงสร้างของเจล แต่ ณ จุดที่สูงกว่า Threshold point เจลจะมีความแข็งแรงสูงมากจึงไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงการหดตัวของเจล โดย Threshold point จะขึ้นกับองค์ประกอบของเจล

การนำเจลไปล้างในเอทานอลและน้ำ ($H_2O/EtOH$) จะเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านของของเหลวในส่วนที่เป็นของแข็งของเจล เนื่องจากการเกิดกระบวนการ Dissolution-reprecipitation ของซิลิกา การทำการบ่ม (Aging) ของสารละลายซิลอกเซน (Siloxane) สามารถเพิ่มแข็งแรง (Strength) และความแข็งเกร็ง (Stiffness) ให้แก่ Alcogel โดยสามารถทำได้โดยการเติมมอนอเมอร์ตัวใหม่ลงไป Silica network ซึ่งจะเป็นการปรับปรุงการเกิดการเชื่อมโยงกัน (Cross linking) ของซิลอกเซน แต่ก็ส่งผลให้การซึมผ่านของเจลมีค่าลดลง จากการศึกษามุมที่เกิดจากการกระเจิงของอนุภาคนิวตรอนหลังจากการทำการบ่มจะพบว่าการเพิ่มปริมาตรของ Porous gel network เพียงเล็กน้อยและการล้างเจลด้วยน้ำจะเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านของเจลเพิ่มขึ้น

2.3.4 High temperature treatment and densification

การทำ High temperature treatment จะเป็นการทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันมากขึ้น ทำให้ได้ของแข็งที่มีความหนาแน่นมากขึ้นและมีจำนวนรูพรุนที่ลดลง

การเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุน (Pores) และสมบัติเชิงกลของเจลสามารถทำได้โดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) เช่นการเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ลงในสารละลาย โดยพอลิเอทิลีนไกลคอลจะทำหน้าที่เป็นแม่แบบ (Through-pore template) และตัวทำละลาย (Solubilizer) ของ Silane agent การเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ลงในสารละลายของเอทานอลและน้ำจะทำให้ได้ Aerogel ที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นแม่แบบ (Surfactant template aerogel) ส่วนการเพิ่มความเป็น Hydrophobic ของเตตระเมทอกซีไซเลนสามารถทำได้โดยนำไปใช้ร่วมกับเมทิลไตรเอทอกซีไซเลน นอกจากนี้กลไกการเกิดนิวเคลียสยังมีความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Main reagent เช่น เตตระเมทอกซีไซเลนหรือเตตระเอทอกซีไซเลนกับสารเติมแต่ง เช่น 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxy-silane (EDAS), 3-aminopropyltriethoxysilane (AES), 3-aminopropyltrimethoxysilane (AMS), polytrimethoxysilane (PMS) และ 3(2-amino ethylamino)propyltriethoxysilane (EDAES) ซึ่งถ้าสารเติมแต่งที่ใช้มีหมู่เมทอกซี ($R-O-CH_3$) ในขั้นแรกจะเกิดการก่อตัวเป็นอนุภาคของคอลลอยด์แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาการควบแน่น แต่ถ้าสารเติมแต่งที่ใช้มีหมู่เอทอกซี ($R-O-CH_2CH_3$) จะไม่เกิดกลไกการสร้างนิวเคลียสในการเติมเอมีน (NH_2) หรือสารเติมแต่งที่มีหมู่อัลคิล (Alkyl group) จะส่งผลต่อเวลาในการเกิดเจล และการเติม Silica spheres (Aerosol) ลงในสารละลายก่อนการเกิดเจลจะส่งผลต่อการรวมตัวกันของอนุภาค



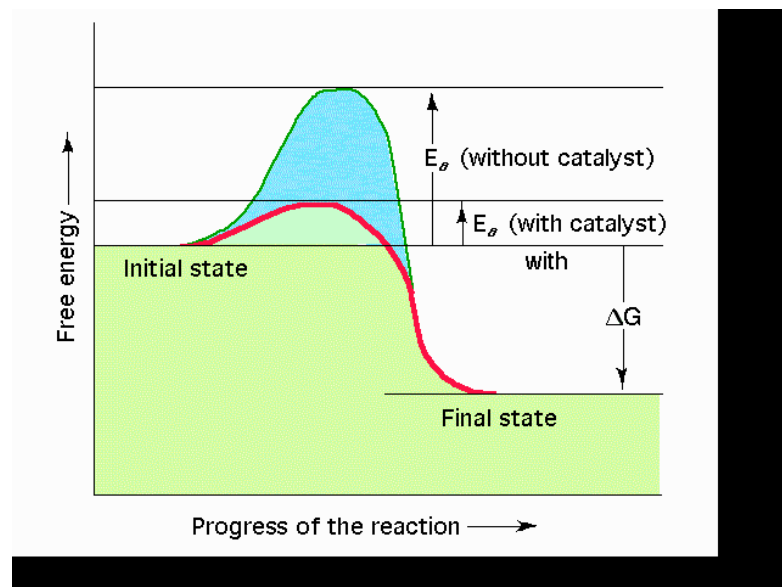
ภาพที่ 7 กระบวนการโซล-เจล [26]

การนำเทคโนโลยีโซล-เจลมาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น พง
ละเอียด ฟิ์มบาง เส้นใย และวัตถุก้อน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ต่อไป
เช่น แก้วซิลิกา สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสง และเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น
โดยเทคนิคโซล-เจลจะมีประโยชน์ในการผลิตสารที่มีลักษณะเฉพาะตัวหรือมีความบริสุทธิ์สูง หรือ
ผลิตวัสดุทดแทนการใช้แร่หรือทรัพยากรธรรมชาติ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเทคนิคโซล-เจลจะมี
ความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลทำให้สามารถกำหนดสมบัติ
ตามที่ต้องการได้ง่าย ซึ่งเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี
เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น การนำเทคนิคโซล-เจล
มาใช้ในเชิงอุตสาหกรรมยังต้องศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม และ
สมบัติหรือลักษณะของวัสดุที่ต้องการ ซึ่งมีความแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม
แนวโน้มในการนำเทคนิคดังกล่าวมาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากเป็น
เทคนิคที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับ
อุตสาหกรรม ซึ่งสามารถตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคได้อย่างแท้จริง

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา [44]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น
มีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมากในขณะที่สารนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นได้ โดยการเปลี่ยนแปลงกลไก

ในการเกิดปฏิกิริยาทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ที่ต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ดังแสดงในภาพที่ 8



ภาพที่ 8 บทบาทหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อพลังงานก่อกัมมันต์ [45]

ปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะถูกระบุว่าปฏิกิริยาเชิงเร่ง (Catalytic reaction) ซึ่งสามารถจำแนกออกโดยพิจารณาถึงวัฏภาคที่มีอยู่ในระบบซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งที่มีสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalytic reaction) เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะวัฏภาคที่ต่างกัน โดยส่วนใหญ่สารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะของเหลวและแก๊ส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยามักอยู่ในสถานะของแข็ง

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ขนาดของพื้นผิว การกระจายตัวของขนาดและปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ และระดับการกระจายตัวของโลหะในกรณีที่มีการฉาบตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ เป็นต้น เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยเฉพาะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อให้เกิดการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีรูพรุนมากขึ้นโดยสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมากถึง 1500 ตารางเมตรต่อกรัม แต่อย่างไรก็ตาม มีตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดที่ไม่สามารถพัฒนาให้มีรูพรุนได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกของแข็งที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous solids) วิธีการเพิ่มพื้นผิวสามารถทำได้ โดยใช้วิธีการบดของแข็งที่ไม่มีรูพรุนนั้นให้มีขนาดเล็กลงในกรณีเช่นนี้เราสามารถเพิ่มพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้โดยการฉาบบนตัวรองรับ ซึ่งจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็ก ๆ อยู่บนตัวรองรับเหล่านั้น

2.4.1.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะขึ้นกับสภาพพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น พลังงานของพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (Functional group) เนื่องจากปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็งมักจะเกิดขึ้นบนพื้นผิว ดังนั้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญยิ่งต่อการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจคาดคะเนประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยพิจารณาขนาดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น

พื้นผิวของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก (S_g) จะเรียกว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ในกรณีที่อนุภาคมีลักษณะทรงกลม ค่า S_g จะคำนวณได้จากสมการที่ 2

$$S_g = \frac{6}{\rho d_p} \quad (2)$$

ρ = ความหนาแน่นของอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)

d_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (เมตร)

แต่โดยความเป็นจริงแล้วอนุภาคของของแข็งมักจะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ บ้างก็ไม่ใช่ทรงกลม บ้างก็มีรูพรุน การหาพื้นที่ผิวจำเพาะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ วิธีการดูดซับ (Adsorption method) และวิธีการส่งผ่าน (Transmission method)

วิธีแรกเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้แก๊สหรือของเหลวดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น และทำการคำนวณหาพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับของโมเลกุล (หรืออะตอม) ของแก๊สที่ใช้เป็นตัวถูกดูดซับ โดยทั่วไปนิยมเรียกวิธีการหาพื้นที่ผิวแบบนี้ว่า วิธี BET เนื่องจากเป็นวิธีที่คิดค้น โดย Brunauer emmett teller

ส่วนวิธีที่สองเป็นวิธีการหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้แก๊สหรือของเหลวส่งผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาและคำนวณหาพื้นที่ผิวจากอัตราเร็วในการส่งผ่าน วิธีนี้ทำได้ง่าย แต่ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่ากับวิธีการดูดซับ

2.4.1.2 ปริมาตรช่องว่างและความหนาแน่นของของแข็ง

ปริมาตรช่องว่าง (Void volume) หรือปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้อย่างคร่าว ๆ โดยการต้มตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักในขณะที่ยังอยู่ในของเหลว เช่น น้ำ หลังจากที่ยกออกจากของเหลวในรูพรุนถูกแทนที่ด้วยของเหลวแล้ว ตัวอย่างจะถูกทำให้แห้งเฉพาะที่ผิว (Superficially dried) และนำไปชั่งน้ำหนัก เมื่อหาน้ำหนักส่วนที่เพิ่มขึ้นด้วยความหนาแน่นของของเหลว นั่นก็จะทราบปริมาตรของรูพรุน แต่วิธีนี้ไม่ถูกต้องแม่นยำเท่าใดนัก วิธีที่ถูกต้องแม่นยำกว่า คือ วิธี Helium-mercury

วิธีการนี้จะวัดปริมาตรของฮีเลียมซึ่งถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะนำฮีเลียมออกจากระบบ และวัดปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอีกครั้ง เนื่องจากปรอทจะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนส่วนใหญ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะบรรยากาศได้ ในขณะที่ฮีเลียมจะแพร่เข้าไปได้ ดังนั้นปริมาตรของปรอทที่ถูกแทนที่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้จะมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรในส่วนที่เป็นของแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างระหว่างปริมาตรทั้งสองจะเท่ากับปริมาตรช่องว่างหรือรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จึงสามารถหาสัดส่วนของช่องว่างหรือรูพรุนในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเขียนแทนด้วย ϵ_p ได้ดังสมการที่ 3

$$\epsilon_p = \frac{\text{ปริมาตรของรูพรุนในอนุภาค}}{\text{ปริมาตรทั้งหมดของอนุภาค}} \quad (3)$$

2.4.1.3 การกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับ

เนื่องจากพื้นที่ผิวภายในรูพรุนจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการเร่งปฏิกิริยามากกว่าพื้นที่ผิวนอก แต่การใช้พื้นที่ผิวภายในรูพรุนให้เกิดประโยชน์อย่างมีประสิทธิภาพนั้นไม่เพียงพอที่จะขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนเท่านั้นแต่จะขึ้นอยู่กับรัศมีของรูพรุนนั้นด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องการทราบการกระจายตัวของปริมาตรรูพรุนตามขนาดของรูพรุนต่าง ๆ ซึ่งเป็นเรื่องที่ยากเพราะว่าช่องว่างภายในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะมีขนาด รูปร่าง และความยาวไม่สม่ำเสมอและโดยปกติมักจะเชื่อมต่อกัน

ประเภทของรูพรุนบนตัวรองรับ แบ่งตามขนาดของรูพรุนได้ดังนี้

1. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ จะ มีผลทำให้โมเลกุลของตัวถูกดูดซับสามารถแพร่ผ่านจากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ ภายในรูพรุนได้อย่างรวดเร็ว เรียกรูพรุนที่มีขนาดใหญ่มากกว่า 50 นาโนเมตร นี้ว่า Macropores
2. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร เรียกว่า Mesopores
3. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8-2 นาโนเมตร เรียกว่า Micropores
4. รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร ซึ่งจะมีขนาดใกล้เคียงกับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของสารจะเรียกรูพรุนที่มีขนาดเช่นนี้ว่า Sub-micropores

การวัดการกระจายตัวของปริมาตรของรูพรุนสามารถวัดได้ 2 วิธีด้วยกัน คือ

2.4.1.3.1 วิธีการแทนที่ด้วยปรอท (Mercury-penetration)

หลักการของวิธีนี้ คือ เนื่องจากปรอทมีแรงตึงผิวมากจึงไม่ทำให้พื้นผิว ของตัวเร่งปฏิกิริยาเปียก ดังนั้นถ้าต้องการที่จะทำให้ปรอทไหลเข้าสู่ภายในของรูพรุนได้จะต้องใช้ ความดันในการอัด ซึ่งความดันที่ต้องใช้นี้จะขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุน ความดันจะแปรผกผัน กับรัศมีของรูพรุน ความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ใช้อัดปรอทเข้าสู่รูพรุนและขนาดรัศมีของรูพรุน คือ แรง เนื่องจากแรงตึงผิว (ซึ่งเป็นแรงที่พยายามทำให้ปรอทไหลออกจากรูพรุน) จะเท่ากับ แรงที่ต้องใช้ในการดันให้ปรอทไหลเข้าสู่รูพรุน

2.4.1.3.2 วิธีการ Nitrogen-desorption

หลักการของวิธีนี้ คือ ทำการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำอย่าง ต่อเนื่อง เนื่องจากความดันต่ำจนกระทั่งความดันสูงขึ้นเรื่อย ๆ โมเลกุลของไนโตรเจนจะถูกดูดซับ บนพื้นผิวโดยการเรียงซ้อนกันมากขึ้นจนกระทั่งเต็มรูพรุน และเกิดการควบแน่นของไนโตรเจน ภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนทั้งหมดภายในตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบรรจุด้วยไนโตรเจนที่ควบแน่นแล้ว จะ ค่อย ๆ ลดความดันลงเป็นช่วง ๆ ทีละน้อย ทำให้ไนโตรเจนเกิดการระเหยโดยไนโตรเจนจะเริ่ม ระเหยออกจากรูพรุนที่มีขนาดใหญ่สุดก่อน หลังจากนั้นไนโตรเจนก็จะเริ่มระเหยออกจากรูพรุนที่มี ขนาดเล็กลงมา ด้วยเหตุนี้เมื่อวัดปริมาณ Nitrogen-desorption ที่อัตราส่วนความดันไอที่ค่าต่างๆ แล้วจะทำให้สามารถทราบค่าปริมาตรของรูพรุนที่รัศมีต่าง ๆ นั้นได้

2.4.1.4 ระดับการกระจายตัวของโลหะ

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ การกระจายตัวของโลหะจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อความไว (Activity) ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าโลหะมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ไม่เพียงแต่จำนวนพื้นที่ที่ว่างไว (Active site) ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลให้อะตอมที่ส่วนมุม (Corner) และขอบ (Edge) ของอนุภาคโลหะเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังอาจเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและค่าการเลือก (Selectivity) ของปฏิกิริยาเนื่องจากผลของอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างโลหะและตัวรองรับนั้น

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะฉาบบนตัวรองรับ ส่วนใหญ่มักจะมีขนาดเล็กผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร (nm) ดังนั้นวิธีที่เหมาะสมในการหาระดับการกระจายตัว คือ วิธีการดูดซับแก๊ส โดยวิธีนี้เป็นวิธีหาระดับการกระจายตัวของโลหะ โดยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะที่ฉาบบนตัวรองรับ และให้ 1 อะตอมที่พื้นที่ผิวโลหะสามารถดูดซับโมเลกุล (อะตอม) ของแก๊สได้ 1 โมเลกุล (อะตอม)

2.4.2 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [46]

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการแบ่งเป็น 3 ประเภทตามลักษณะทางกายภาพ

2.4.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported catalyst) ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก ได้แก่ สารก่อกัมมันต์หรือสารที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยา (Active component) และตัวรองรับ ซึ่งตัวรองรับมักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียร และมีรูพรุน เพื่อช่วยในการกระจายตัวของสารก่อกัมมันต์ เช่น โลหะ (Pt, Ag, Ni หรือ Cu) โลหะออกไซด์ (Metal oxides) โลหะซัลไฟด์ (Metal sulfides) หรือโลหะคลอไรด์ (Metal chlorides) ที่อยู่บนตัวรองรับที่มีรูพรุน เช่น อะลูมินาหรือซิลิกา

ตัวรองรับที่รู้จักกันดีเช่น ซิลิกา อะลูมินา ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolite) ไทเทเนีย (Titania) เป็นต้น ซึ่งต้องการให้สารก่อกัมมันต์กระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ โดยทั่วไปคุณสมบัติของตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือ

- มีพื้นที่ผิว (Surface area) สูงและมีความพรุน (Porosity) ซึ่งขึ้นกับวัตถุประสงค์การใช้งาน เนื่องจากถ้ามีขนาดรูพรุนเล็กเกินไปจะทำให้เกิดการอุดตันได้
- มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น
- มีความเสถียรและทนต่อสภาวะต่าง ๆ ในระหว่างทำปฏิกิริยาและการนำกลับมาใช้ใหม่

- มีความแข็งแรงเชิงกล
- Dual Functionality บางครั้งสามารถทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย
- สามารถปรับปรุงความว่องไวและความสามารถของสัณฐานการเลือกทำปฏิกิริยาได้ด้วย
- มีราคาถูก ช่วยลดต้นทุนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบัลค์ (Bulk catalyst) เป็นของแข็งที่มีรูพรุนซึ่งตัวมันเองมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา โดยไม่จำเป็นต้องใส่โลหะกัมมันต์ (Active metal) ลงไป เช่น กรดที่เป็นของแข็ง (Solid acid) ได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolite) หรือ ไทเทเนีย (TiO₂)

2.4.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ (Unsupported metal) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวต่ำ มักจะใช้ในบางกรณีเท่านั้น เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal catalyst)

2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported catalyst)

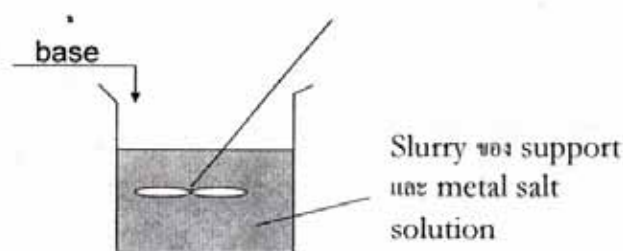
วิธีการที่ทำให้องค์ประกอบกัมมันต์ (Active component) กระจายตัวบนตัวรองรับ หรือการเติมองค์ประกอบกัมมันต์ลงไปในตัวรองรับ ที่นิยมมีอยู่ 3 วิธีคือ

2.4.3.1 การตกตะกอน (Precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เป็นการทำให้พองอนุภาคของตัวรองรับเกิดปฏิกิริยากับเกลือของสารละลาย ซึ่งอาจจะเป็นเกลือของคลอไรด์ ไนเตรต หรือซัลเฟต เป็นต้น ในตัวกลางที่เป็นต่าง เช่น สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น จะทำให้ได้โลหะไฮดรอกไซด์ที่ไม่ละลายน้ำ จากนั้นจะสามารถเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อผ่านการเผา

วิธีการเตรียมสามารถทำได้โดยการผสมกันของตัวรองรับกับสารละลายเกลือของโลหะกัมมันต์ตามปริมาณที่ต้องการ จากนั้นเติมสารละลายต่างลงไปเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอนของสารละลายเกลือของโลหะกัมมันต์ ขึ้นต่อไปก็ทำการกรองหรือแยกตะกอนที่ได้ ออกจากสารละลาย และล้างตะกอนเพื่อกำจัดสารต่าง ๆ เช่น สารละลายต่างที่เป็นไอออนของสารตั้งต้น และสารที่จับที่พื้นผิวของตัวรองรับที่มากเกินไปออก หลังจากล้างแล้วก็ทำให้แห้งโดยการอบเพื่อไล่น้ำที่อยู่ในรูพรุน จากนั้นก็ผ่านการเผาเพื่อให้โลหะไฮดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ที่

เสถียร ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ เช่น นิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่จับอยู่บนตัวรองรับอะลูมินาจะสามารถสลายตัวเป็นนิกเกิลออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 9 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) หรือการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [3]

สิ่งที่ต้องระมัดระวังในการตกตะกอนก็คือ การเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) และการเพิ่มขนาดตะกอน (Growth) อย่างรวดเร็ว เนื่องจากจะทำให้เกิดโพลที่มีขนาดใหญ่ทำให้เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ยาก หรืออาจจะจับอยู่เฉพาะที่พื้นผิวภายนอกเท่านั้น

2.4.3.2 การพอกพูน (Deposition)

เป็นการนำตัวรองรับที่แห้งมาแช่ในสารละลายของเกลือของโลหะกัมมันต์ที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการเกิดการดูดซับ (Adsorption) วิธีนี้เป็นวิธีที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณขององค์ประกอบกัมมันต์ไม่สูง ซึ่งตัวรองรับจะถูกทำให้ชุ่มในสารละลาย ซึ่งองค์ประกอบกัมมันต์จะเข้าไปจับในรูพรุนอย่างทั่วถึงในระหว่างการทำให้ชุ่ม

ข้อเสียของเทคนิคการพอกพูนคือ ปริมาณที่ทำให้เกิดการอิ่มตัวมีค่าต่ำ เช่น ตัวรองรับอะลูมินาและใช้สารละลายเกลือของนิกเกิลจะสามารถเตรียมให้มีปริมาณโลหะได้เพียง 2-3% เท่านั้น ซึ่งสามารถทำให้ปริมาณโลหะมากขึ้นได้โดยการทำการพอกพูนหลายๆ ครั้งแต่จะต้องใช้เวลานาน

การพอกพูน (Deposition) สามารถแบ่งออกได้ 2 ชนิด

2.4.3.2.1 Incipient wetness หรือ การทำให้เปียกชุ่ม (Impregnation)

เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับโดยที่สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่สามารถเติมรูพรุนได้พอดี



ภาพที่ 10 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับด้วยวิธี Incipient wetness หรือการทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation) [3]

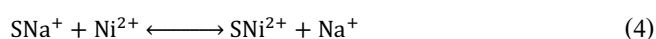
ขั้นตอนการเตรียมคือ การทำให้ตัวรองรับแห้งเพื่อกำจัดความชื้นในรูพรุนซึ่งจะทำให้เกิดการแพร่ของสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนได้ดีขึ้น จากนั้นหยดสารละลายของเกลือของโลหะในปริมาณที่พอดีที่จะเติมรูพรุนและทำให้ผิวหน้าภายนอกของตัวรองรับเปียกพอตกลงไปบนตัวรองรับ ซึ่งปริมาณที่จะเติมนี้นี้สามารถคำนวณได้จากปริมาตรของรูพรุน

2.4.3.2.2 Excess solution

คล้ายคลึงกับวิธี Incipient wetness หรือเรียกว่าการทำให้เอิบชุ่ม (Impregnation) ต่างกันตรงที่เป็นการเติมสารละลายของเกลือของโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับโดยที่สารละลายที่ใช้ต้องมีปริมาณที่มากเกินไป

2.4.3.3 การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange)

การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดได้ดีเมื่อไอออนตัวใหม่ที่จะเข้ามาแทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าไอออนเดิม เช่น Na^+ แลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า เช่น Ni^{2+} และมีสมมูลเกิดขึ้นดังนี้



หมายเหตุ : S แทนหมู่ฟังก์ชันใดๆ

เมื่อพูดถึงการแลกเปลี่ยนไอออนมักจะนึกถึงการแช่ตัวรองรับในสารละลายของเกลือของโลหะที่ต้องการจะแลกเปลี่ยนไอออน แล้วรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ ซึ่งข้อดีของการแลกเปลี่ยนไอออนนี้คือ การกระจายตัวของไอออนโลหะที่เป็นเนื้อเดียว แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดคือ ต้องใช้เวลา และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวแล้วไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้

ตัวรองรับที่นิยมใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน คือ ซีโอไลต์ เนื่องจากซีโอไลต์มีไอออนบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ กรณีที่โครงสร้าง Z ที่มีไอออน A^+ อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งจะถูกแลกเปลี่ยนได้ด้วยไอออน B^+ ซึ่งก็จะเป็นตำแหน่งกัมมันต์ในโครงสร้าง Z ดังสมการต่อไปนี้



ค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant) ของการแลกเปลี่ยนคือ

$$K_a = \frac{C_{ZB^+}C_{A^+}}{C_{ZA^+}C_{B^+}} \quad (6)$$

เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนขึ้น มันไม่สามารถเกิดได้ทั้งหมดร้อยเปอร์เซ็นต์ ซึ่งประสิทธิภาพในการเกิดจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มข้นเริ่มต้น เช่น การใช้ซีโอไลต์โซเดียมวาย (NaY) แลกเปลี่ยนไอออนกับแอมโมเนีย (NH_4^+) ถ้าใช้อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนได้ 73% เป็นต้น

จะเห็นได้ว่าวิธีการทำให้เอบซุ่มเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่ายและสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวังคือการปนเปื้อนของสิ่งเจือปนซึ่งไม่สามารถกำจัดออกได้และเมื่อทำการเผาก็จะทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้เพื่อไม่ให้มีสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่จึงจำเป็นที่จะต้องเลือกใช้วัสดุคุณภาพที่มีความบริสุทธิ์สูง

2.4.4 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [44]

2.4.4 .1 การทำให้แห้ง (Drying)

เป็นกระบวนการที่กระทำเพื่อกำจัดน้ำในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำในตู้อบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่นิยมทำในตู้อบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง

2.4.4 .2 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง มีเหตุผลหลายประการ ดังนี้

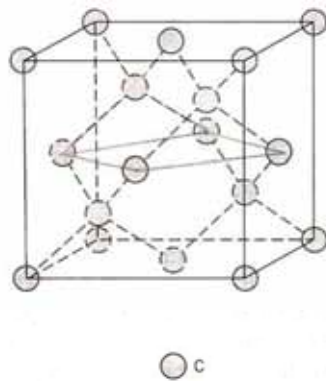
- เพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารที่ระเหยได้ง่ายที่เดิมลงไปในช่วงขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ โดยการเลือกใช้อุณหภูมิขึ้นกับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง มีผลทำให้ตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง ปริมาณและการแจกแจง (Dispersion) ของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ในช่วงแรก การแจกแจงของเกลือโลหะยังไม่สม่ำเสมอ ซึ่งในตอนแรกปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย และเมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นจะไม่มีผลต่อการดูดซับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาอบแห้ง เพื่อเป็นการกำจัดตัวทำละลาย การอบแห้งจะให้ความร้อนอย่างช้า ๆ เพื่อให้การระเหยเป็นไปอย่างช้า ๆ (เนื่องจากตัวรองรับมีขนาดรูพรุนต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่มีอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าจะระเหยไปก่อน เนื่องจากความดันจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า)

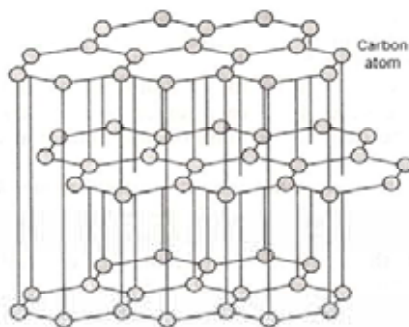
2.5 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)

คาร์บอน (Carbon) เป็นธาตุหลักหนึ่งในสี่ธาตุของสิ่งมีชีวิต (ธาตุที่เป็นองค์ประกอบพื้นฐานของสิ่งมีชีวิตบนโลกคือ ไฮโดรเจน คาร์บอน ไนโตรเจน และ ออกซิเจน) สิ่งมีชีวิตทุกชนิดเป็นสิ่งมีชีวิตในรูปแบบที่มีคาร์บอนเป็นธาตุพื้นฐานของชีวิตหรืออาจกล่าวได้ว่า โมเลกุลที่ได้ชื่อว่า เป็นสารอินทรีย์ทุกชนิดนั้น มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้คาร์บอนยังมิอยู่ในอาหาร เสื้อผ้า น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับรถยนต์ และอื่น ๆ เป็นต้น ที่กล่าวมานี้เป็นเพียงบทบาทบางส่วนของคาร์บอนเท่านั้น

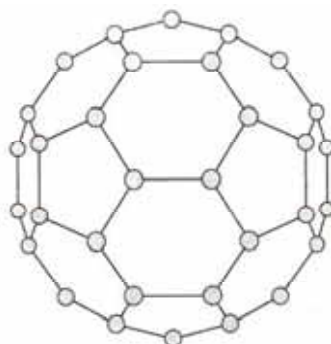
คาร์บอนมีอีกรูปในธรรมชาติสี่แบบ คือแบบอสัณฐาน (Amorphous carbon) แบบแกรไฟต์ (Graphite) แบบเพชร (Diamond) และแบบบัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน (Buckminster fullerene)



ภาพที่ 11 เซลล์หนึ่งหน่วย (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกแบบกล่อ่งจัตุรัสของเพชร [47]



ภาพที่ 12 โครงสร้างของแกรไฟต์ (Graphite) [47]



ภาพที่ 13 โครงสร้างของโมเลกุล C_{60} [47]

ตัวอย่างโครงสร้างแบบอสมฐานของคาร์บอนก็คือเขม่าควัน ส่วนโครงสร้างแบบแกรไฟต์และแบบเพชรนั้นแตกต่างกัน เนื่องจากแกรไฟต์นั้นมีโครงสร้างในลักษณะที่ประกอบด้วยหน่วยของคาร์บอนที่เชื่อมต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมซ้อนกันเป็นแผ่นในระนาบเดียวกัน เรียกว่าแผ่นแกรไฟน์ (Graphene) และเชื่อมต่อระหว่างระนาบเป็นชั้น ๆ แต่ละชั้นสามารถเลื่อนไปมาได้ แต่โครงสร้างแบบเพชรมีการเกาะเกี่ยวกันแน่นเป็นรูปทรงสามมิติ ส่วนโครงสร้างแบบบัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน หรือบัคกี้บอล (Bucky ball) เป็นโครงสร้างที่ถูกค้นพบเมื่อไม่นานมานี้ ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมมาต่อกันเป็นทรงกลมกลวงแบบลูกฟุตบอล

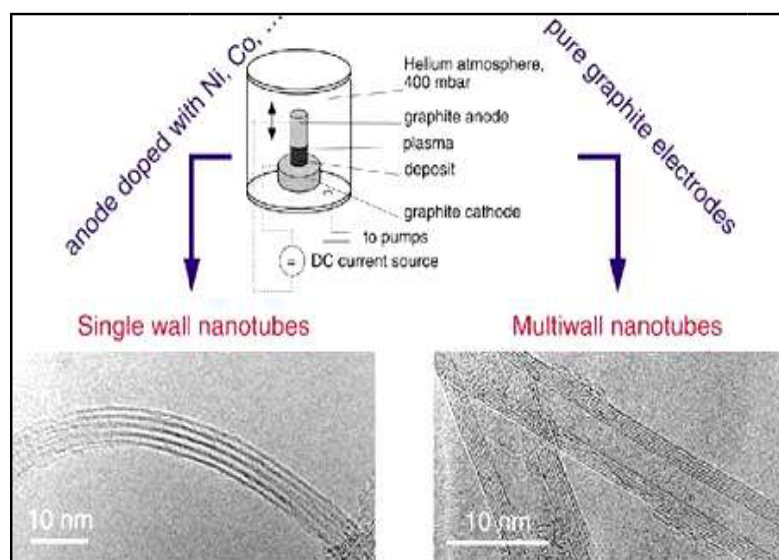
ท่อนาโนคาร์บอนเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งของคาร์บอน ซึ่งถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1991 กล่าวคือ มีลักษณะคล้ายกับฟูลเลอรีน ต่างกันที่ฟูลเลอรีนมีโครงสร้างเป็นทรงกลม (Spherical shape) แต่ท่อนาโนคาร์บอนมีโครงสร้างเป็นทรงกระบอก (Cylindrical shape) ชื่อของท่อนาโนคาร์บอน มาจากขนาดของมัน ซึ่งมีขนาดระดับนาโน (10^{-9} เมตร) หรือมีความกว้างประมาณ 1 ใน 10,000 ของความกว้างของเส้นผมมนุษย์ มีความยาวประมาณ 1 ล้านเท่าของความกว้างของมัน ท่อนาโนคาร์บอน มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ชนิดที่มีผนังซ้อนกัน 2 – 50 ชั้น เรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotube, MWNT) และชนิดที่มีผนังชั้นเดียวหรือเป็นท่อเดี่ยว เรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว (Single-walled carbon nanotube, SWNT)

2.5.1 การสังเคราะห์และการผลิตท่อนาโนคาร์บอน [12, 13, 15, 48, 49]

เทคนิคในการผลิตท่อนาโนคาร์บอน ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันมีดังนี้

2.5.1.1 วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

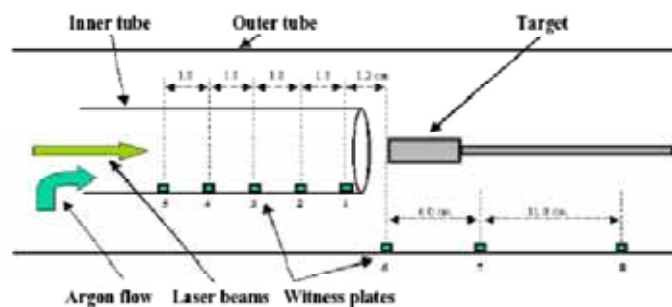
เป็นการใช้ไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 โวลต์ โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 2,000 ถึง 3,000 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้เกิดไอพลาสมาร้อนระหว่างขั้วคาร์บอน 2 ขั้ว (วางห่างกัน 2 - 3 มิลลิเมตร) จะเกิดการควบแน่นที่ขั้วแคโทด ได้ผลิตผลเป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนัก และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 - 20 นาโนเมตร ด้วยความยาวน้อยกว่า 50 มิลลิเมตร และถ้ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมด้วยจะได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น



ภาพที่ 14 เครื่อง Arc discharge ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน [50]

2.5.1.2 วิธีกระเหยด้วยเลเซอร์ (Pulsed-laser vaporization)

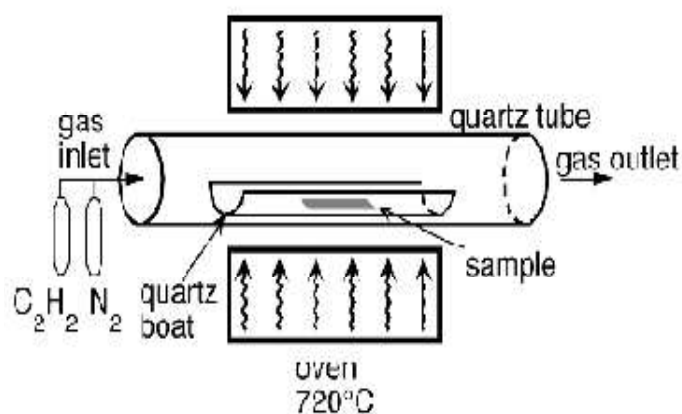
ใช้การยิงแสงเลเซอร์ทำให้คาร์บอนผสมโลหะกลายเป็นไอในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,100 – 1,200 องศาเซลเซียส และใช้แก๊สเฉื่อยเช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปกวาดท่อนาโนที่ได้ออกจากเตาเผาไปหล่อเย็นที่ตัวเก็บกัก (Collector) ท่อแดงด้านนอกเตาเผา เทคนิคนี้ใช้โคบอลต์และนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดียว [51] ที่เป็นระเบียบมากกว่าวิธีแรก แต่มีข้อเสียคือต้นทุนการผลิตสูงทั้งสองเทคนิคและมีปัญหาในเรื่องของการสังเคราะห์ให้ได้สารปริมาณมาก และทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีระเบียบยาก



ภาพที่ 15 เครื่อง Pulsed-laser vaporization ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน [50]

2.5.1.3 วิธีตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition)

เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีต้นทุนต่ำ โดยอาศัยการก่อรูปของท่อนาโนคาร์บอนบนวัสดุรองรับ (Substrate) เมื่อใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน (Methane) [49, 52] และอะเซทิลีน (Acetylene) [53, 54] ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในห้องปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส สำหรับการผลิตท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น และ 900 - 1,200 องศาเซลเซียส สำหรับการผลิตท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวในบรรยากาศปกติ การเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้วัสดุรองรับพวกโลหะหรือโลหะออกไซด์ หรือป้อนแก๊สดังกล่าวพร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเข้าไปในห้อง ซึ่งทำให้สามารถผลิตท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณมาก และสามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนได้ง่ายโดยควบคุมอัตราการไหลของแก๊สและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 16 เครื่อง Chemical vapor deposition ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน [50]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Ammonium hydroxide (NH_4OH) (J.T. Baker)
2. Argon
3. Benzene
4. Ethylene glycol (Carlo ERBA)
5. Fumed silica (Sigma)
6. Iron (III) acetylacetonate (ACROS)
7. Iron (III) nitrate (Carlo ERBA)
8. Nickel (II) nitrate (Carlo ERBA)
9. Nitric acid (HNO_3) (J.T. Baker)
10. Nitrogen
11. Sodium hydroxide (NaOH) (J.T. Baker)
12. Sulfuric acid (H_2SO_4) (J.T. Baker)
13. Triethanolamine (Carlo ERBA)
14. Triethylenetetraamine 60% (ACROS)

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Fourier transform infrared spectrophotometer (Bruker Optik GmbH: Vertex 70, Germany)
2. Raman spectrometer (Spectrum GX, Perkin Elmer)
3. Scanning electron microscope (S-3400N, Hitachi)
4. Thermogravimetric analyzer (Perkin Elmer: TGA7HT, USA)
5. Transmission electron microscope (JEOL 2100, JEOL)

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวรองรับ

3.3.1.1 การสังเคราะห์ไซลาเทรน

การสังเคราะห์ไซลาเทรนสามารถเตรียมผ่านกระบวนการ Oxide one pot synthesis โดยนำซิลิกาผสมกับไตรเอทานอลเอมีน (Triethanolamine, TEA) ที่มีไตรเอทิลลีนเททระเอมีน (Triethylenetetraamine, TETA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เอทิลลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) เป็นตัวทำละลาย ใส่ในขวดก้นกลมแล้วนำไปต่อเข้ากับ Condenser ภายใต้สภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.3.1.2 การสังเคราะห์ซิลิกา

ศึกษาการเตรียมซิลิกาผ่านเทคนิคโซล-เจล โดยใช้ไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้เป็นสารตั้งต้นปริมาตร 5 มิลลิลิตร นำนําค่อย ๆ หยดน้ำปริมาณ 0.1-0.5 มิลลิลิตรลงในไซลาเทรนที่กวนอยู่ตลอดเวลาแล้วกวนต่อไปอีกประมาณ 5 นาที จากนั้นค่อย ๆ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไนตริก (HNO_3) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ทีละหยดประมาณ 5 หยด ภายใต้ระบบปิด ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียสเพื่อให้สารอินทรีย์อื่นๆ สลายตัวออกไปจะได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

3.3.2.1 การเตรียม Fe/SiO_2 โดยวิธี Impregnation

ทำการฉาบโลหะเหล็ก (Fe) ที่ได้จากเหล็กไนเตรต (Iron (III) nitrate) ใช้ตัวย่อยเป็น $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ และเหล็กอะซีทิลอะซีโทเนต (Iron (III) acetylacetonate) ใช้ตัวย่อยเป็น $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ลงบนซิลิกาด้วยวิธี Impregnation โดยนำซิลิกาที่เตรียมได้ 0.1500 กรัม ใส่ลงในสารละลายเหล็กแล้วแช่ให้อิ่มตัวที่อุณหภูมิห้อง 1 คืน จากนั้นนำไปประเหยนํ้าออกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.3.2.1.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิ

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวอย่าง Fe/SiO_2 เมื่อใช้ซิลิกาที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดคือ HNO_3 และ H_2SO_4 และใช้แหล่งโลหะเหล็กต่างกันคือ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ และ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสภาวะที่ศึกษาสรุปได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการเตรียม Fe/SiO₂ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา

อุณหภูมิที่เผา (°C)	แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา
400	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄
500	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄
600	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄

3.3.2.1.2 ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็ก

ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็กที่ใช้ในการตัวอย่าง Fe/SiO₂ เมื่อใช้ซิลิกาที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดคือ HNO₃ และ H₂SO₄ และใช้แหล่ง Fe ต่างกันได้แก่ (Fe (NO₃)₃) และ (Fe (acac)₃) ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 3, 5 และ 7% แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสภาวะที่ศึกษาสรุปได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้ในการเตรียม Fe/SiO₂ โดยศึกษาผลของปริมาณของโลหะเหล็ก แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา

ปริมาณของโลหะเหล็ก (%)	แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา
3	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄
5	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄
7	- (Fe(NO₃)₃) + HNO₃ - (Fe(NO₃)₃) + H₂SO₄ - (Fe(acac)₃) + HNO₃ - (Fe(acac)₃) + H₂SO₄

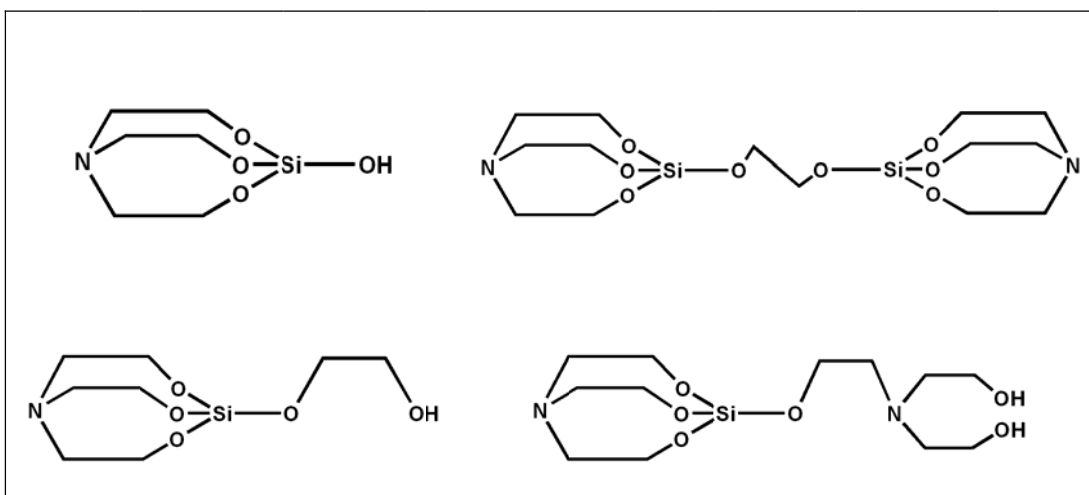
3.3.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Fe/SiO₂

ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ Fe/SiO₂ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีตกตะกอนไอเคมี โดยใช้แหล่งคาร์บอนเป็นเบนซีน (Benzene) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (N₂) หรืออาร์กอน (Ar) ที่อัตราการไหล (Flow rate) เป็น 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีและใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1, 2 และ 4 ชั่วโมง เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอนที่สมบูรณ์

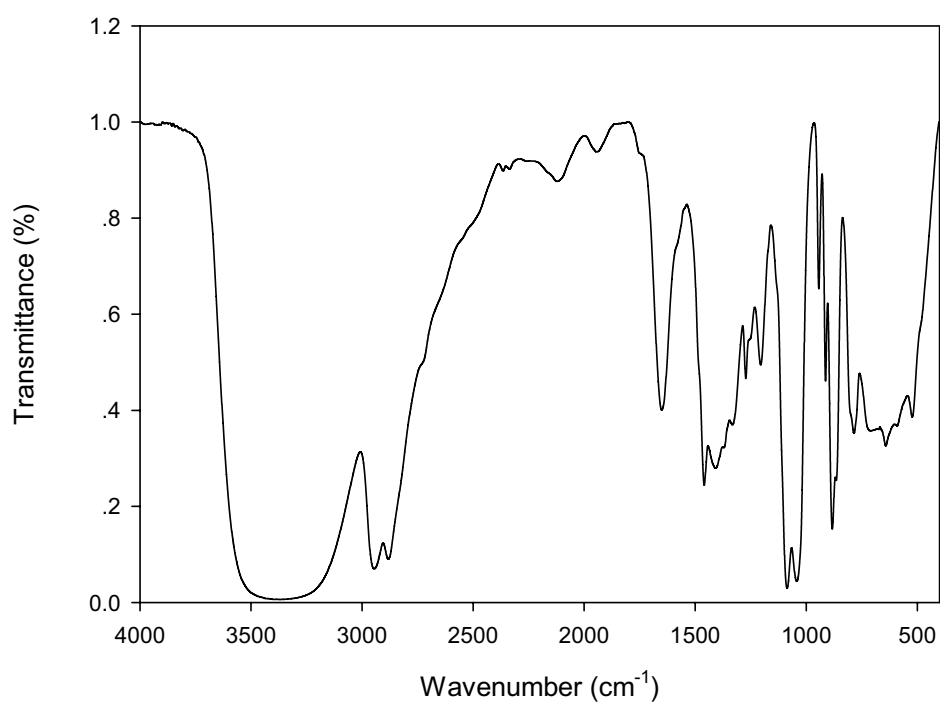
บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างไซลาเทรน

ไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้เป็นสารประกอบออร์แกโนซิลิเกต (Organosilicate compounds) ชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยโครงสร้าง 4 แบบรวมกันอยู่ [6, 10] ดังภาพที่ 17 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ไซลาเทรนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ดังภาพที่ 18



ภาพที่ 17 โครงสร้างของสารประกอบไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้



ภาพที่ 18 สเปกตรัม FT-IR ของไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้

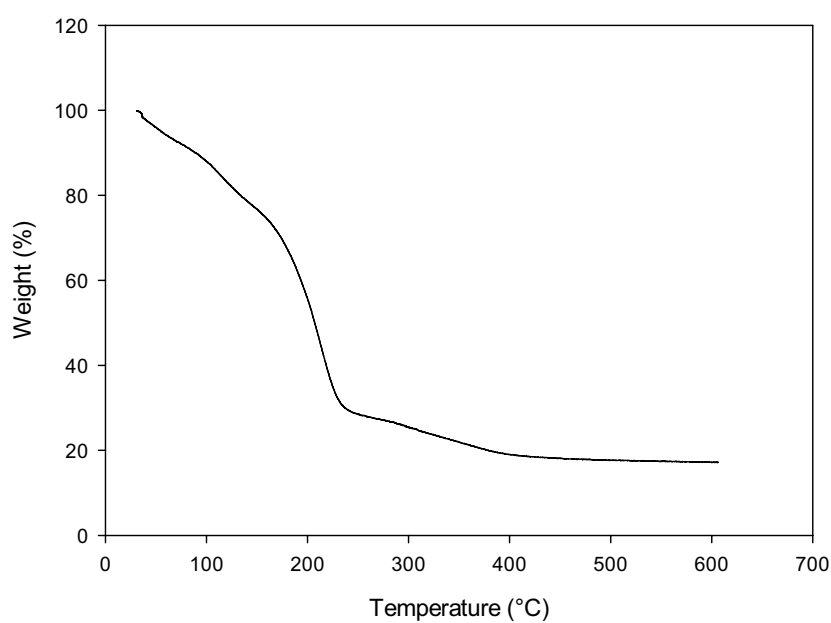
จากการทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้แสดงตำแหน่งสเปกตรัมดังนี้ 3369 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), $2860\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-H}$), $1380\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{C-H}$), $1244\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-N}$), 1087 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$), 1043 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O}$), $785, 883\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{Si-O-C}$) และ $560\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{N} \rightarrow \text{Si}$) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่มีรายงานไว้ [8, 10, 11] ซึ่งสรุปได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สรุปตำแหน่งของสเปกตรัม FT-IR ของไซลาเทรนที่สังเคราะห์ได้

Characterization	Silatrane complexes
Si-N stretching	560-590 cm^{-1}
Si-O-C	785,883 cm^{-1}
Si-O	1043 cm^{-1}
C-O	1087 cm^{-1}
C-N	1244-1275 cm^{-1}
C-H bending	1380-1460 cm^{-1}
C-H stretching	2860-2970 cm^{-1}
O-H	3369 cm^{-1}

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกา

4.2.1 การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA



ภาพที่ 19 TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกา

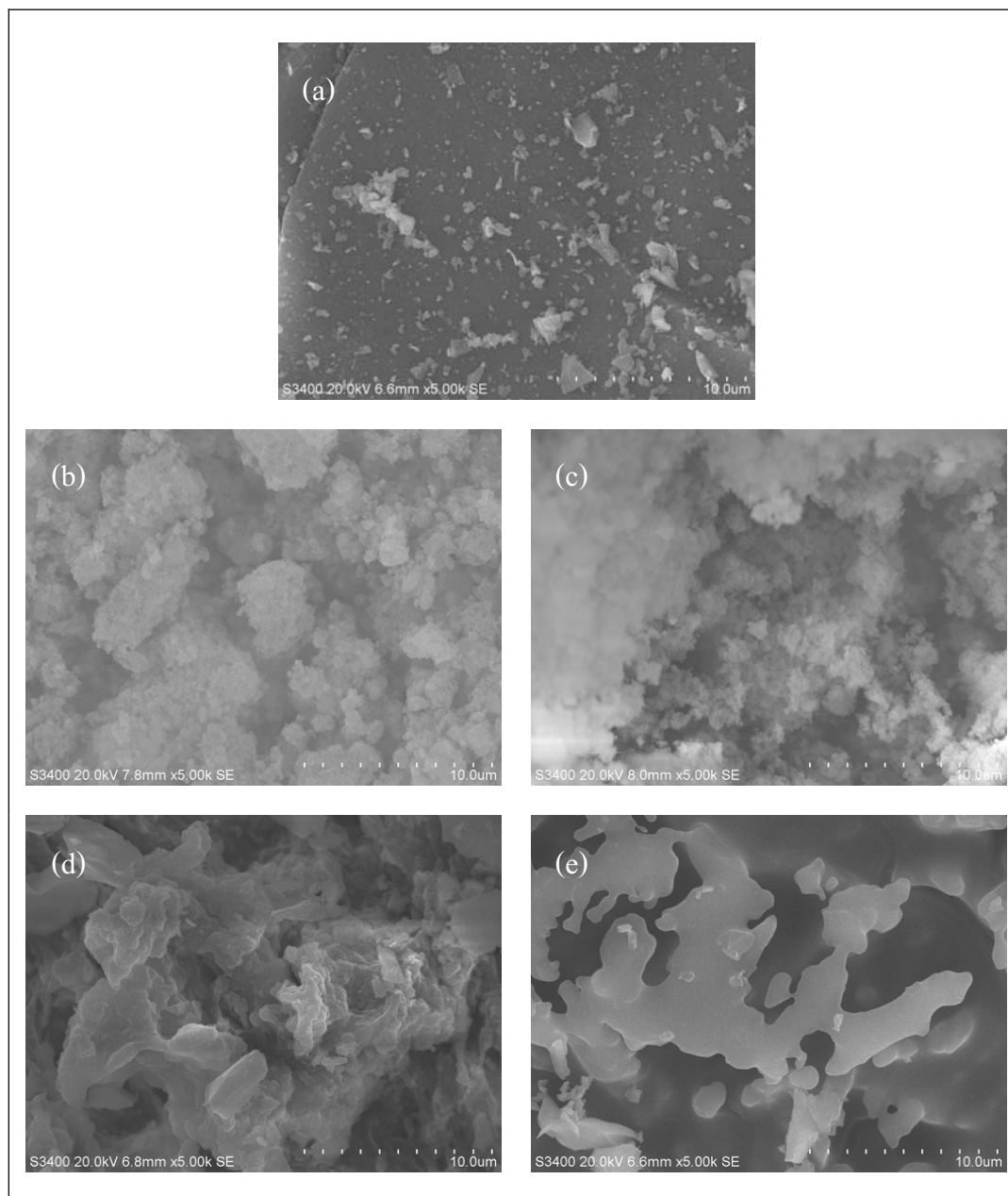
จากการทดสอบ TGA ดังภาพที่ 19 พบว่าสารอินทรีย์ต่าง ๆ จะสลายตัวจนหมดที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จากนั้นจะคงเหลือแต่สารอนินทรีย์ที่สามารถทนความร้อนได้สูงซึ่งคาดว่าเป็นซิลิกา การทดสอบหาอุณหภูมิการสลายตัวของสารอินทรีย์เพื่อนำไปใช้เผาสารตัวอย่างให้มีความบริสุทธิ์

จากการทดสอบเผาสารตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NaOH ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าสารอินทรีย์ต่าง ๆ ยังสลายตัวไม่สมบูรณ์คือยังมีก๊าซคาร์บอนเหลืออยู่ดังภาพที่ 20 เนื่องจากลักษณะของสารตัวอย่างก่อนเผาเป็นเจลแข็งและเป็นแผ่นแน่นทำให้สารอินทรีย์ที่ถูกกักขังอยู่ภายในโครงสร้างที่มีรูพรุนของซิลิกาสลายตัวออกไม่หมด ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้สารอินทรีย์ต่าง ๆ สลายตัวออกหมดอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในการเผาสารตัวอย่างที่สภาวะต่างๆ เพื่อใช้เปรียบเทียบ



ภาพที่ 20 ลักษณะสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.2.2 การทดสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของซิลิกาด้วยเทคนิค SEM

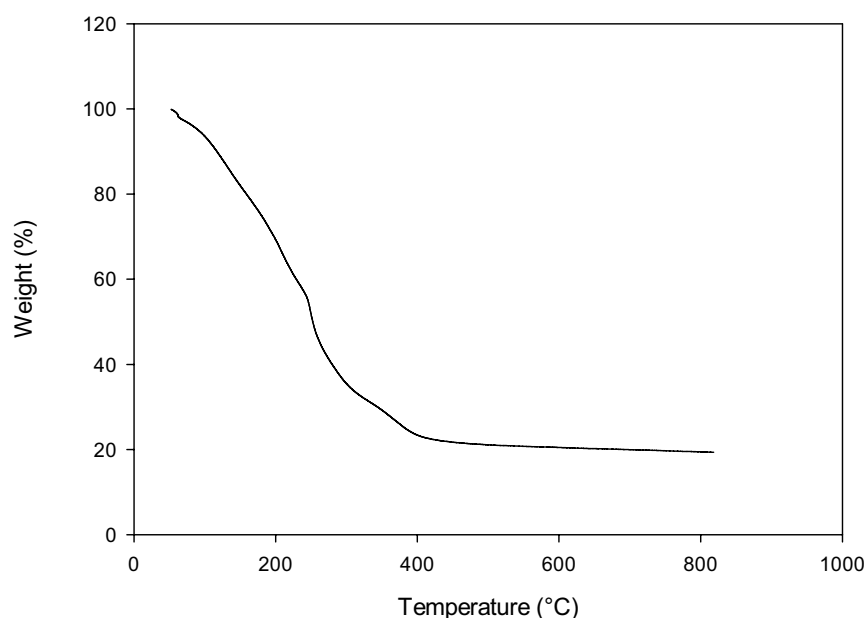


ภาพที่ 21 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันคือ (a) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา, (b) H_2SO_4 , (c) HNO_3 , (d) NH_4OH และ (e) NaOH หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

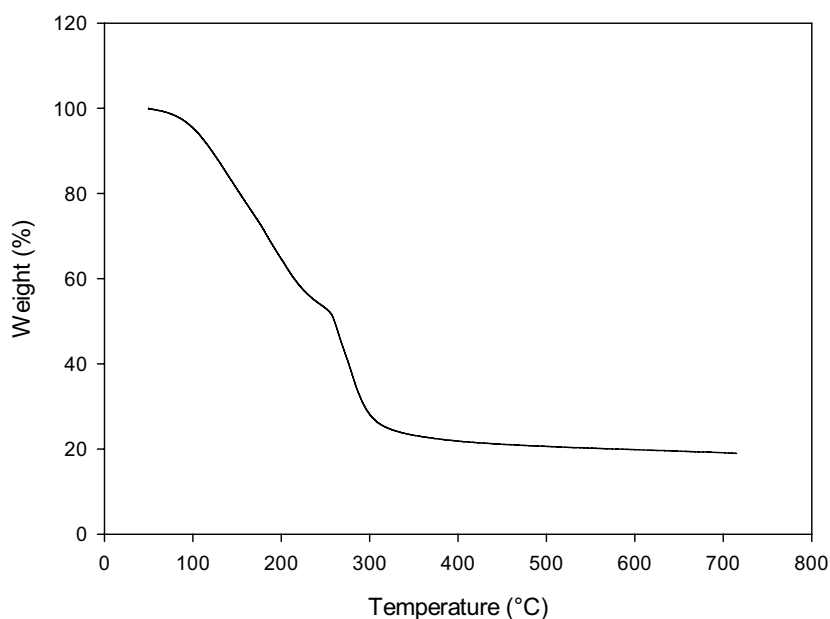
จากภาพที่ 21 จะเห็นว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมซิลิกาเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ได้แก่ NH_4OH และ NaOH ลักษณะพื้นผิวคล้ายกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือเป็นแผ่นที่มีผิวค่อนข้างเรียบ ไม่ค่อยพรุนตัว แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ได้แก่ H_2SO_4 และ HNO_3 พบว่าพื้นผิวขรุขระและมีขนาดเล็ก (ลักษณะเหมือนฟองน้ำ) ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะทำให้ได้ Silica sol ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงหรือสายโซ่กิ่ง แต่ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะทำให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นร่างแหภายในโซลทำให้ขนาดอนุภาคของซิลิกาที่ได้มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวดำ

4.2.3 การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาสารตัวอย่างที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TGA

ก่อนที่จะนำไปซิลิกาที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัวรองรับได้หาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้เผาซิลิกาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HNO_3 และ H_2SO_4 (ไม่ต้องเปรียบเทียบกับตัวเร่ง NaOH) โดยผลการทดสอบ TGA เป็นดังภาพที่ 22 และ 23 ตามลำดับ



ภาพที่ 22 TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกาโดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 23 TGA thermogram ของสารตัวอย่างที่ใช้เตรียมซิลิกาโดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบ TGA พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดคือ คือ HNO_3 และ H_2SO_4 สารอินทรีย์ต่าง ๆ สามารถสลายตัวหมดคือน้ำหนักเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แต่จากการทดสอบเผาสารตัวอย่างซิลิกาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HNO_3 และ H_2SO_4 ในเตาเผา พบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างทั้งสองมีสีดำแสดงให้เห็นว่ายังมีสารอินทรีย์ปนอยู่ ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบ TGA ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูพรุนของซิลิกาทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ภายในรูพรุนได้รับความร้อนไม่ทั่วถึงจึงไม่เกิดการสลายตัว ส่วนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างไม่มีสีดำเหลืออยู่แล้ว แต่เมื่อเทียบกับที่ 600 องศาเซลเซียส พบว่าสารตัวอย่างทั้งสองที่เผาได้จะไม่ขาวสะอาดเท่ากับที่ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาซิลิกาให้มีความบริสุทธิ์สูงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น H_2SO_4 และ HNO_3 คือ 600 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 24 และ 25



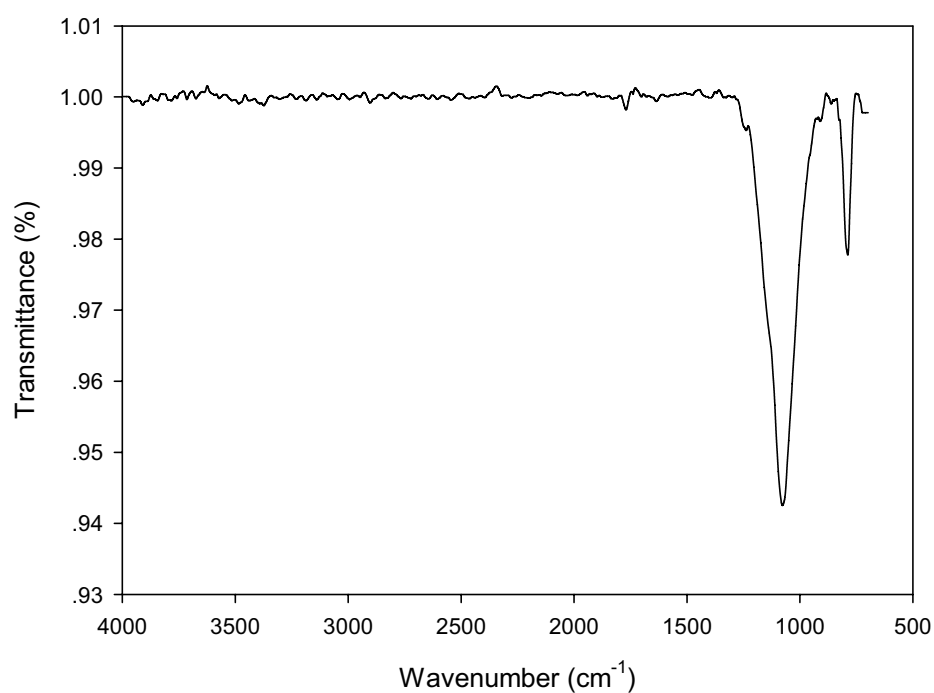
ภาพที่ 24 ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส



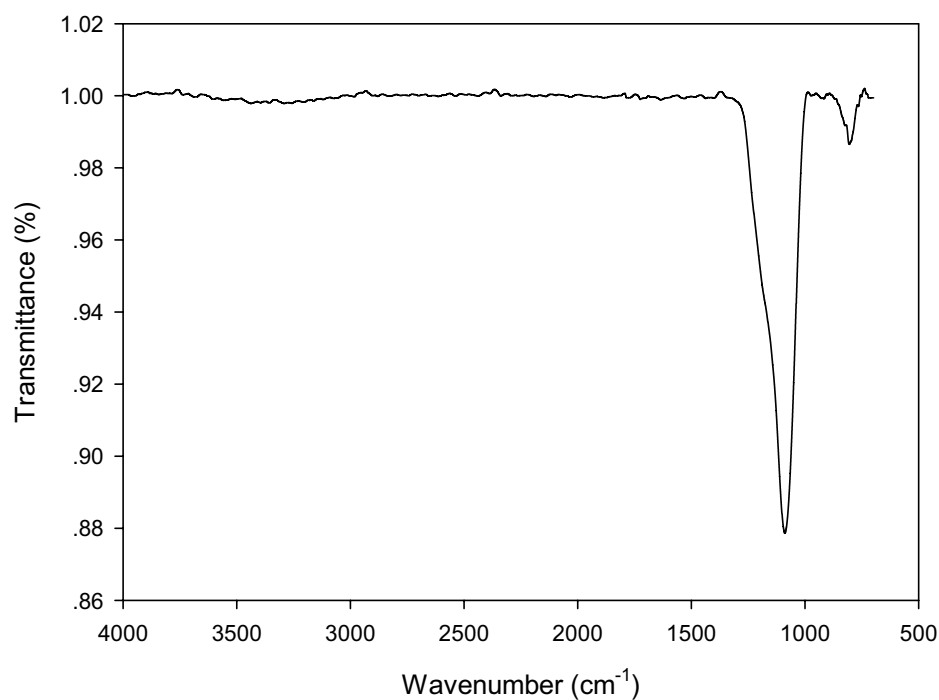
ภาพที่ 25 ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 500, 550 และ 600 องศาเซลเซียส

4.2.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างซิลิกาด้วยเทคนิค FT-IR

ซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซล-เจลมีความบริสุทธิ์ซึ่งเห็นได้จากผล การทดสอบด้วย FT-IR โดยเปรียบเทียบกับซิลิกาทางการค้า (Commercial silica) ดังภาพที่ 26 และ ภาพที่ 27 ตามลำดับ นั่นคือแสดงแบนด์การสั่นที่สมมาตรแบบยืดของ Si-O ที่ประมาณ 1101 cm^{-1} และที่ความยาวคลื่นประมาณ 798 แสดงแบนด์ของการสั่นที่ไม่สมมาตรแบบยืดของ Si-O และการสั่นแบบงอในโครงสร้างของซิลิกาที่เป็นระเบียบ



ภาพที่ 26 สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาที่เตรียมโดยใช้โซล-เจลเป็นสารตั้งต้น



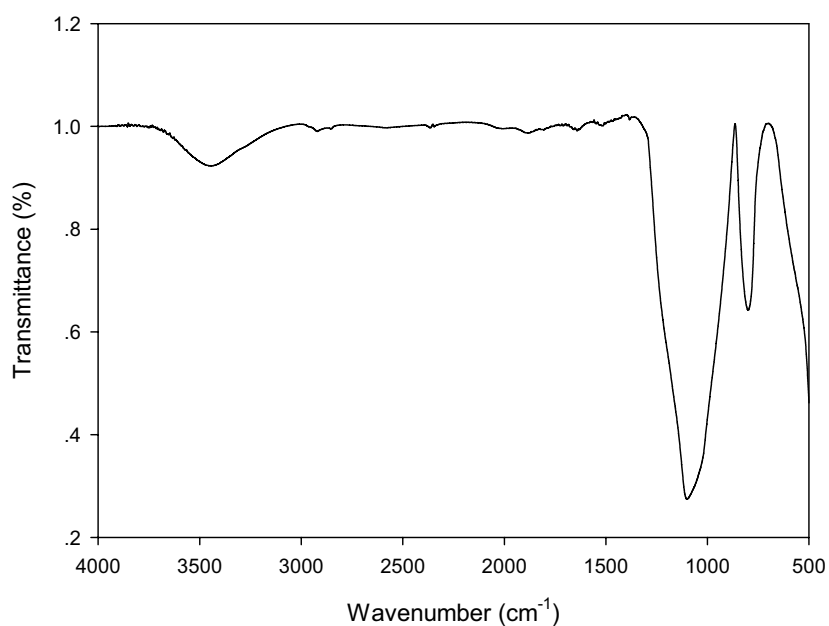
ภาพที่ 27 สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาบริสุทธิ์ทางการค้า

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Fe/SiO₂

4.3.1 Fe/SiO₂ ที่เตรียมโดยวิธี Impregnation

4.3.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้าง Fe/SiO₂ ด้วยเทคนิค FT-IR

สเปกตรัม FT-IR ของ Fe/SiO₂ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะแสดงแบนด์การสั่นที่สมมาตรแบบยี่ดของ Si-O ที่ประมาณ 1101 cm⁻¹ และที่เลขคลื่นประมาณ 798 และ 467 cm⁻¹ แสดงแบนด์ของการสั่นที่ไม่สมมาตรแบบยี่ดของ Si-O และการสั่นแบบงอในโครงสร้างของซิลิกาที่เป็นระเบียบ ดังภาพที่ 28 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ A. Baiz-Gill และคณะ [55]

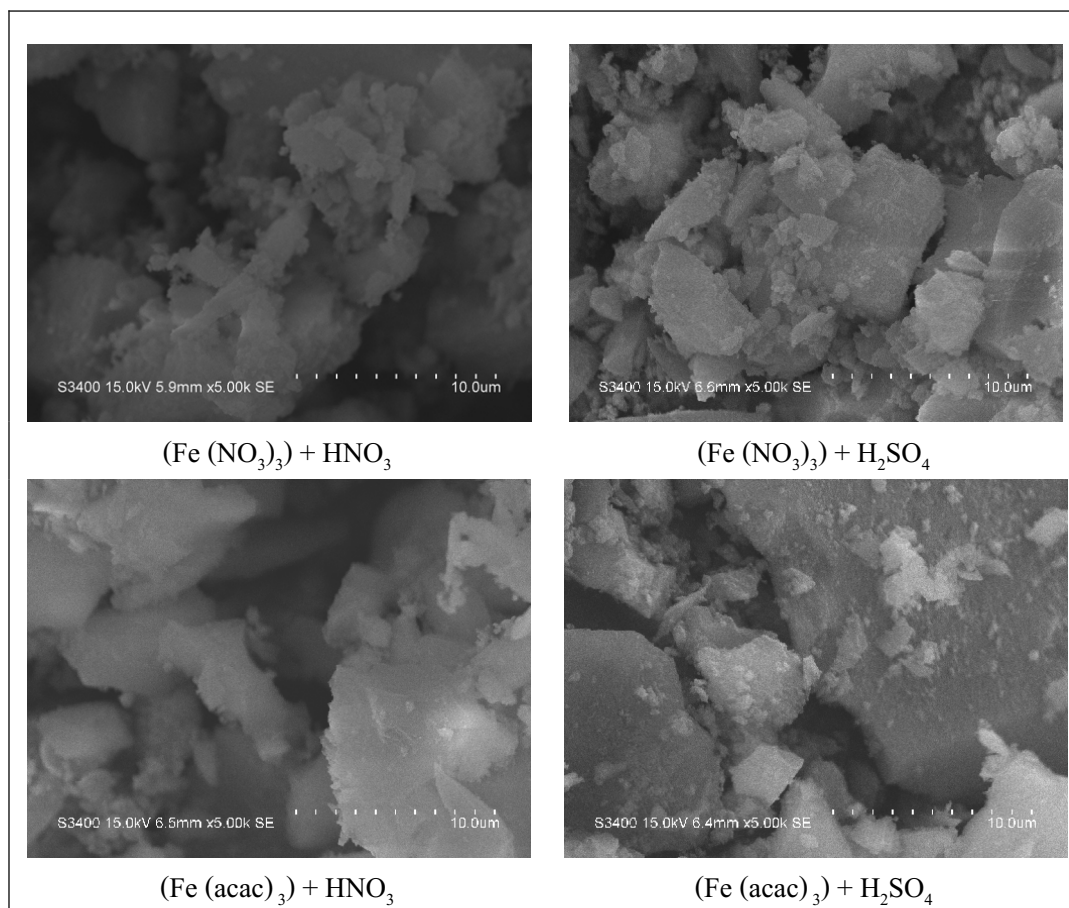


ภาพที่ 28 สเปกตรัม FT-IR ของ Fe/SiO₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

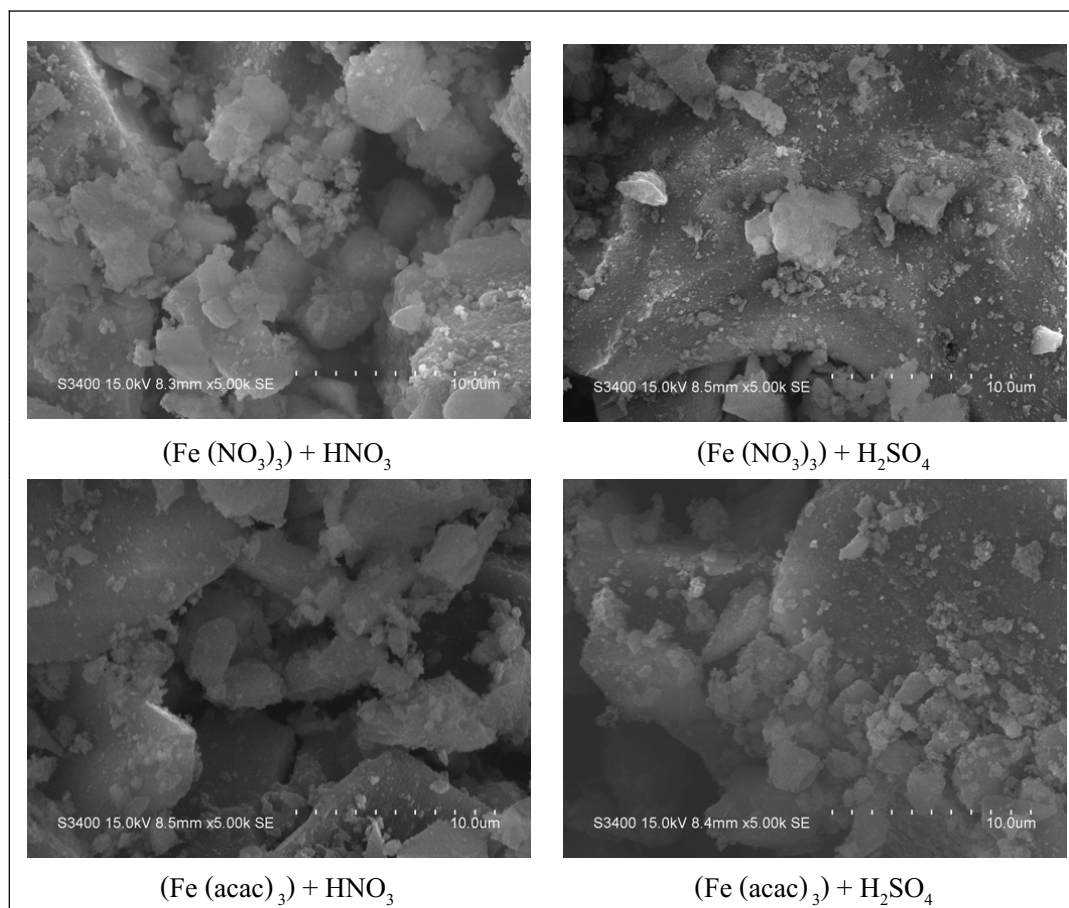
4.3.1.2 การทดสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของ Fe/SiO₂ ด้วยเทคนิค SEM

4.3.1.2.1 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา Fe/SiO₂

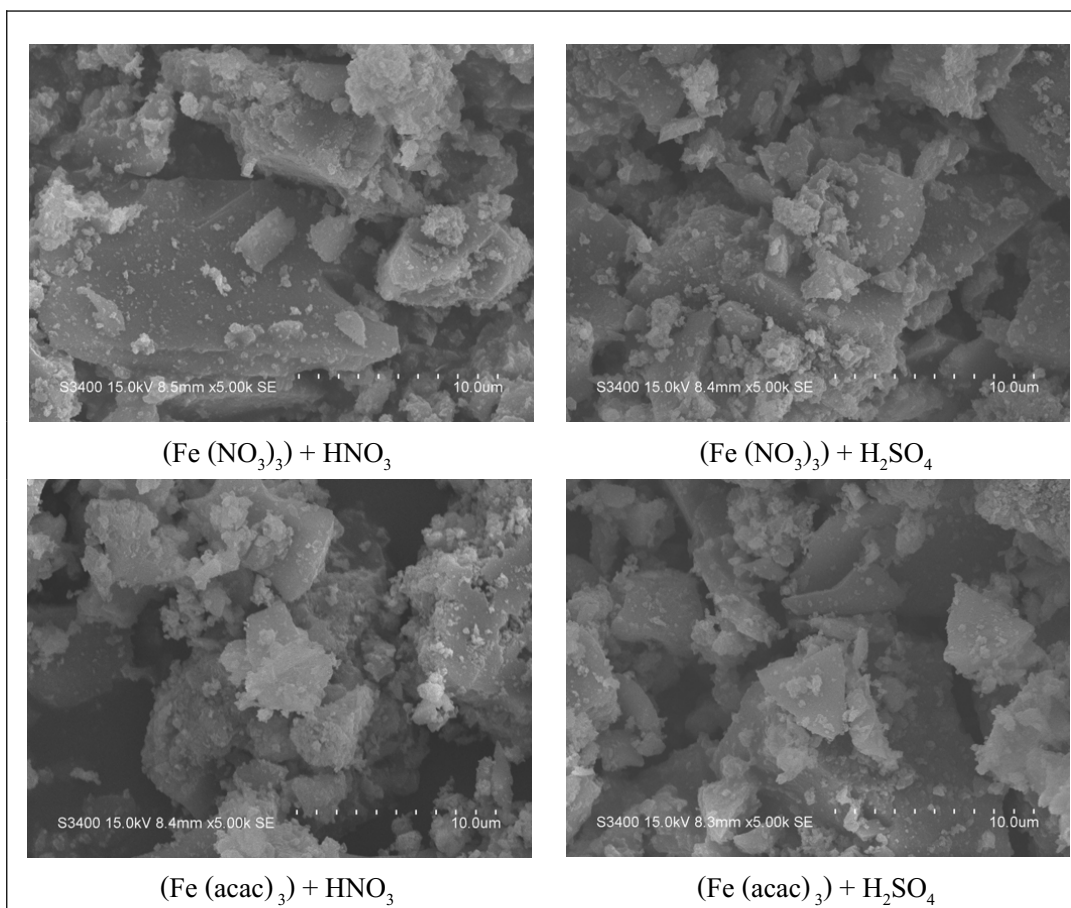
จากผลทดสอบด้วย TGA ของ Fe (acac)₃ พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสสารอินทรีย์ต่าง ๆ สามารถสลายตัวได้หมด ส่วน Fe (NO₃)₃ สามารถสลายตัวได้หมดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียสและเพื่อนำผลมาเปรียบเทียบกันจึงเลือกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซิลิกาที่ฉาบด้วยโลหะเหล็ก (Fe/SiO₂) เป็น 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งลักษณะพื้นผิวจากการทดสอบ SEM แสดงดังภาพที่ 29-31



ภาพที่ 29 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 30 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



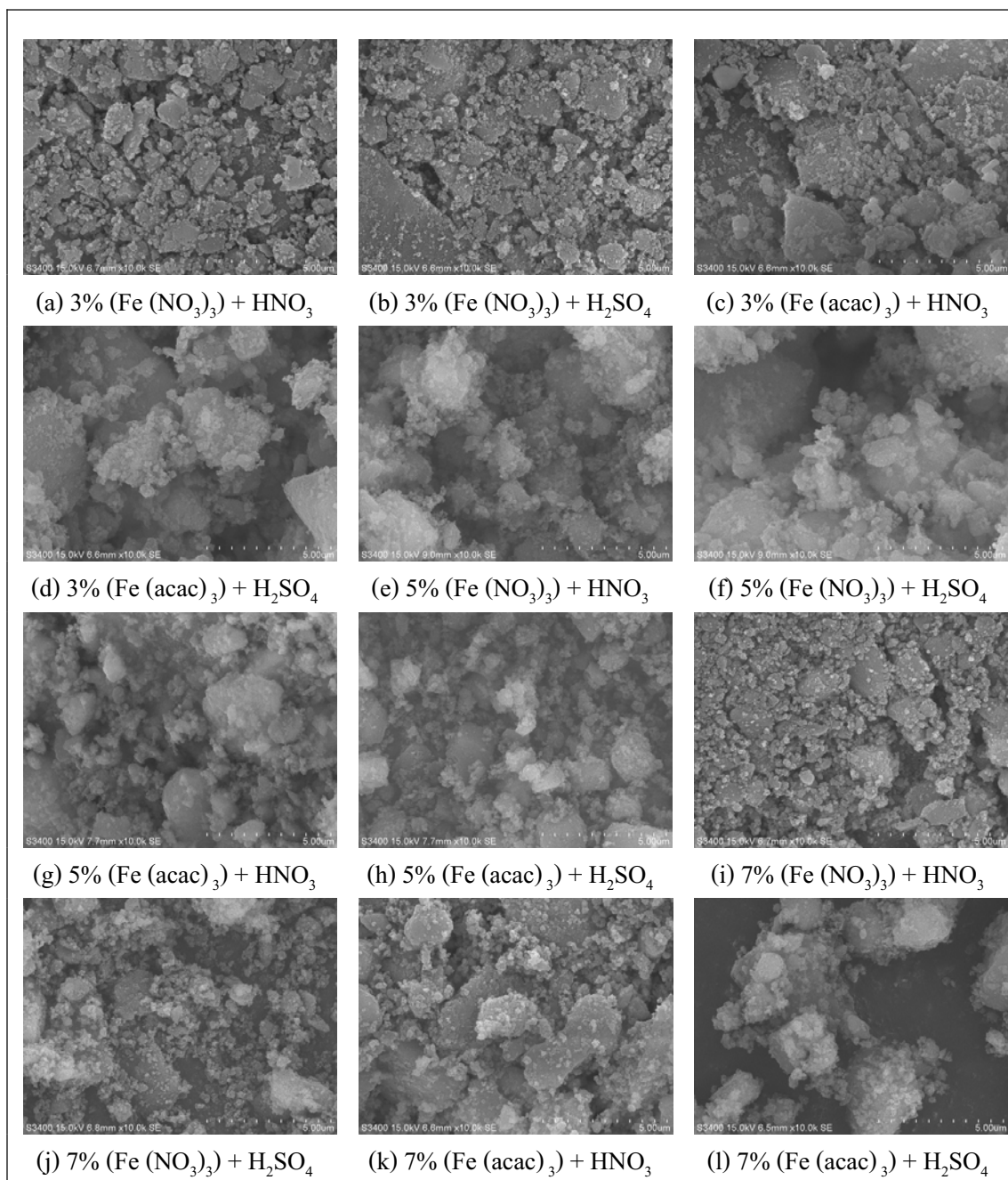
ภาพที่ 31 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารตัวอย่าง Fe/SiO₂ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้อนุภาคของซิลิกามารวมตัวกัน ส่งผลให้อนุภาค Fe/SiO₂ มีขนาดใหญ่ขึ้นและขนาดอนุภาคไม่ค่อยสม่ำเสมอดังภาพที่ 29-31 พิจารณาผลของแหล่งโลหะเหล็กพบว่าขนาดอนุภาคของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจาก Fe(NO₃)₃ มีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมจาก Fe(acac)₃ ซึ่งเห็นได้ชัดดังภาพที่ 29 และเมื่อพิจารณาเฉพาะแหล่งโลหะเหล็กที่ได้จาก Fe(NO₃)₃ ที่นำมาบดลงบนซิลิกาที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดต่างกันคือ HNO₃ กับ H₂SO₄ พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HNO₃ ขนาดอนุภาคของ Fe/SiO₂ ก็มีขนาดเล็กกว่าเมื่อใช้ H₂SO₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นสารตัวอย่างที่เหมาะสมต่อการเตรียม Fe/SiO₂ คือ Fe(NO₃)₃ + HNO₃ ซึ่งภายหลังการเผาที่อุณหภูมิต่างกันคือ 400, 500, และ 600 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 29, 30 และ 31 ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำคือ 400, และ 500 องศาเซลเซียส อนุภาคเล็ก ๆ จะมาเกาะกลุ่มเข้ากับอนุภาคขนาดใหญ่ (Agglomerate) แต่ที่

อุณหภูมิสูงคือ 600 องศาเซลเซียส จะทำให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กสามารถเข้าร่วมกับอนุภาคขนาดใหญ่จนมองเห็นเป็นเนื้อเดียว (Aggregate) และพื้นผิวมีความขรุขระอย่างเห็นได้ชัด แต่ก็ยังมีบางส่วนที่รวมไม่สมบูรณ์เป็นแบบ Agglomerate ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาเพื่อให้ได้ Fe/SiO_2 ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดคือ 600 องศาเซลเซียส

4.3.1.2.2 ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็กที่ฉาบลงบนซิลิกา

ผลของปริมาณของโลหะเหล็กและแหล่งโลหะเหล็กที่ฉาบลงบนซิลิกา ซึ่งเตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (HNO_3 และ H_2SO_4) ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 3, 5 และ 7% โดยโมล แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยสภาวะที่ศึกษาสรุปได้ดังตารางที่ 2 และลักษณะพื้นผิวจากการทดสอบ SEM แสดงได้ดังนี้



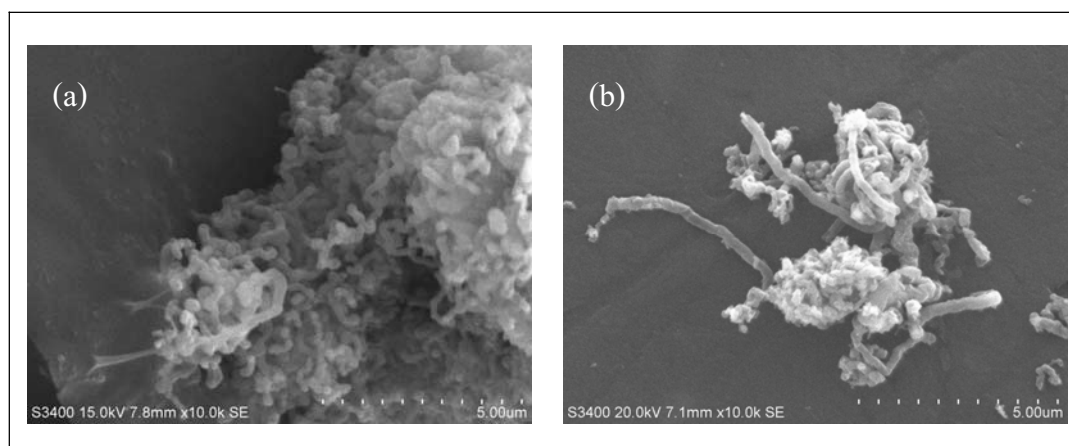
ภาพที่ 32 SEM ของ Fe/SiO_2 เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็กต่างกันคือ (a) – (d) 3%, (e) – (h) 5% และ (i) - (l) 7% หลังผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยาย 10000 เท่า

ผลที่ได้จากการทดสอบ SEM เมื่อศึกษาปริมาณโลหะเหล็กในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 3, 5 และ 7% โดยโมล ดังภาพที่ 32 พบว่าปริมาณที่เหมาะสมคือ 5% ของตัวอย่าง $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3$ คือใช้ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ เป็นแหล่งโลหะเหล็กที่ฉาบลงบนซิลิกาและใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมซิลิกา ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งสอดคล้องกับผลของอุณหภูมิ เพราะที่สภาวะนี้จะได้โครงสร้างของ Fe/SiO_2 ที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าสภาวะอื่น แต่ยังมีบางส่วนที่เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนอยู่บ้าง

4.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของท่อนาโนคาร์บอน

4.4.1 ผลของชนิดของแก๊สเฉื่อยที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าทั้งสองสภาวะคือเมื่อใช้แก๊สเฉื่อยเป็นไนโตรเจนและอาร์กอนจะได้ผลิตภัณฑ์ (%Yield) เท่ากันคือ 92% แต่จากการทดสอบด้วย SEM พบว่าภายใต้สภาวะไนโตรเจนท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าและรูปร่างของท่อมีความสมบูรณ์มากกว่า คือท่อมีความต่อเนื่องดังภาพที่ 33 ดังนั้นจึงเลือกใช้ไนโตรเจนเพื่อใช้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมอื่น ๆ ต่อไป

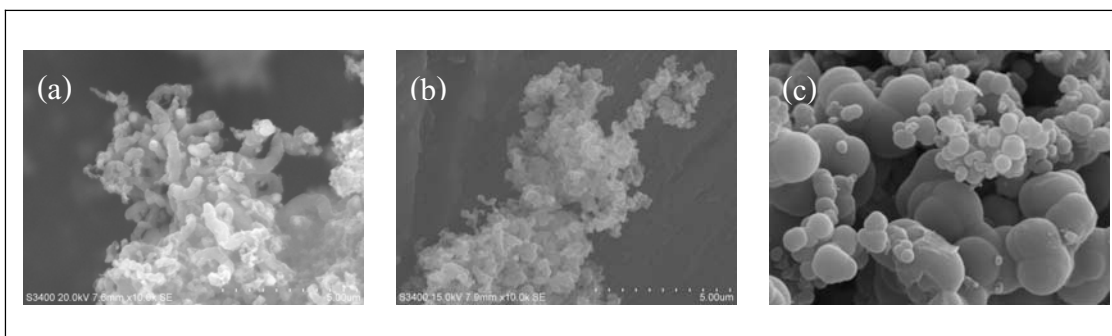


ภาพที่ 33 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้แก๊สต่างกัน (a) ไนโตรเจน และ (b) อาร์กอน

4.4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีความสำคัญมาก ซึ่งการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อ การเติบโต (Growth) ขนาดเส้นผ่าน

ศูนย์กลาง (Diameter) และความเป็นผลึก (Crystallinity) ของท่อนาโนคาร์บอน [13] โดยผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 34

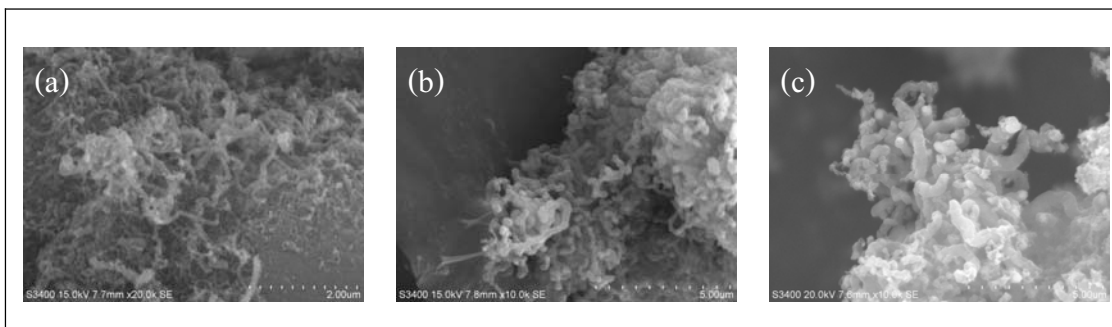


ภาพที่ 34 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้อุณหภูมิต่างกันคือ (a) 600, (b) 650 และ (c) 700 องศาเซลเซียส

จากการทดลองพบว่าภายใต้อุณหภูมิ 600, 650 และ 700 องศาเซลเซียส จะได้ %Yield ของท่อนาโนคาร์บอนดังนี้ 92, 90 และ 87% ตามลำดับ และจากการทดสอบด้วย SEM พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ท่อนาโนคาร์บอนมีความสมบูรณ์มากที่สุด โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการรวมตัวกันของท่อ ทำให้รูปร่างของท่อเสียไปดังภาพที่ 34 (b) และ (c) ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดท่อนาโนคาร์บอนคือ 600 องศาเซลเซียส

4.4.3 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

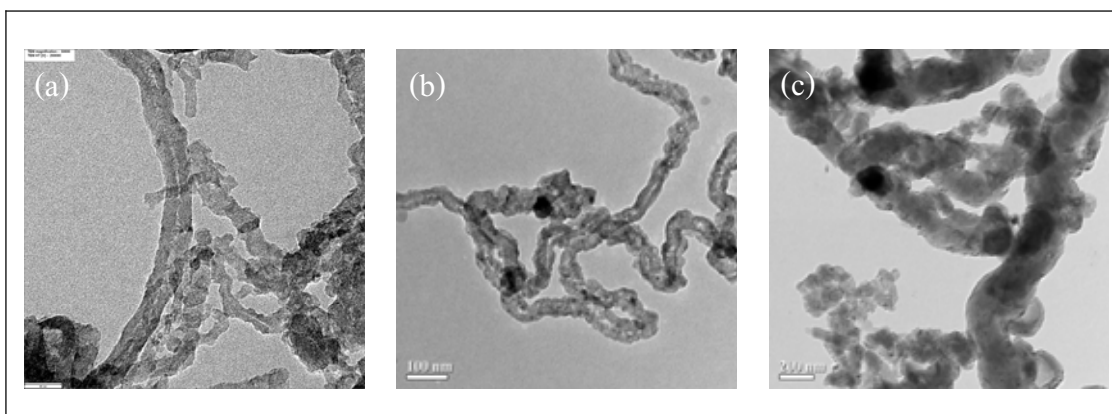
เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาก็เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนซึ่งหากใช้เวลาสั้นเกินไปหรือมากเกินไปจะส่งผลต่อความสมบูรณ์ของท่อได้ ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ 1, 2 และ 4 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 35 โดยปฏิกิริยาดำเนินภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 35 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้เวลาต่างกันคือ (a) 1, (b) 2 และ (c) 4 ชั่วโมง

จากการทดลองพบว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาคือ 1, 2 และ 4 ชั่วโมง จะได้ %Yield ของท่อนาโนคาร์บอนดังนี้ 85, 92 และ 95% ตามลำดับ และผลจาก SEM พบว่าเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงท่อนาโนคาร์บอนจะมีรูปร่างไม่สมบูรณ์ คือไม่เป็นท่อกลมดังภาพที่ 35 (a) ส่วนที่เวลา 4 ชั่วโมงท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดใหญ่กว่าที่เวลา 2 ชั่วโมง แต่ความสมบูรณ์ของรูปร่างคล้ายกันดังนั้นจึงทดสอบให้ละเอียดด้วยเทคนิค TEM

ผลจากการทดสอบ TEM ดังภาพที่ 36 ยืนยันได้ว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีรูปร่างไม่สมบูรณ์คือลักษณะไม่เป็นท่อดังภาพที่ 36 (a) ส่วนที่เวลา 2 และ 4 ชั่วโมงดังภาพที่ 36 (b) และ (c) พบว่ารูปร่างของท่อนาโนคาร์บอนที่เวลา 2 ชั่วโมง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ (50 นาโนเมตร) เล็กกว่าที่เวลา 4 ชั่วโมง (200 นาโนเมตร) เนื่องจากเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น โลหะเหล็กจะได้รับความร้อนมากเกินไปจะถูกรีดิวซ์ทำให้เกิดการรวมตัวกัน (Congregate) ของโลหะเหล็กจนมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 50 นาโนเมตร เป็น 150 นาโนเมตร ส่งผลให้ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดใหญ่ขึ้นมากด้วย [13] และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่เวลา 2 ชั่วโมง การกระจายตัวของโลหะเหล็กจะมีความสม่ำเสมอมากกว่าที่เวลา 4 ชั่วโมง ทำให้ขนาดท่อมีความสม่ำเสมอมากกว่าด้วย ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาคือ 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 36 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อใช้เวลาดำเนินการต่างกันคือ (a) 1, (b) 2 และ (c) 4 ชั่วโมง

4.4.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

จากการทดสอบด้วยเทคนิค Raman สรุปตำแหน่งที่เกิดผลึกของท่อนาโนคาร์บอน 2 ตำแหน่งคือ D-band (Disorder) และ G-band (Graphite crystalline) ซึ่งนิยามรายงานผลเป็นอัตราส่วนของ I_D/I_G (Intensity of D-band / Intensity of G-band) ดังตารางที่ 4 จากการทดสอบพบว่าที่เวลา 1 ชั่วโมงจะให้ I_D/I_G มากที่สุดคือ 0.72 แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีปริมาณของ Disorder มากกว่า Graphite crystalline มาก ส่วนที่เวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ให้ค่า I_D/I_G เท่ากันคือ 0.67 แสดงว่าที่เวลา 4 ชั่วโมงได้ %Yield สูงเนื่องมาจากเกิดทั้ง Disorder และ Graphite crystalline มากพอๆกัน แต่จากผลการทดสอบ SEM ทำให้สรุปได้ว่าที่เวลา 2 ชั่วโมงทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีรูปร่างสมบูรณ์และปริมาณมาก

ตารางที่ 4 สรุปตำแหน่งที่เกิด D-band, G-band และ I_D/I_G ratios ของท่อนาโนคาร์บอนที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน

Samples	D-band (cm^{-1})	G-band (cm^{-1})	I_D/I_G ratio
Fe/SiO ₂ /600/1/N ₂	1333	1591	0.72
Fe/SiO ₂ /600/2/N ₂	1332	1584	0.67
Fe/SiO ₂ /600/4/N ₂	1332	1583	0.67

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมซิลิกาโดยใช้โซลาเทรนเป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการโซล-เจล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของโซลาเทรน: น้ำ เป็น 50:1 พบว่าเมื่อใช้กรด (H_2SO_4 และ HNO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ได้ซิลิกาที่มีพื้นผิวสูงกว่าเมื่อใช้เบส (NH_4OH และ NaOH) ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะทำให้ได้ Silica sol ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงหรือสายโซ่กิ่ง แต่ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะทำให้ได้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นร่างแหภายในโซลและปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ ณ อุณหภูมิห้อง เวลาในการเกิดเจลที่เหมาะสมคือ 1 ชั่วโมง ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำซิลิกาที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัวรองรับโลหะหนักด้วยกระบวนการทำให้เปียกชุ่ม โดยศึกษาผลของปริมาณโลหะที่ฉาบลงบนซิลิกา คือ 3, 5 และ 7% โดยโมล พบว่าที่ปริมาณเหล็ก 5% โดยใช้ $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ เป็นแหล่งโลหะหนักที่ฉาบลงบนซิลิกาและใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมซิลิกา ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้ได้อนุภาคของ Fe/SiO_2 ที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าสถานะอื่น แต่ยังมีบางส่วนที่เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนอยู่บ้าง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/SiO_2 ที่ได้ไปใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีตกตะกอนไอเคมี เมื่อใช้แหล่งคาร์บอนเป็นเบนซีน พบว่าสถานะที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 92%

บรรณานุกรม

1. Tsoncheva, T., J. Rosenholm, M. Linden, F. Kleitz, M. Tiemann, L. Ivanova, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov, and C. Minchev, "Critical evaluation of the state of iron oxide nanoparticles on different mesoporous silicas prepared by an impregnation method." Microporous and Mesoporous Materials 112(1-3), (2008): 327-337.
2. Engel-Herbert, R., H. Pforte, and T. Hesjedal, "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes using silica-supported metal catalyst." Materials Letters 61(11-12), (2007): 2589-2593.
3. Katok, K.V., V.A. Tertykh, S.Y. Brichka, and G.P. Prikhod'ko, "Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts." Materials Chemistry and Physics 96(2-3), (2006): 396-401.
4. Nagaraju, N., A. Fonseca, Z. Konya, and J.B. Nagy, "Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 181(1-2), (2002): 57-62.
5. Salernitano, E., L. Giorgi, T. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, V. Contini, and M. Falconieri, "Purification of MWCNTs grown on a nanosized unsupported Fe-based powder catalyst." Diamond and Related Materials 16(8), (2007): 1565-1570.
6. Charoenpinijkarn, W., M. Suwankruhasn, B. Kesapabutr, S. Wongkasemjit, and A.M. Jamieson, "Sol-gel processing of silatranes." European Polymer Journal 37(7), (2001): 1441-1448.
7. Thanabodeekij, N., E. Gulari, and S. Wongkasemjit, "Highly dispersed Mo-MCM-41 produced from silatrane and molybdenum glycolate precursors and its peroxidation activity." Powder Technology 173(3), (2007): 211-216.
8. Phiriyawirut, P., A.M. Jamieson, and S. Wongkasemjit, "VS-1 zeolite synthesized directly from silatrane." Microporous and Mesoporous Materials 77(2-3), (2005): 203-213.

9. Sathupunya, M., E. Gulari, A. Jamieson, and S. Wongkasemjit, "Microwave-assisted preparation of zeolite K-H from alumatrane and silatrane." Microporous and Mesoporous Materials 69(3), (2004): 157-164.
10. Sathupunya, M., E. Gulari, and S. Wongkasemjit, "Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques." Journal of the European Ceramic Society 23(8), (2003): 1293-1303.
11. Tanglumlert, W., P. Prasassarakich, P. Supaphol, and S. Wongkasemjit, "Hard-coating materials for poly(methyl methacrylate) from glycidoxypolytrimethoxysilane-modified silatrane via a sol-gel process." Surface and Coatings Technology 200(8), (2006): 2784-2790.
12. Kiden, K., Y. Kamiyama, and M. Nomura, "A possibility of the production of carbon nanotubes from heavy hydrocarbons." Fuel Processing Technology 89(4), (2008): 449-454.
13. Li, H., C. Shi, X. Du, C. He, J. Li, and N. Zhao, "The influences of synthesis temperature and Ni catalyst on the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition." Materials Letters 62(10-11), (2008): 1472-1475.
14. Murakami, T., Y. Hasebe, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, and H. Harima, "Effective catalyst on SiO₂ in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes." Diamond and Related Materials 17(7-10), (2008): 1467-1470.
15. Niu, Z. and Y. Fang, "Effect of temperature for synthesizing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition over Mo-Co-MgO catalyst." Materials Research Bulletin 43(6), (2008): 1393-1400.
16. Hernadi, K., Z. Konya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J.B. Nagy, and I. Kiricsi, "On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD." Materials Chemistry and Physics 77(2), (2003): 536-541.
17. จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

18. Rodriguez, E., M. Leconte, J.-M. Basset, and K. Tanaka, "Molecular approach to the mechanisms of C---C bond formation and cleavage on metal surfaces: Hydrogenolysis, homologation, and dimerization of ethylene over Ru/SiO₂ catalysts." Journal of Catalysis 119(1), (1989): 230-237.
19. Phanikrishna Sharma, M.V., V. Durga Kumari, and M. Subrahmanyam, "TiO₂ supported over porous silica photocatalysts for pesticide degradation using solar light: Part 2. Silica prepared using acrylic acid emulsion." Journal of Hazardous Materials 175(1-3): 1101-1105.
20. Fierro, J.L.G., L.A. Gambaro, T.A. Cooper, and G. Kremenec, "Structure and activity of silica-supported vanadia catalysts for the oxidation of propylene." Applied Catalysis 6(3), (1983): 363-378.
21. Shore, S.G., E. Ding, C. Park, and M.A. Keane, "Vapor phase hydrogenation of phenol over silica supported Pd and Pd---Yb catalysts." Catalysis Communications 3(2), (2002): 77-84.
22. Ksapabutr, B., E. Gulari, and S. Wongkasemjit, "One-pot synthesis and characterization of novel sodium tris(glycozirconate) and cerium glycolate precursors and their pyrolysis." Materials Chemistry and Physics 83(1), (2004): 34-42.
23. Laobuthee, A., S. Wongkasemjit, E. Traversa, and R.M. Laine, "MgAl₂O₄ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors." Journal of the European Ceramic Society 20(2), (2000): 91-97.
24. Thanabodeekij, N., M. Sathupunya, A.M. Jamieson, and S. Wongkasemjit, "Correlation of sol-gel processing parameters with microstructure and properties of a ceramic product." Materials Characterization 50(4-5), (2003): 325-337.
25. Opornsawad, Y., B. Ksapabutr, S. Wongkasemjit, and R.M. Laine, "Formation and structure of tris(alumatranyloxy-i-propyl)amine directly from Al(OH)₃ and triisopropanolamine." European Polymer Journal 37(9), (2001): 1877-1885.
26. นภลัย คงวาสน์, วาทีนี กล้าหาญ และ สาริศ ถนอมชาติ. "การเตรียมซิลิกานาโนไฟเบอร์ผ่านเทคนิคโซล-เจลโดยใช้กระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้า." วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2549.

- 27.Siouffi, A.M., "Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures." Journal of Chromatography A 1000(1-2), (2003): 801-818.
- 28.Jitianu, A., A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu, and M. Zaharescu, "Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides." Journal of Non-Crystalline Solids 319(3), (2003): 263-279.
- 29.Kasgöz, A., T. Misono, and Y. Abe, "Sol-gel preparation of borosilicates." Journal of Non-Crystalline Solids 243(2-3), (1999): 168-174.
- 30.Urlaub, R., U. Posset, and R. Thull, "FT-IR spectroscopic investigations on sol-gel-derived coatings from acid-modified titanium alkoxides." Journal of Non-Crystalline Solids 265(3), (2000): 276-284.
- 31.Chandradass, J. and M. Balasubramanian, "Sol-gel processing of alumina fibres." Journal of Materials Processing Technology 173(3), (2006): 275-280.
- 32.Ro, J.C. and I.J. Chung, "Sol-gel kinetics of tetraethylorthosilicate (TEOS) in acid catalyst." Journal of Non-Crystalline Solids 110(1), (1989): 26-32.
- 33.Langlade, C., B. Vannes, T. Sarnet, and M. Autric, "Characterization of titanium oxide films with Magneli structure elaborated by a sol-gel route." Applied Surface Science 186(1-4), (2002): 145-149.
- 34.Khalil, K.M.S., "Formation of mesoporous alumina via hydrolysis of modified aluminum isopropoxide in presence of CTAB cationic surfactant." Applied Surface Science 255(5, Part 2), (2008): 2874-2878.
- 35.Aurobind, S.V., K.P. Amirthalingam, and H. Gomathi, "Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis." Advances in Colloid and Interface Science 121(1-3), (2006): 1-7.
- 36.Fujii, T., T. Mabuchi, and I. Mitsui, "Fluorescence spectra of naphthols during sol to gel transition of tetraethoxy silane by HCl catalyst." Chemical Physics Letters 168(1), (1990): 5-8.
- 37.Cheney, M.A., P.K. Bhowmik, S. Moriuchi, N.R. Birkner, V.F. Hodge, and S.E. Elkouz, "Synthesis and characterization of two phases of manganese oxide from decomposition of permanganate in concentrated sulfuric acid at ambient

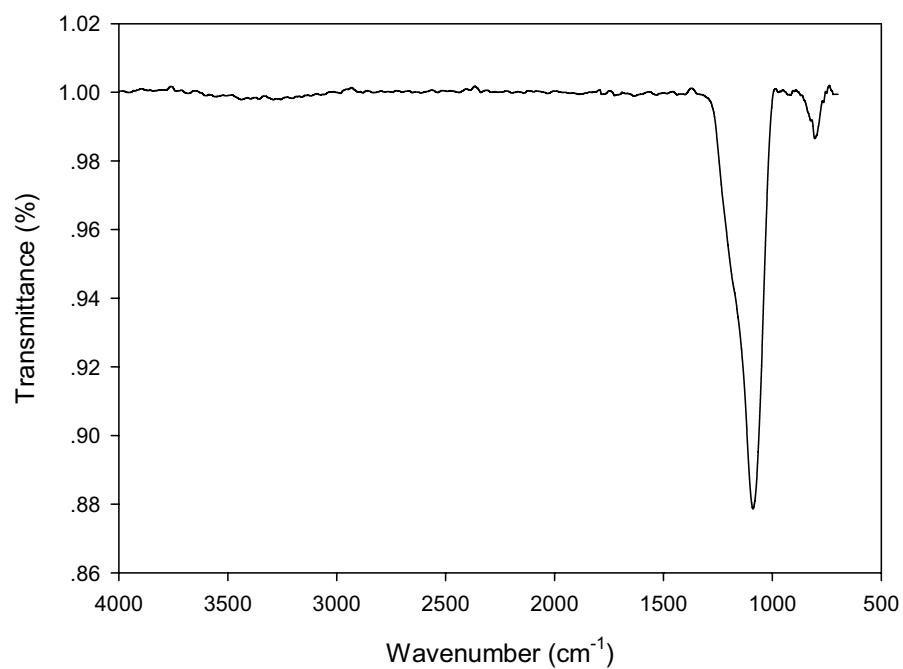
- temperature." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 307(1-3), (2007): 62-70.
- 38.Muralidharan, P., M. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana, "AC conductivity studies of lithium borosilicate glasses: synthesized by sol-gel process with various concentrations of nitric acid as a catalyst." Materials Chemistry and Physics 88(1), (2004): 138-144.
- 39.He, Z.W., X.Q. Liu, J. Gou, and Y.Y. Wang, "Structural characteristic and thermal stability of nanoporous SiO₂ low-k thin films prepared by sol-gel method with catalyst HF." Materials Science and Engineering: B 128(1-3), (2006): 168-173.
- 40.Deepa, M., R. Sharma, A. Basu, and S.A. Agnihotry, "Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO₃ films." Electrochimica Acta 50(16-17), (2005): 3545-3555.
- 41.de Azevedo, W.M. and D.J. Brondani, "Formic acid an efficient solvent to prepare polyaniline/silicate glass composite using sol-gel technique." Journal of Non-Crystalline Solids 296(3), (2001): 224-229.
- 42.Rezgui, S. and B.C. Gates, "Control of magnesia-alumina properties by acetic acid in sol-gel synthesis." Journal of Non-Crystalline Solids 210(2-3), (1997): 287-297.
- 43.กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. กระบวนการโซลเจล (Sol-Gel technology). [ออนไลน์]. เข้าถึงเมื่อ 11 เมษายน 2551. เข้าถึงได้จาก <http://www.dpim.go.th/dt/ppper/000001106028718.pdf>.
- 44.วินิตย์ บุญเทียร. "ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟอสเฟต." วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- 45.David P. Chynoweth. Catalyst [online]. Accessed 18 May 2007. Available from http://www.agen.ufl.edu/~chyn/age2060/lect/lect_03/lect_03.htm.
- 46.บุศรินทร์ เมฆะปะบุตร. "เอกสารประกอบการสอนวิชา 611473 Chemistry of catalytic processes", ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร.

47. Y. Hang and J. Santiago-Aviles, "Large negative magnetoresistance and two-dimensional weak localization in carbon nanofiber fabricated using electrospinning." Applied Physics 94 (2003): 1721-1727.
48. Murakami, T., Y. Hasebe, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, and H. Harima, "Effective catalyst on SiO₂ in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes." Diamond and Related Materials 17(7-10): 1467-1470.
49. Inoue, M., K. Asai, Y. Nagayasu, K. Takane, S. Iwamoto, E. Yagasaki, and K.-i. Ishii, "Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600-750 °C." Diamond and Related Materials 17(7-10), (2008): 1471-1475.
50. IPE Nanotube Primer. Nanotube production [online]. Accessed 18 May 2007. Available from <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm>.
51. Lin, X., M.H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, D. Valentin, G. Ruani, and C. Taliani, "Single-wall carbon nanotubes prepared with different kinds of Ni-Co catalysts: Raman and optical spectrum analysis." Carbon 45(1), (2007): 196-202.
52. Piao, L., J. Chen, and Y. Li, "Carbon nanotubes via methane decomposition on an alumina supported cobalt aerogel catalyst." China Particuology 1(6), (2003): 266-270.
53. Khedr, M.H., K.S. Abdel Halim, and N.K. Soliman, "Effect of temperature on the kinetics of acetylene decomposition over reduced iron oxide catalyst for the production of carbon nanotubes." Applied Surface Science 255(5, Part 1), (2008): 2375-2381.
54. Escobar, M., M.S. Moreno, R.J. Candal, M.C. Marchi, A. Caso, P.I. Polosecki, G.H. Rubiolo, and S. Goyanes, "Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics." Applied Surface Science 254(1), (2007): 251-256.
55. Loaiza-Gil, A., P. Rodríguez, W. Velasquez, D. Gómez, B. Fontal, M. Reyes, and T. Suárez, "Characterization of ultra fine silica supported iron catalysts prepared by the ammonia method." Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 22(1), (2002): 47-51.

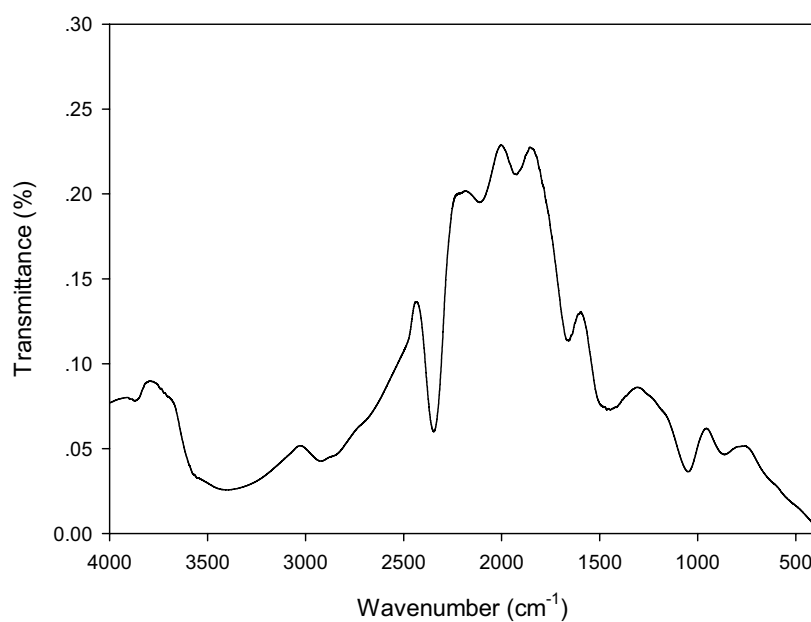
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

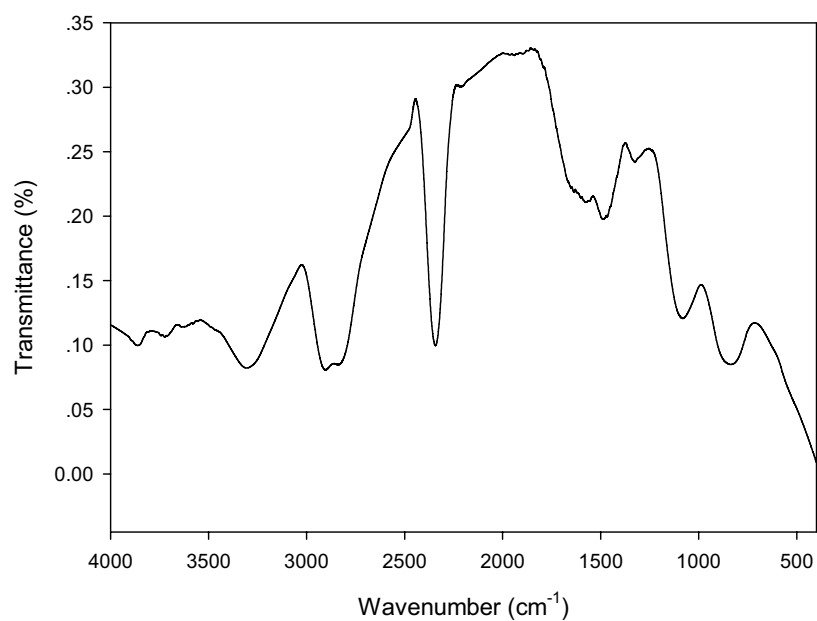
ก.1 สเปกตรัม FT-IR ของสารที่ใช้เตรียมโซลาเทรน



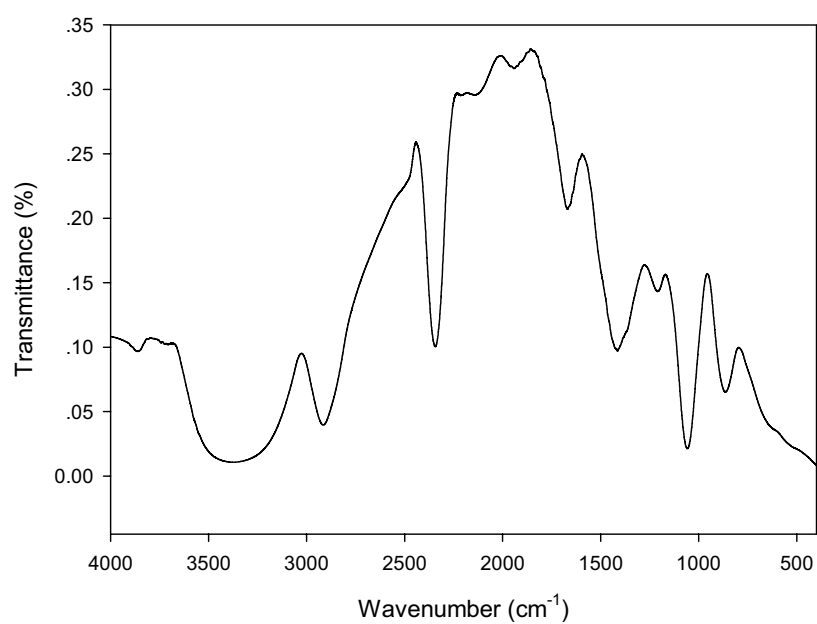
ภาพที่ 37 สเปกตรัม FT-IR ของซิลิกาบริสุทธิ์ทางการค้า



ภาพที่ 38 สเปกตรัม FT-IR ของไตรเอทานอลเอมีน



ภาพที่ 39 สเปกตรัม FT-IR ของไตรเอทิลลีนเทรอะมีน

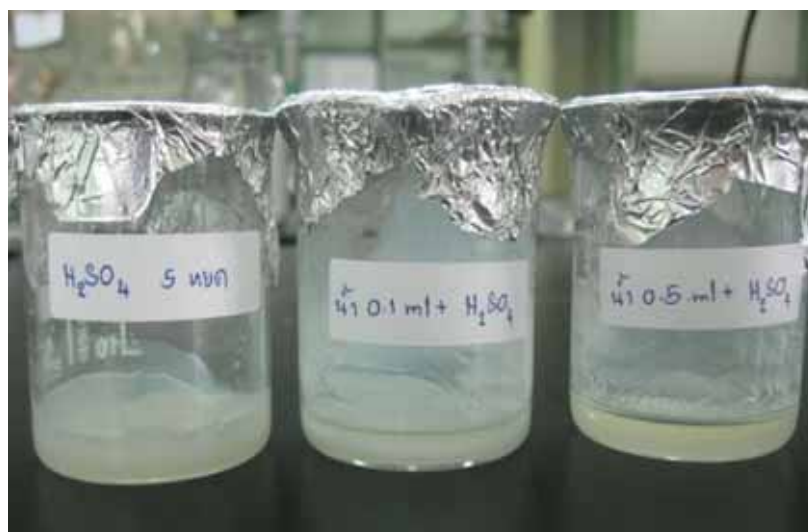


ภาพที่ 40 สเปกตรัม FT-IR ของเอทิลลีนไกลคอล

ก.2 ศึกษาผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ H_2SO_4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

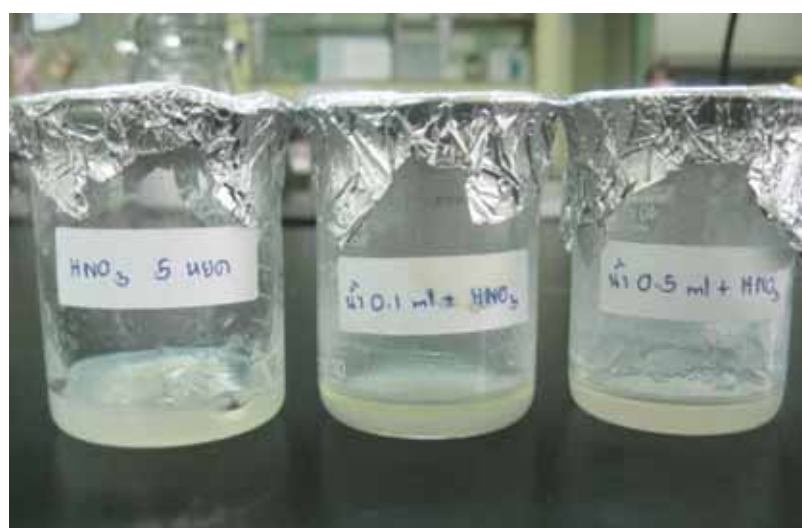
ปริมาณน้ำ (ml)	ลักษณะที่สังเกตได้
0	- สารละลายไม่เปลี่ยนแปลงขณะเติมกรด - กวนผ่านไป 19 ชั่วโมง ก็ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง (ขุ่นเล็กน้อย) - ปล่อยให้เลย ๆ ประมาณ 4 คืน สารละลายขาวขุ่นเริ่มเกิดเจลได้แต่ยังไม่สมบูรณ์ (ลักษณะเหมือน Slurry)
0.1	- ขณะเติม H_2SO_4 สารละลายขุ่นขึ้นทันที - กวนผ่านไป 30 นาที สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้น - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายมีความหนืดไม่มาก (ไหลได้) - ปิดฝาทิ้งไว้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
0.5	- ขณะเติม H_2SO_4 ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นทันที - กวนผ่านไป 30 นาที ความหนืดของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายหนืดพอ ๆ กับน้ำ 0.1 มิลลิลิตร - ปิดฝาทิ้งไว้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 41 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ H_2SO_4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร

ตารางที่ 6 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ HNO_3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

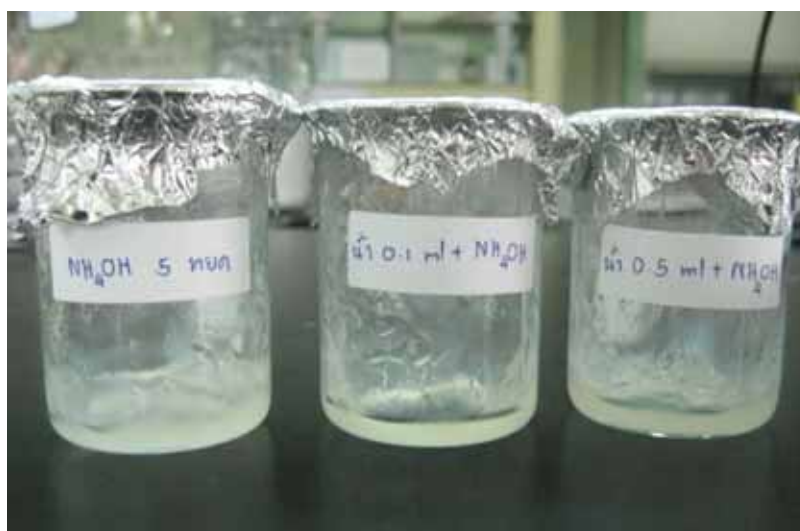
ปริมาณน้ำ (ml)	ลักษณะที่สังเกตได้
0	- ขณะเติม HNO_3 สารละลายร้อนขึ้นทันที - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - ปล่อยให้เย็นๆ ประมาณ 1 คืน สารละลายขาวขุ่นเริ่มเกิดเจลได้แต่ยังไม่สมบูรณ์แต่เป็นเจลมากกว่าเมื่อใช้ H_2SO_4
0.1	- ขณะเติม HNO_3 สารละลายอุ่นขึ้นทันที แต่ความหนืดไม่เปลี่ยนแปลง - กวนประมาณ 7 นาที สารละลายขุ่นขึ้น - กวนผ่านไป 30 นาทีของสารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้น - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายมีความหนืดน้อยกว่าน้ำ 0.1 มิลลิลิตร (H_2SO_4) - ปิดฝาทิ้งไว้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
0.5	- ขณะเติม HNO_3 สารละลายร้อนขึ้นและความหนืดเพิ่มขึ้นทันที - กวนผ่านไป 30 นาที ความหนืดของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายหนืดพอๆ กับน้ำ 0.5 มิลลิลิตร (H_2SO_4) - ปิดฝาทิ้งไว้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 42 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ HNO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร

ตารางที่ 7 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ NH_4OH ตัวเร่งปฏิกิริยา

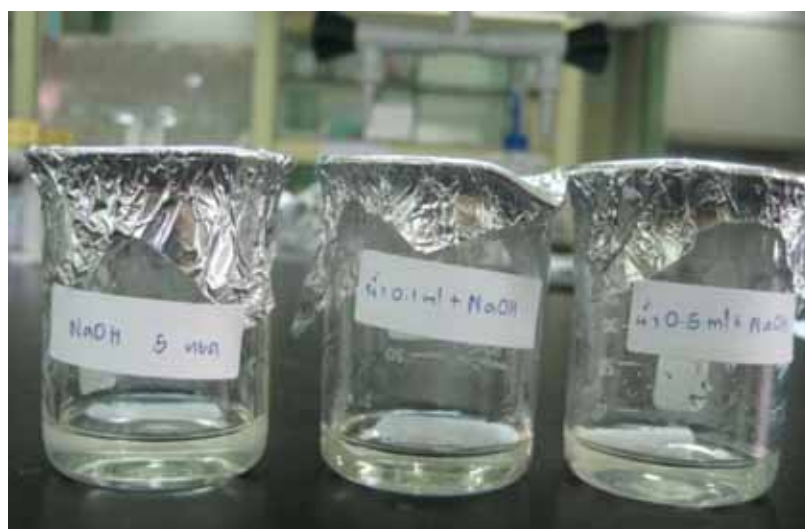
ปริมาณน้ำ (ml)	ลักษณะที่สังเกตได้
0	- กวนผ่านไป 20 นาที สารละลายมีสีเหลืองอ่อนขึ้นและความหนืดเพิ่มขึ้น - กวนต่อจนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายมีความหนืดสูง(คว่ำปิกเกอร์แล้ว สารละลายไม่ไหล) - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 1 คืน เกิดเป็นเจลได้แต่ไม่แข็งมากและมีของเหลวเหลืองใสอยู่ด้านบน
0.1	- กวนผ่านไป 30 นาที สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย - กวนต่อไป สารละลายมีความหนืดสูงขึ้นเรื่อย ๆ (ความหนืดมากกว่าไม่ใช้ NH_4OH แต่สีไม่แตกต่าง) - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายหนืดแต่ยังไหลได้บ้าง - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 1 คืน เกิดเป็นเจลได้แต่ไม่แข็งมากและมีของเหลวเหลืองใสอยู่ด้านบน
0.5	- กวนผ่านไป 10 นาที สารละลายมีสีเหลืองอ่อนขึ้น - กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายหนืดพอ ๆ กับน้ำ 0.1 มิลลิลิตร - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 1 คืน เกิดเป็นเจลได้แต่น้อยกว่าน้ำ 0.1 มิลลิลิตร



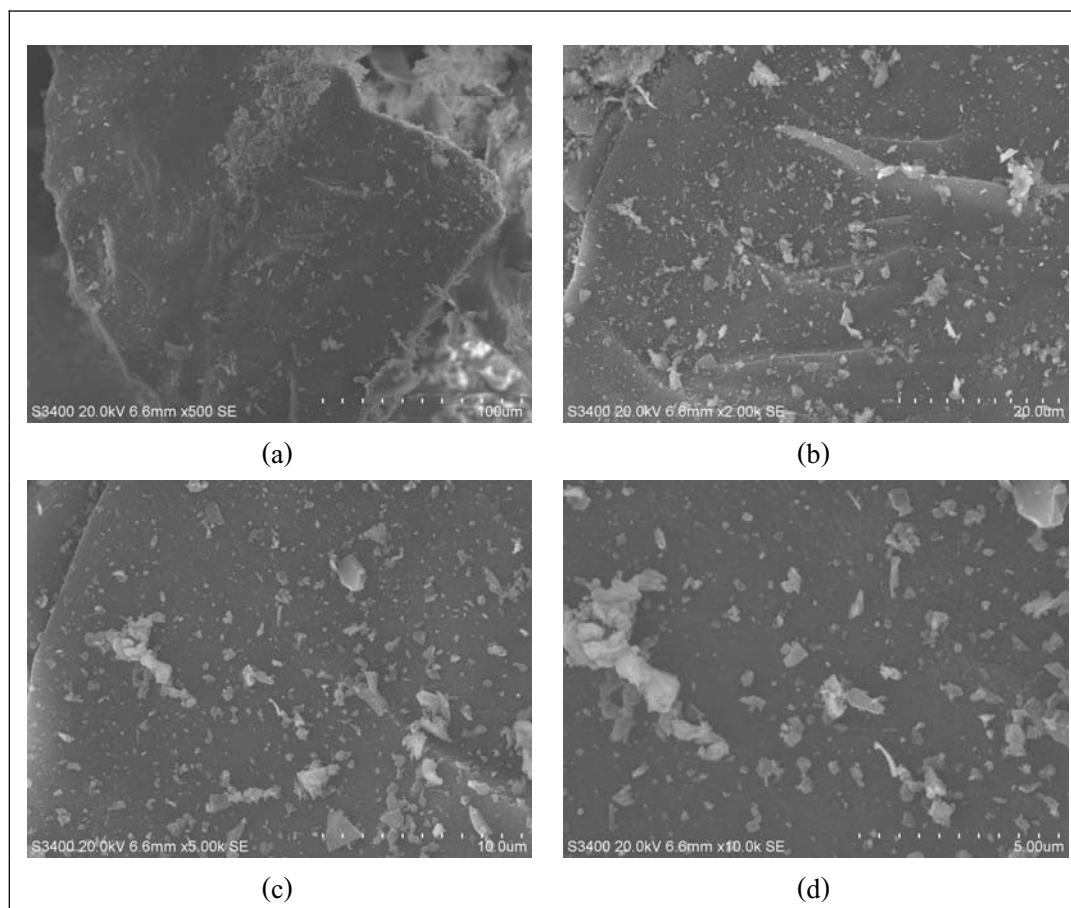
ภาพที่ 43 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ NH_4OH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร

ตารางที่ 8 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมซิลิกาเมื่อใช้ NaOH ตัวเร่งปฏิกิริยา

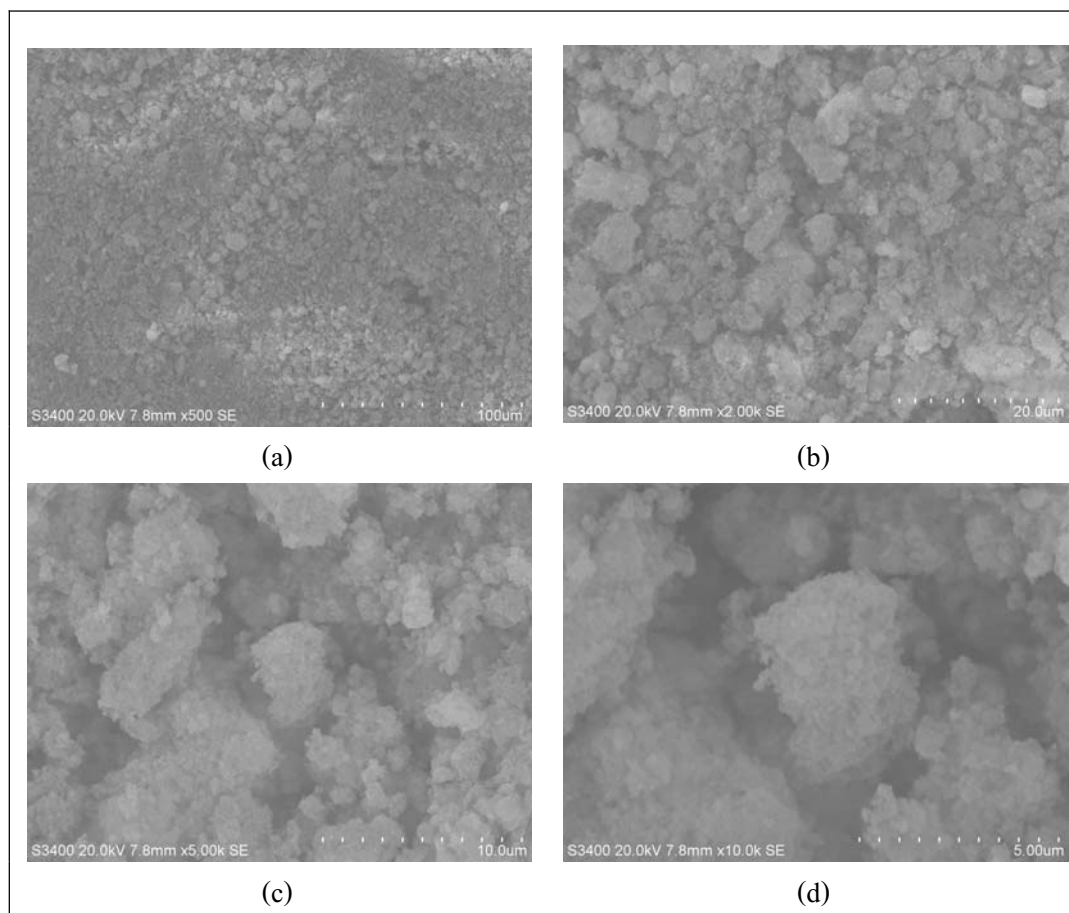
ปริมาณน้ำ (ml)	ลักษณะที่สังเกตได้
0	- กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
0.1	- กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - กวนต่อจนครบ 3 ชั่วโมง สารละลายก็ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 5 ชั่วโมง สารละลายสีเหลืองอ่อนใสเริ่มเกิดเจล - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 1 คืน สารละลายสีเหลืองอ่อนใสและเป็นเจลแข็งขึ้นและมีของเหลวเหลืองใสอยู่ด้านบน
0.5	- กวนครบ 1 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - กวนต่อจนครบ 3 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 5 ชั่วโมง สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 1 คืน สารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 2 คืน สารละลายเริ่มเกิดเจลได้ - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 3 คืน สารละลายเป็นเจลแข็งขึ้น - ปล่อยให้เฉย ๆ ประมาณ 4 คืน สารละลายเป็นเจลสีเหลืองใสแข็ง และมีของเหลวเหลืองใสอยู่ด้านบน



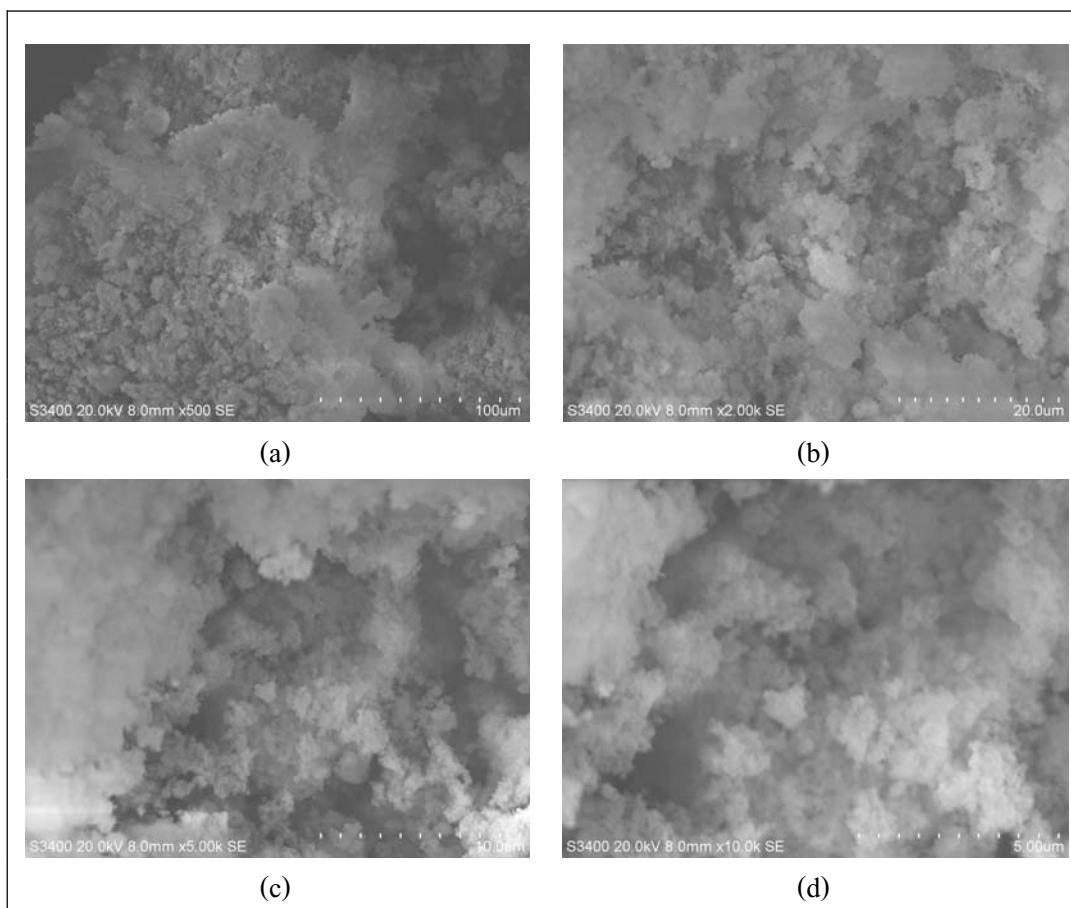
ภาพที่ 44 การเตรียมซิลิกาด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ NaOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 และ 0.5 มิลลิลิตร



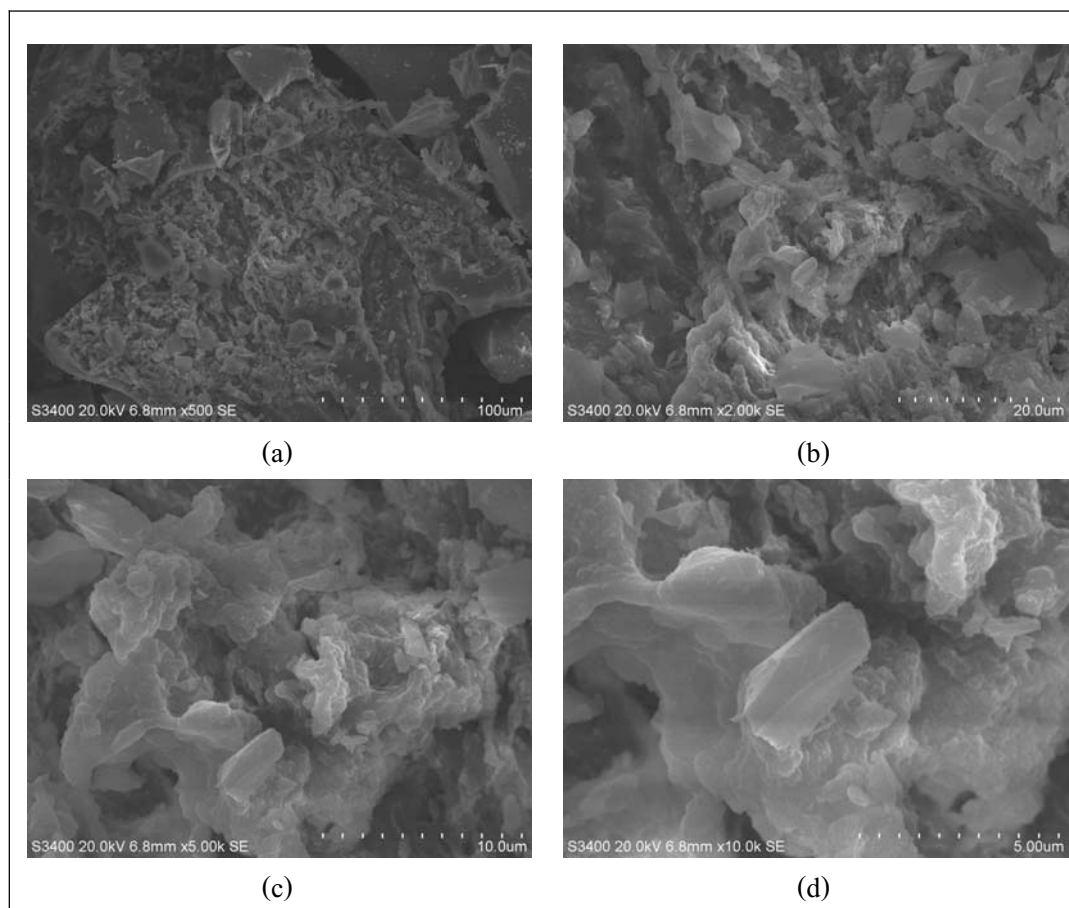
ภาพที่ 45 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตร และไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังจากเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า



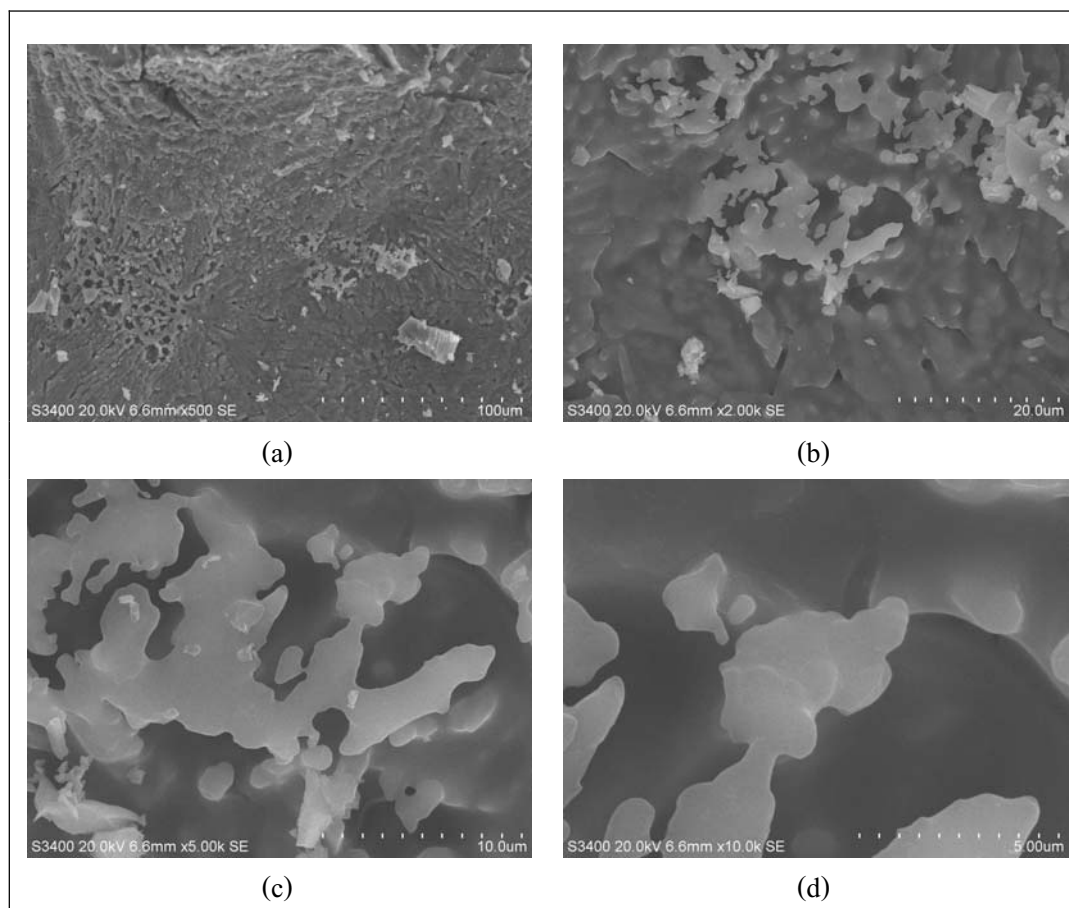
ภาพที่ 46 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น H_2SO_4 ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า



ภาพที่ 47 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HNO_3 ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า

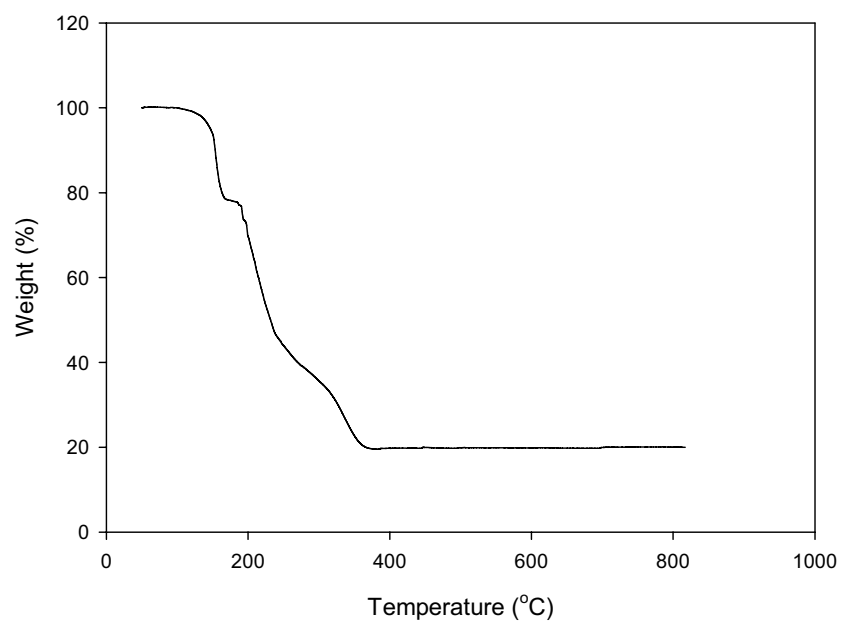


ภาพที่ 48 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NH_4OH ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า

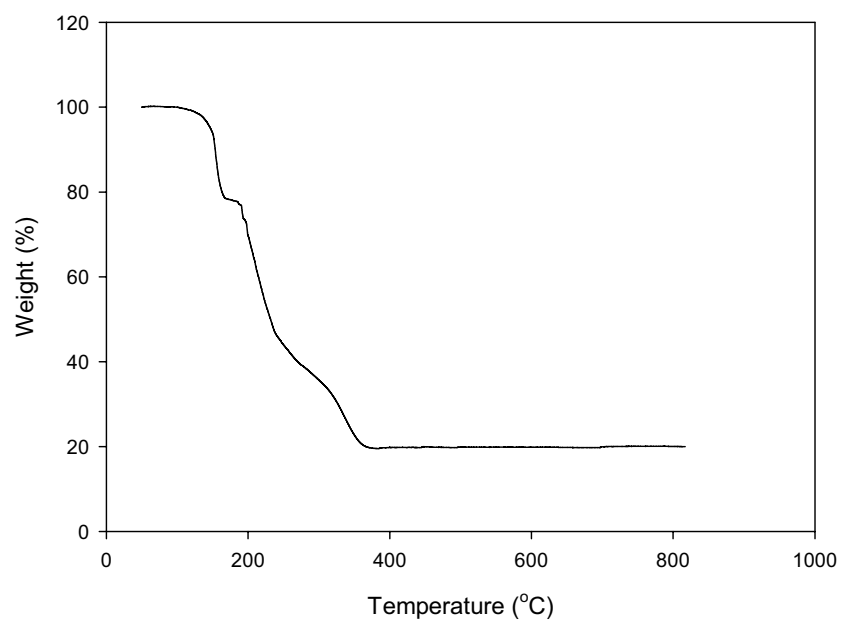


ภาพที่ 49 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาที่เตรียมได้จากเทคนิคโซล-เจล เมื่อใช้ปริมาณน้ำ 0.1 มิลลิลิตร และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NaOH ภายใต้ระบบปิดที่กำลังขยายต่าง ๆ ภายหลังการเผา ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (a) 500 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า

ก.3 ทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาสารตัวอย่าง Fe/SiO₂

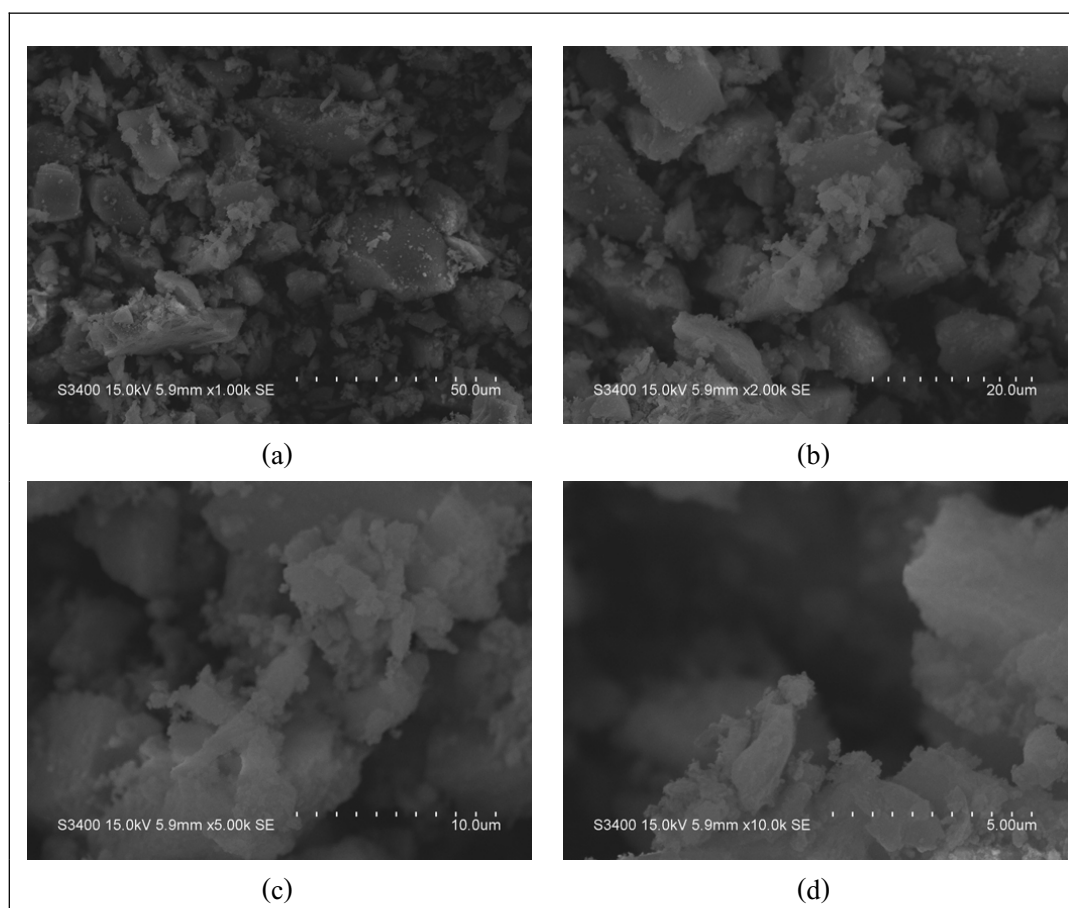


ภาพที่ 50 TGA thermogram ของ Fe(acac)₃

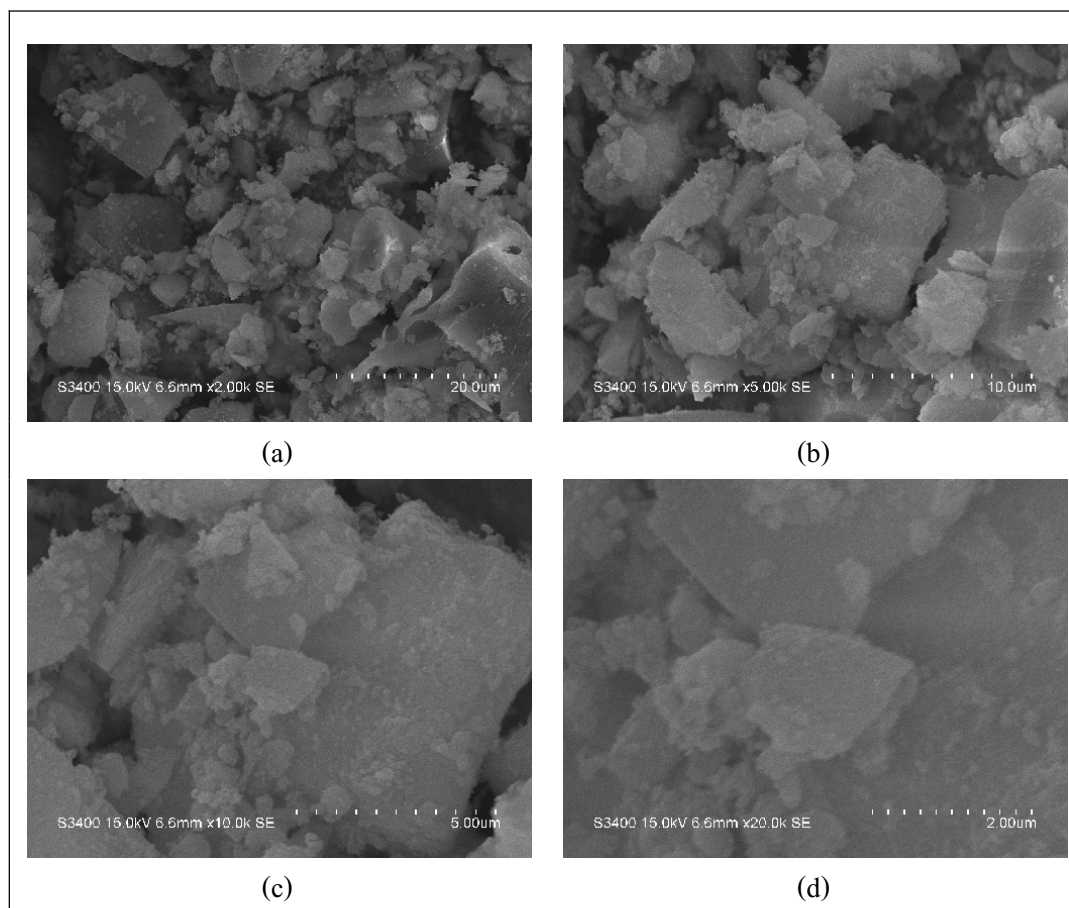


ภาพที่ 51 TGA thermogram ของ Fe(NO₃)₃

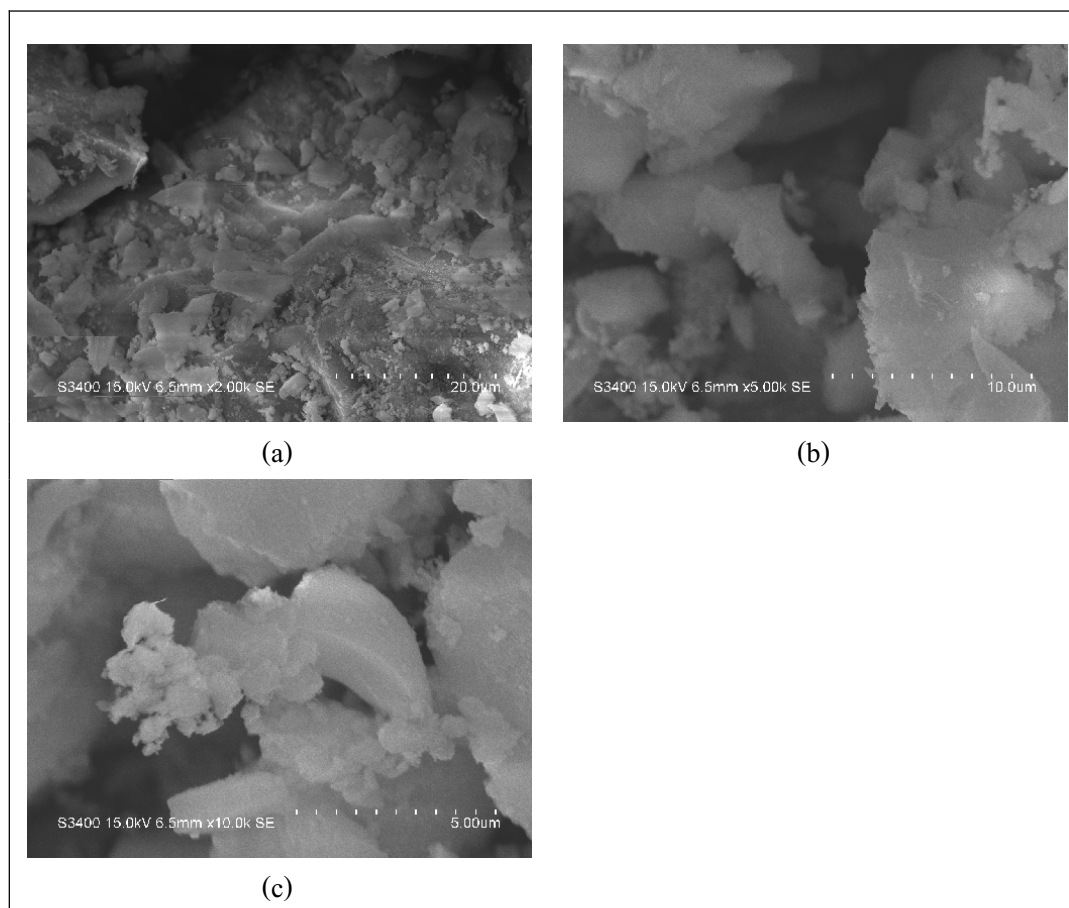
ก.4 การเตรียม Fe/SiO₂ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ แหล่งโลหะเหล็กและตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้ในการเตรียมซิลิกา



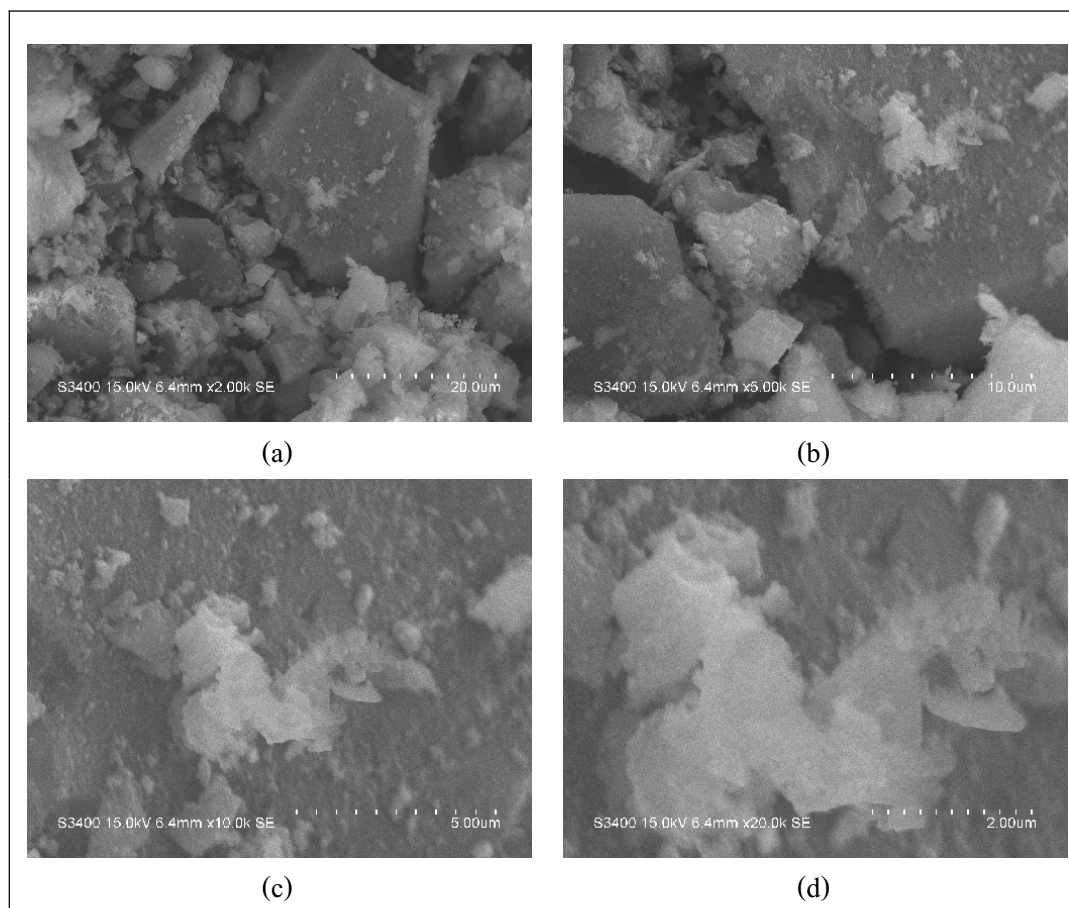
ภาพที่ 52 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+HNO₃ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 1,000 เท่า (b) 2,000 เท่า (c) 5,000 เท่า และ (d) 10,000 เท่า



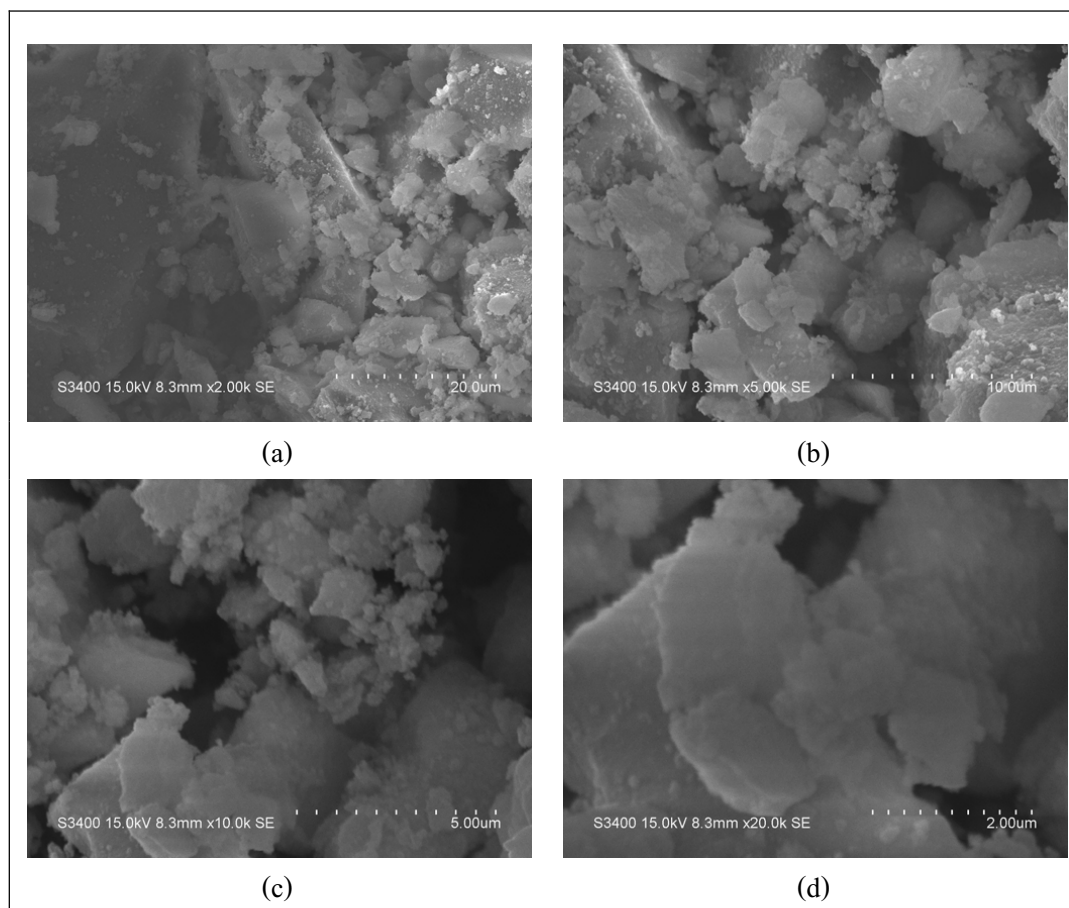
ภาพที่ 53 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)+\text{H}_2\text{SO}_4$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



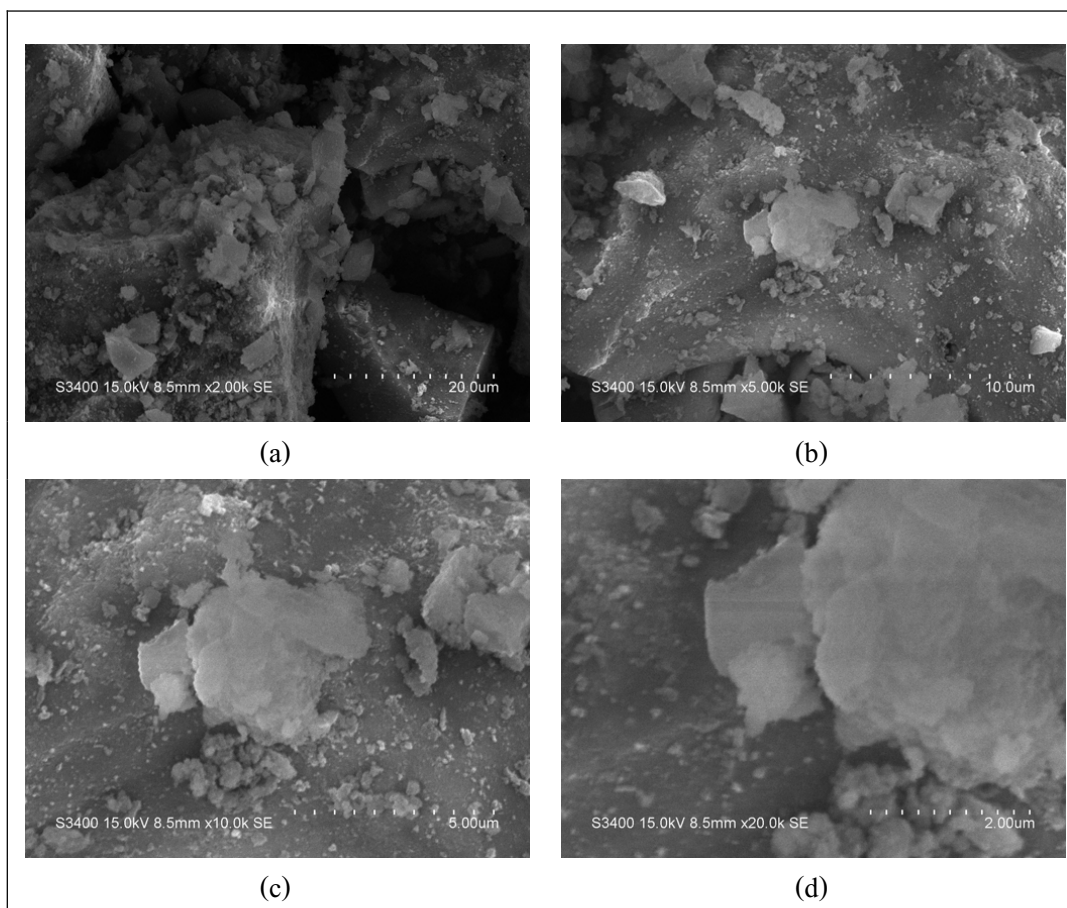
ภาพที่ 54 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า และ (c) 10,000 เท่า



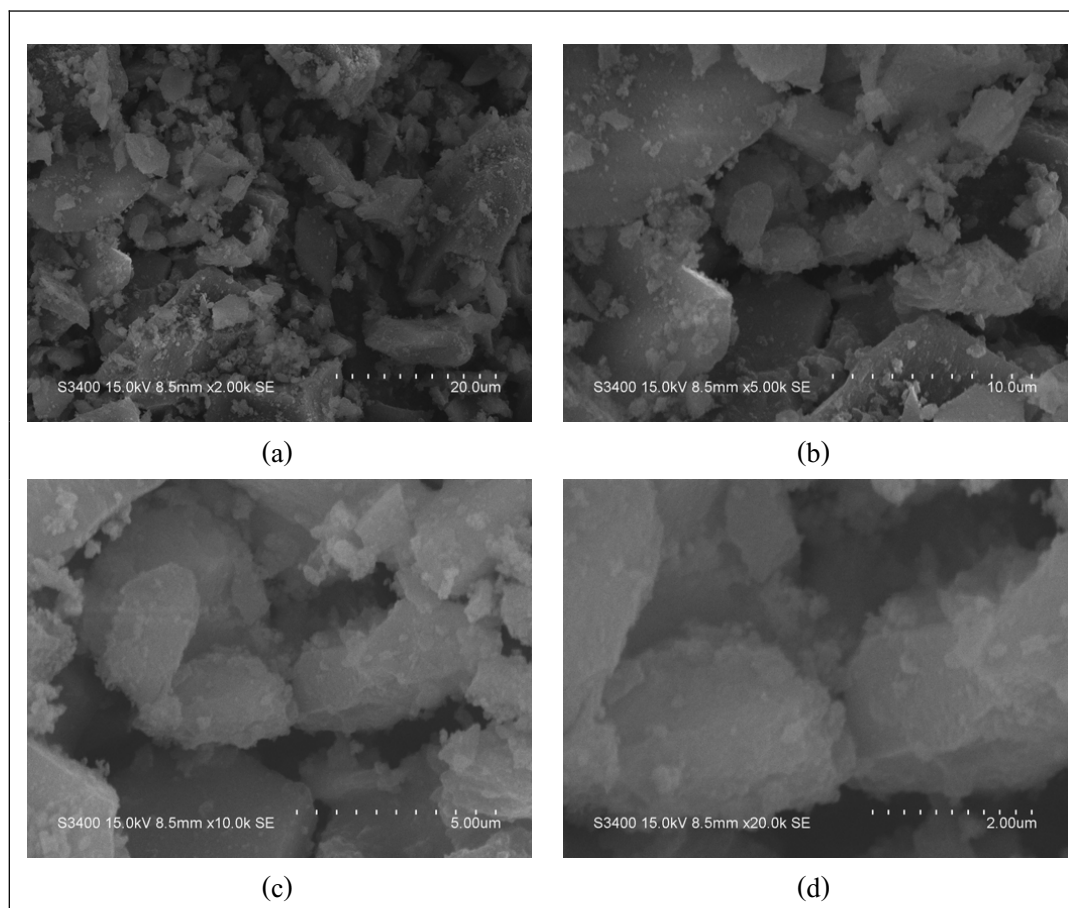
ภาพที่ 55 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{acac})_3) + \text{H}_2\text{SO}_4$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



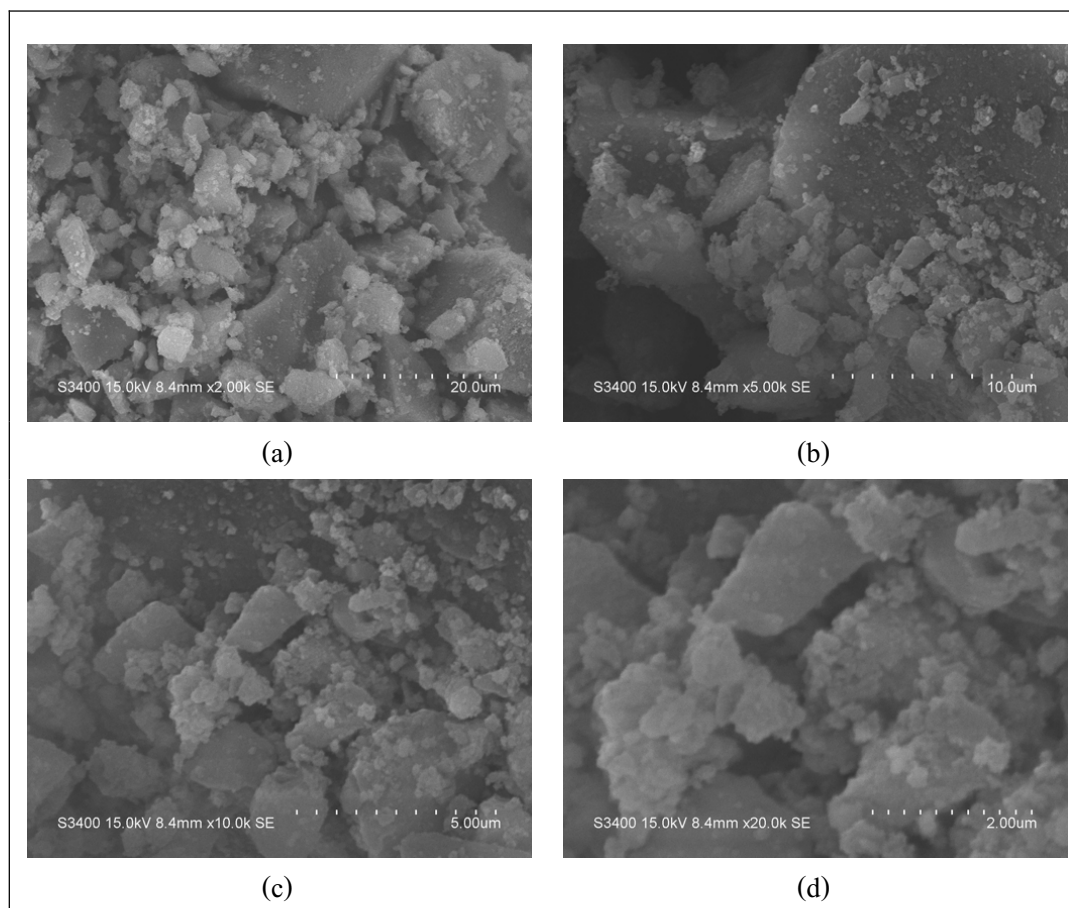
ภาพที่ 56 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)+\text{HNO}_3$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



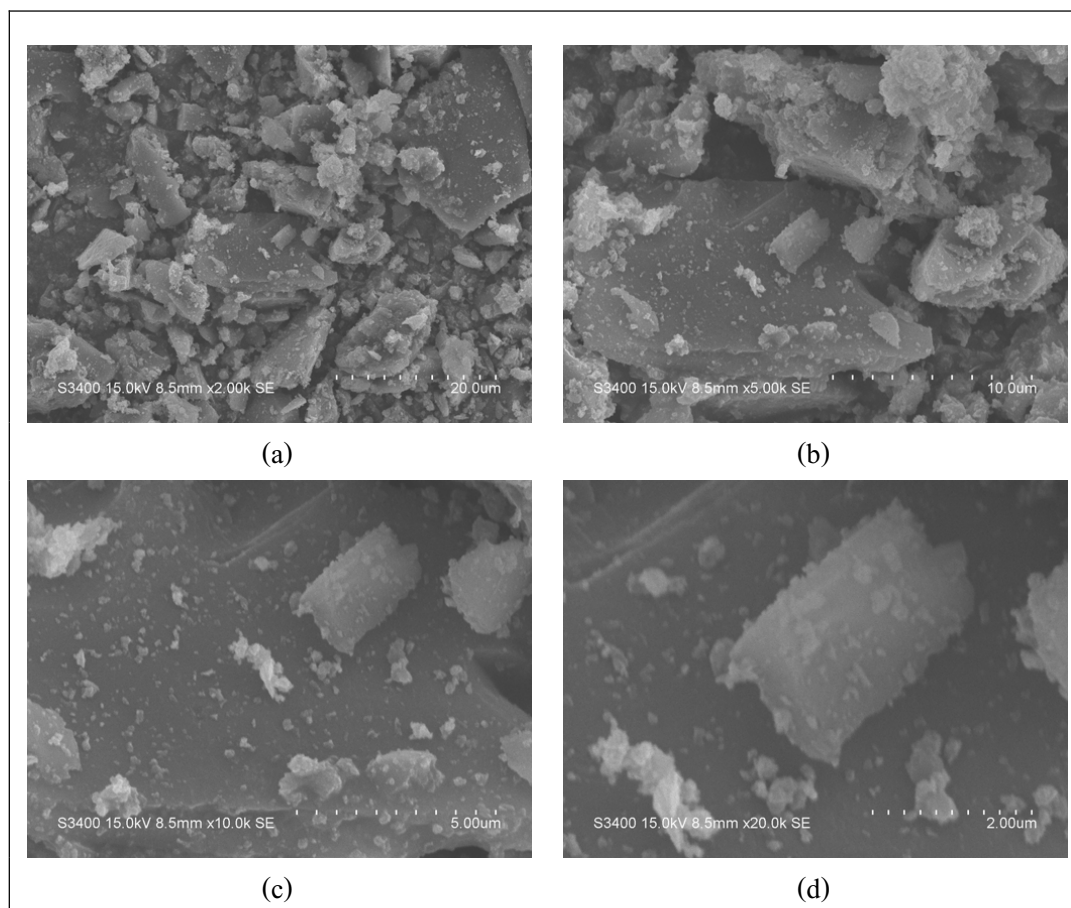
ภาพที่ 57 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)+\text{H}_2\text{SO}_4$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



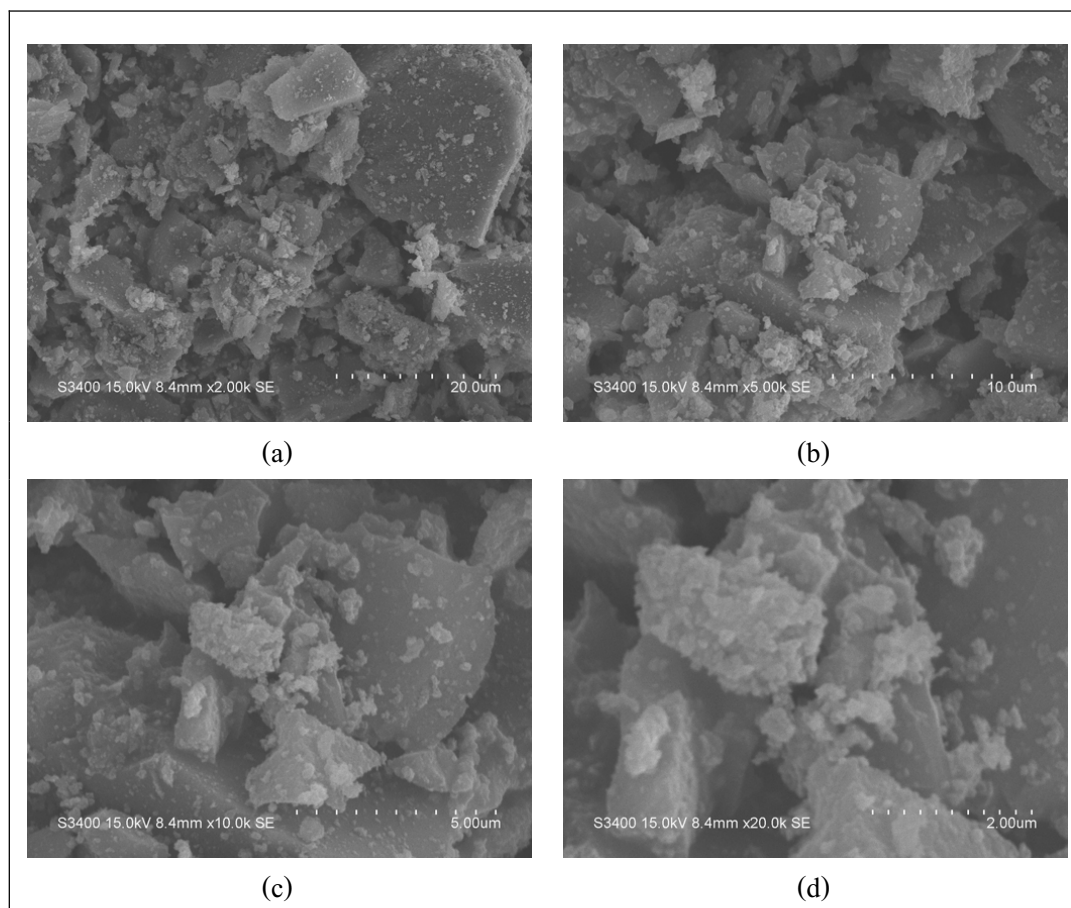
ภาพที่ 58 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{acac})_3) + \text{HNO}_3$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



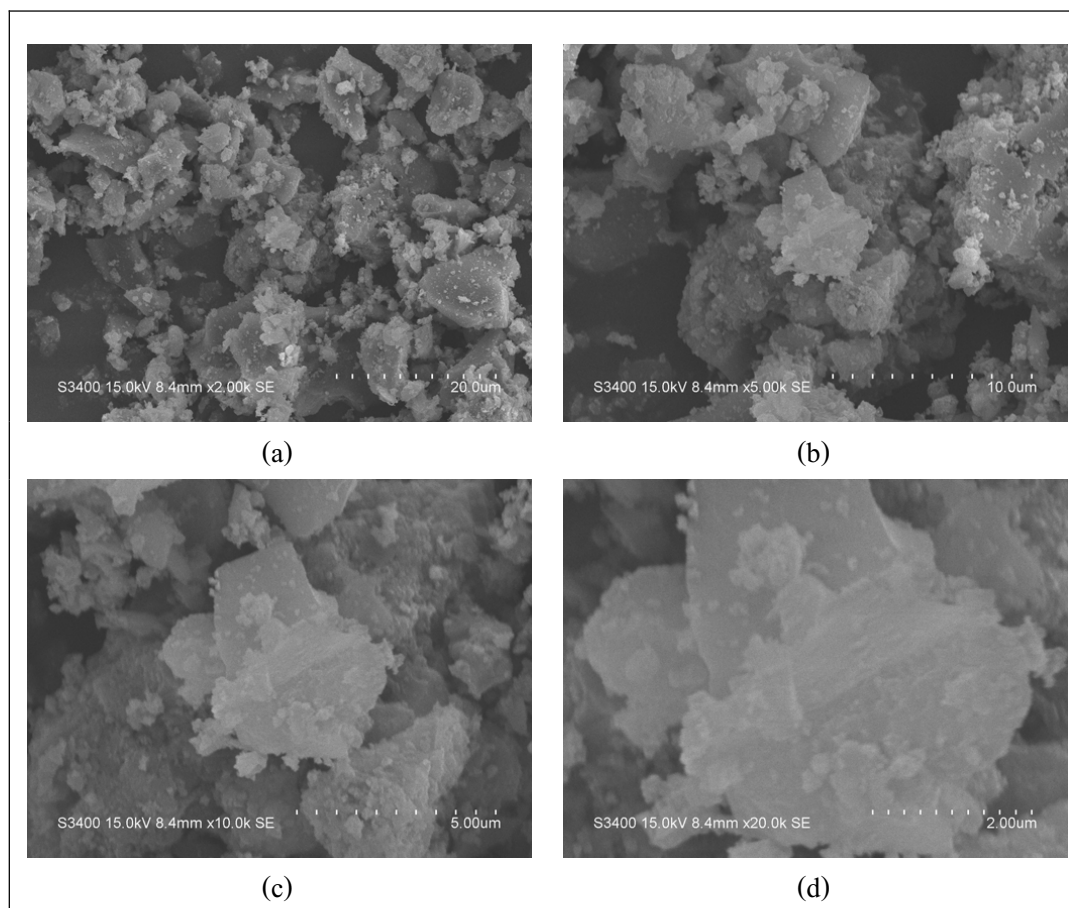
ภาพที่ 59 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+H₂SO₄ ภายหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



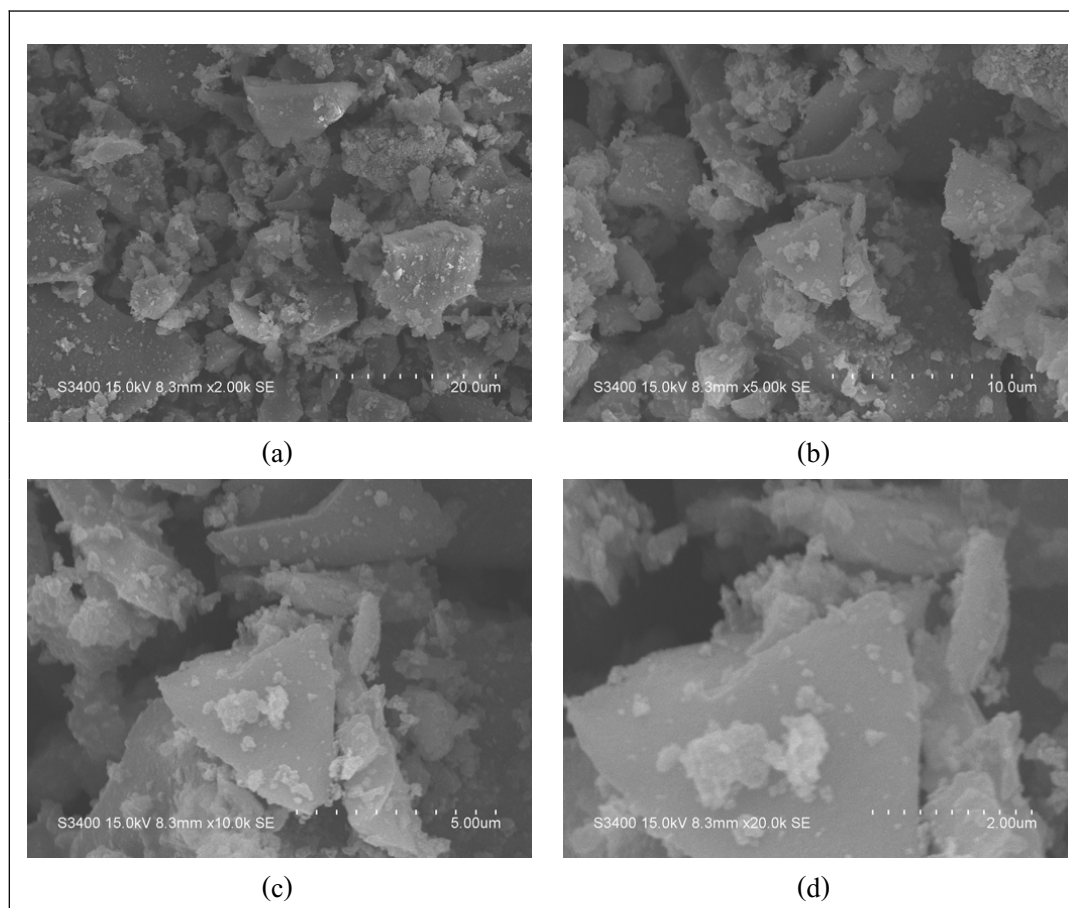
ภาพที่ 60 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)+\text{HNO}_3$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



ภาพที่ 61 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)+\text{H}_2\text{SO}_4$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า

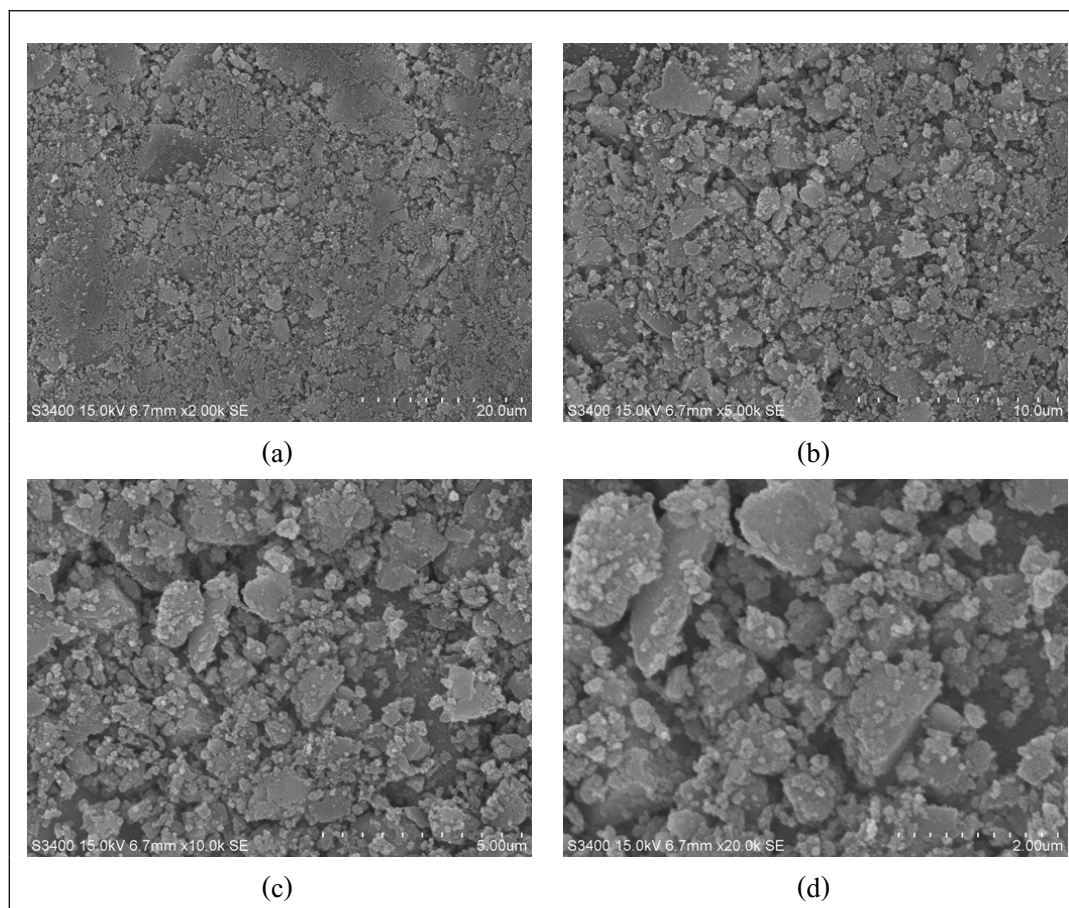


ภาพที่ 62 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า

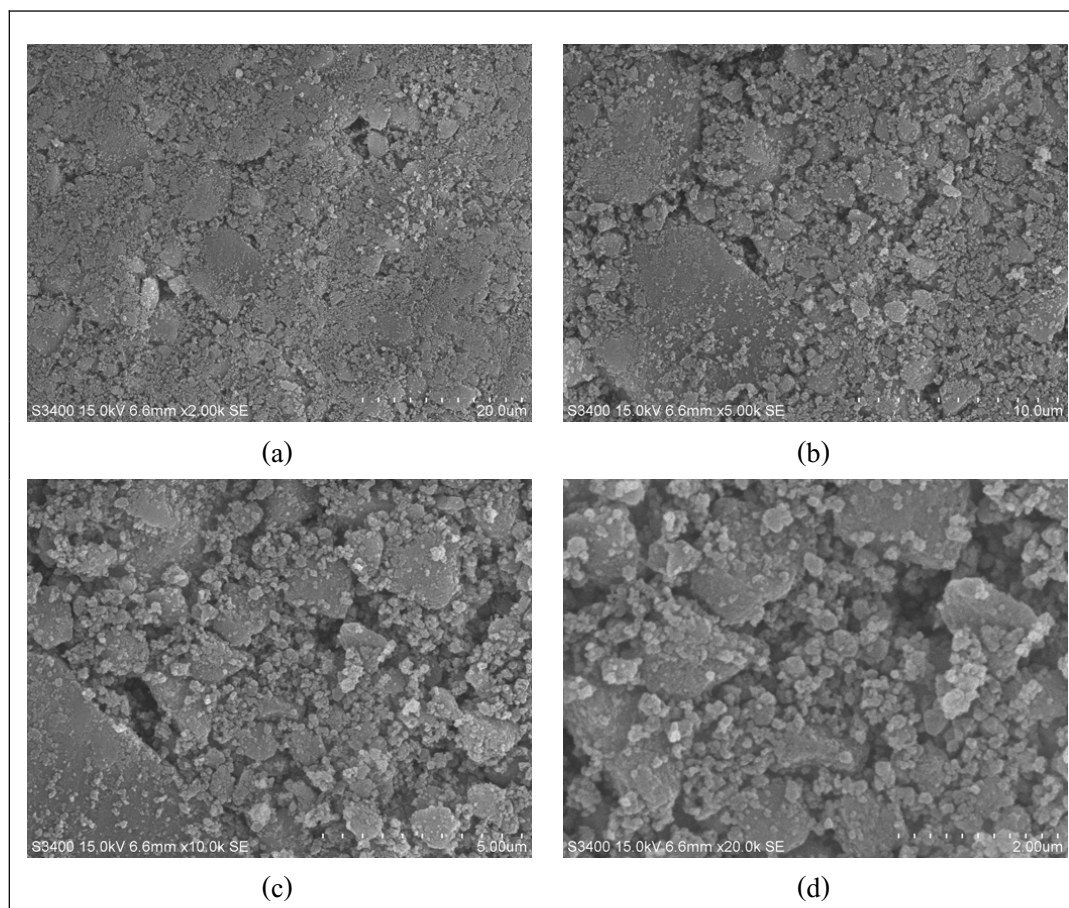


ภาพที่ 63 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO_2 ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation $(\text{Fe}(\text{acac})_3) + \text{H}_2\text{SO}_4$ ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า

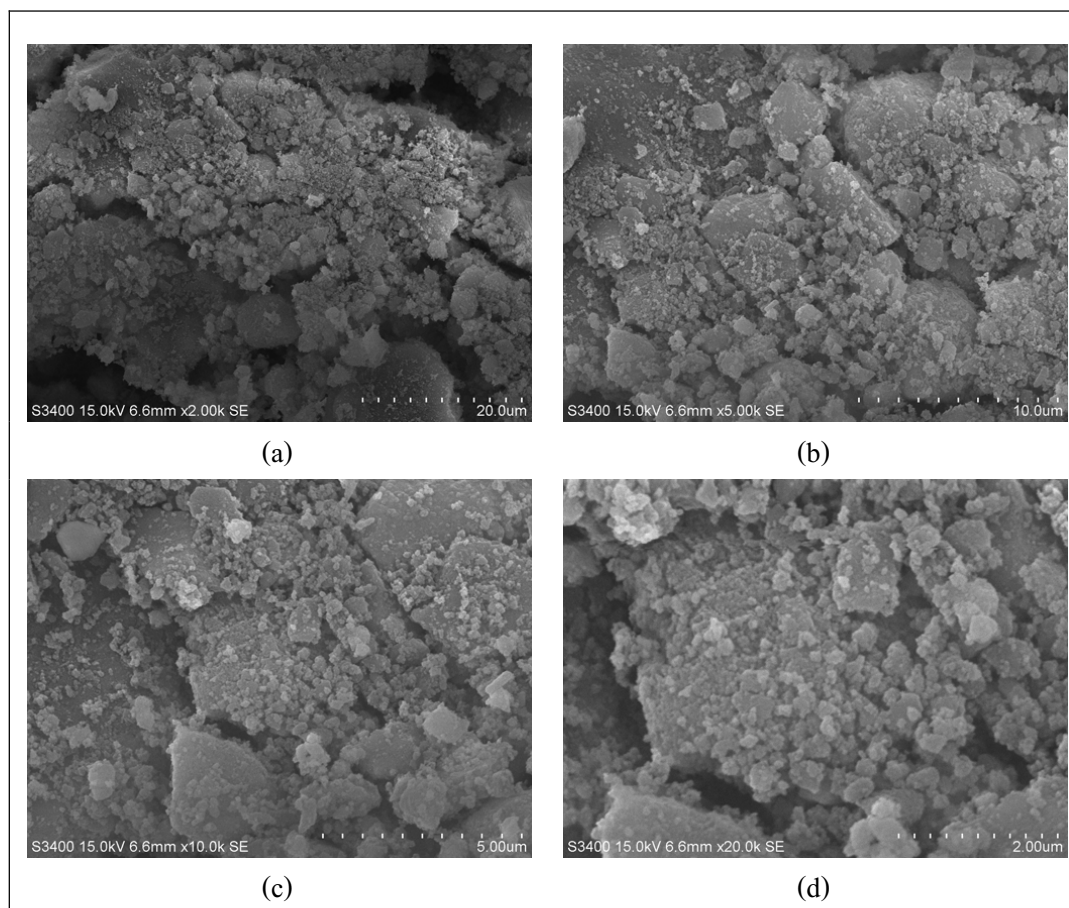
ก.5 ศึกษาผลของปริมาณโลหะเหล็กที่ใช้ในการเตรียม Fe/SiO₂ โดยวิธี Impregnation method



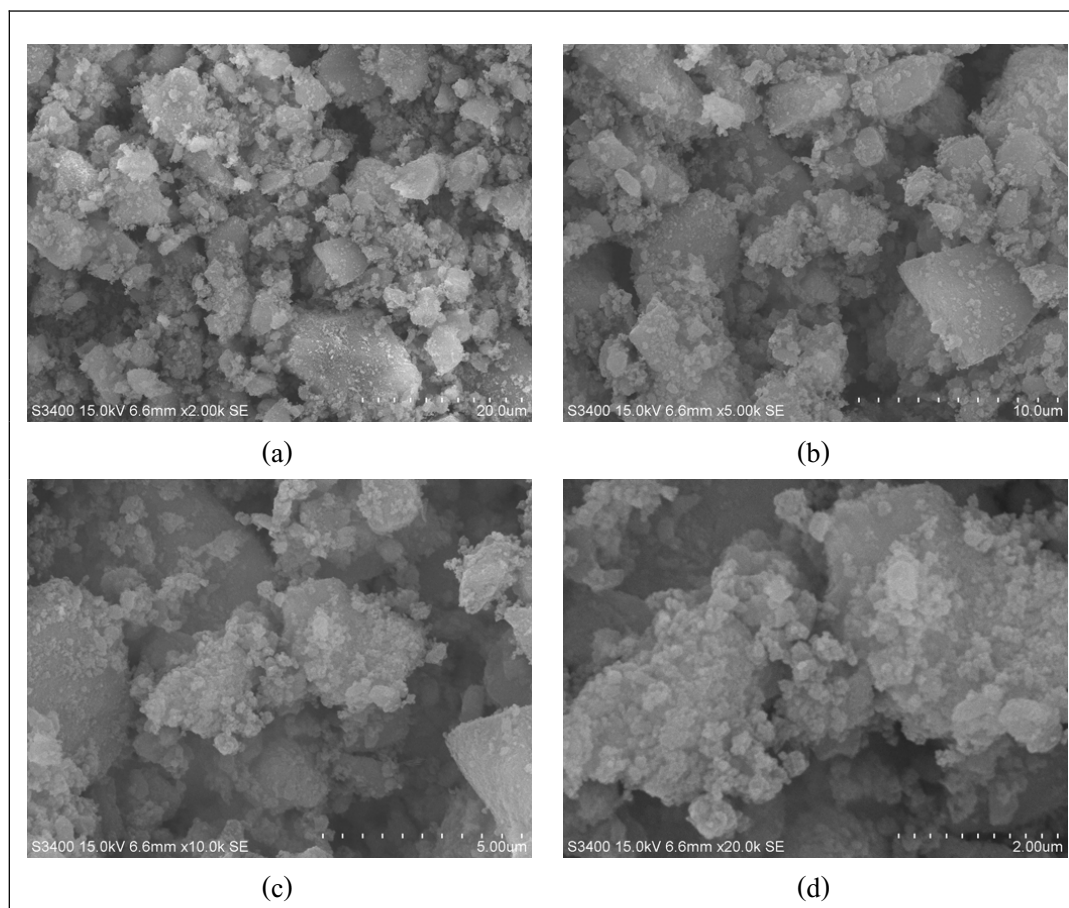
ภาพที่ 64 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



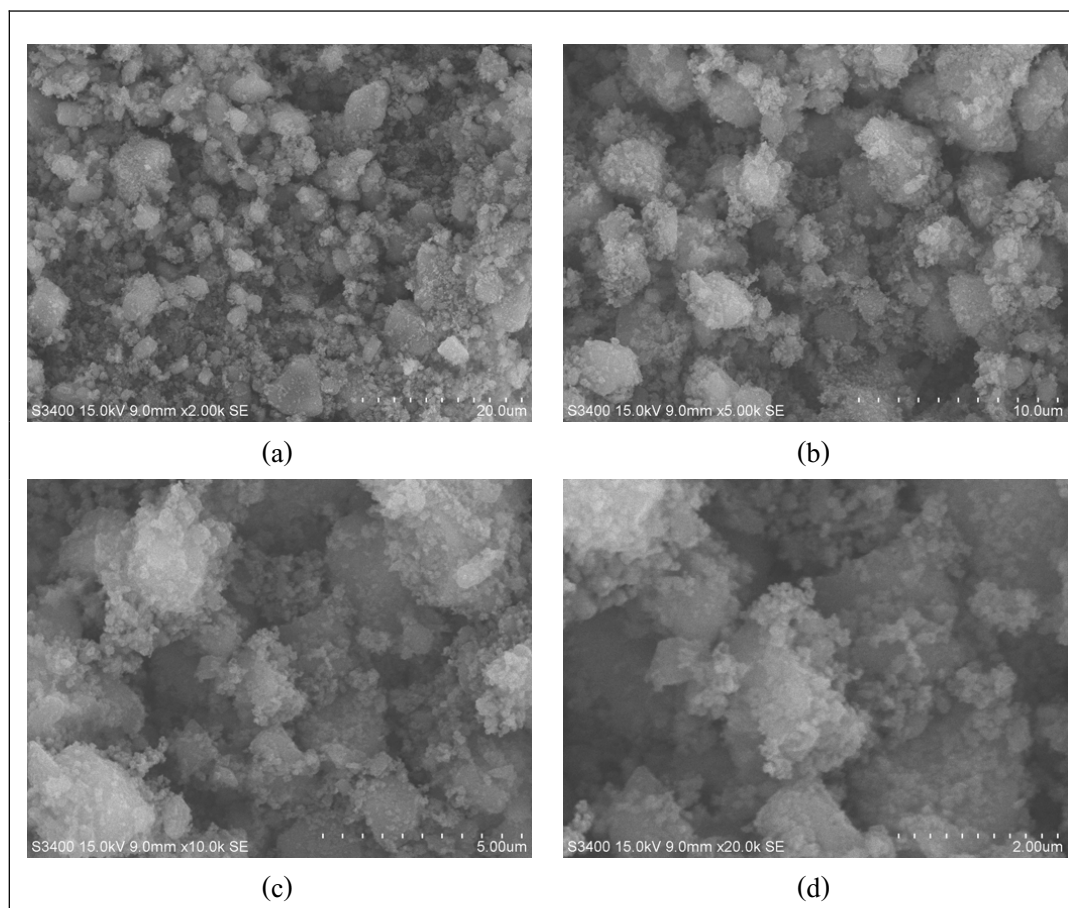
ภาพที่ 65 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



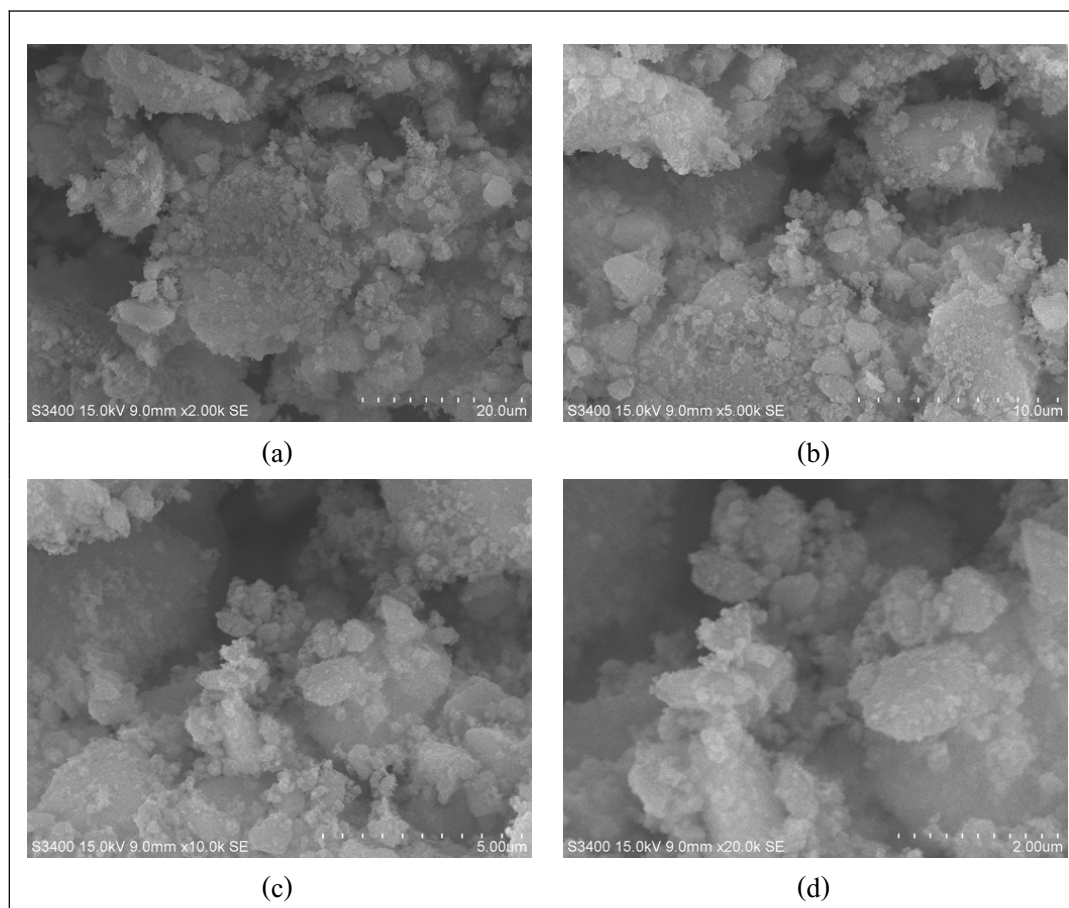
ภาพที่ 66 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 3% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



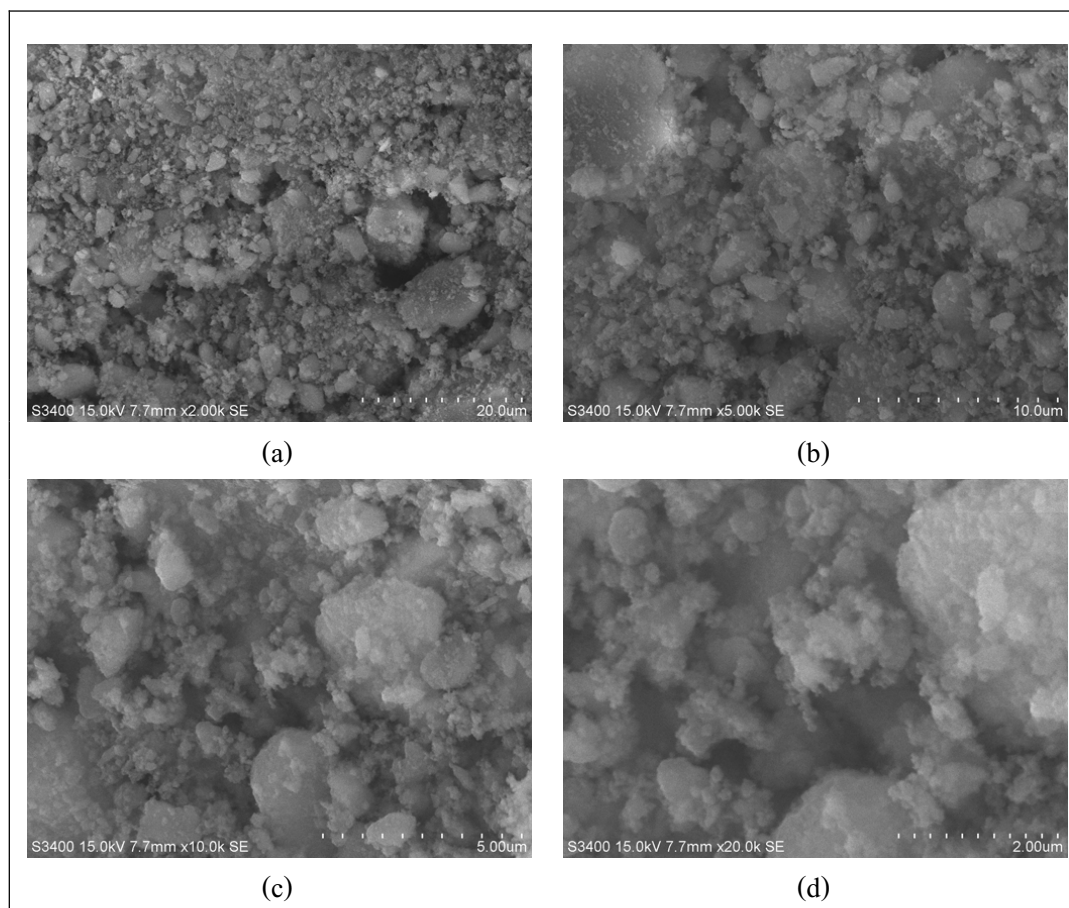
ภาพที่ 67 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 3% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



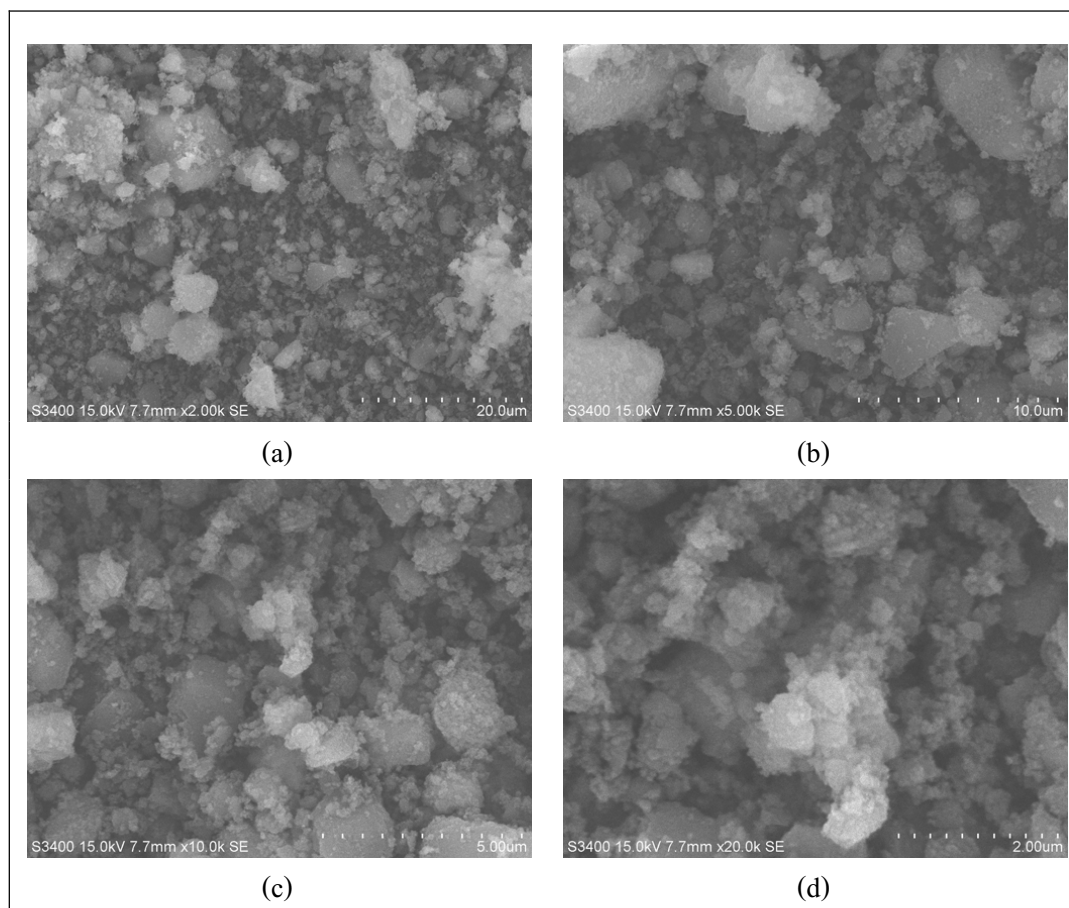
ภาพที่ 68 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



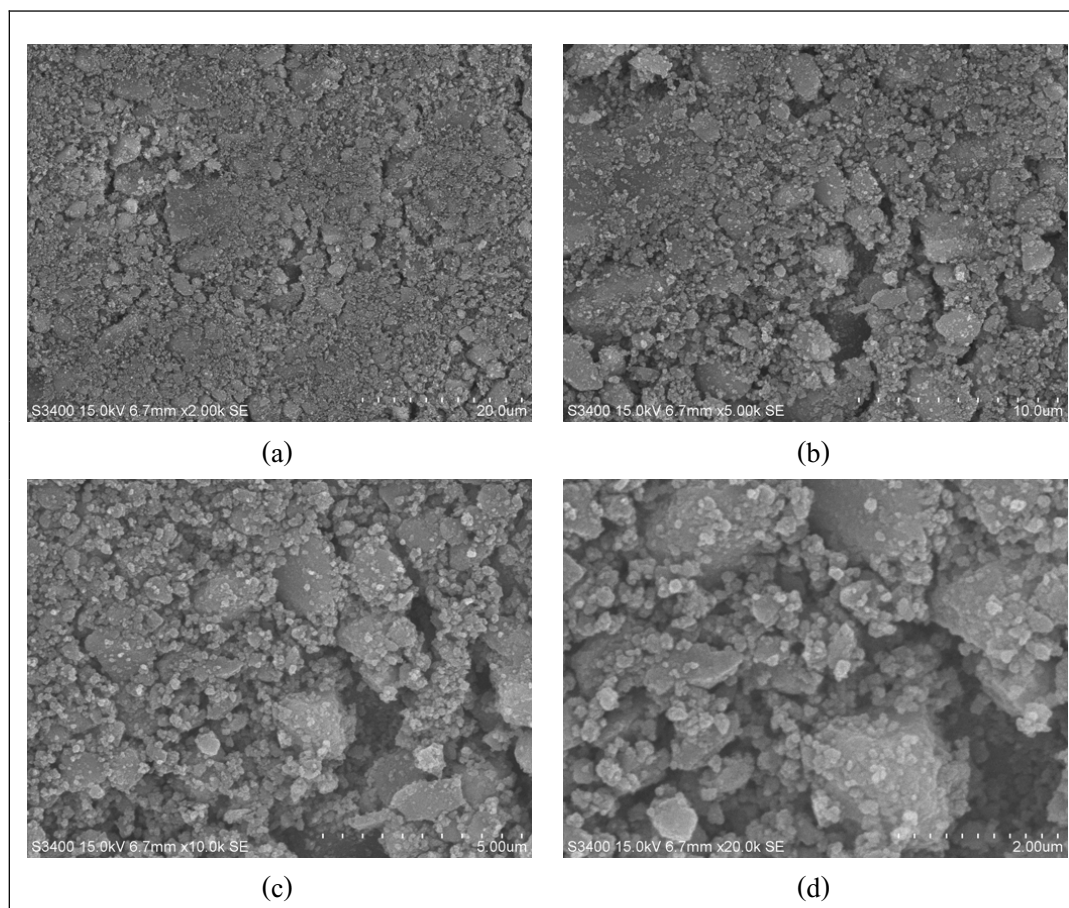
ภาพที่ 69 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



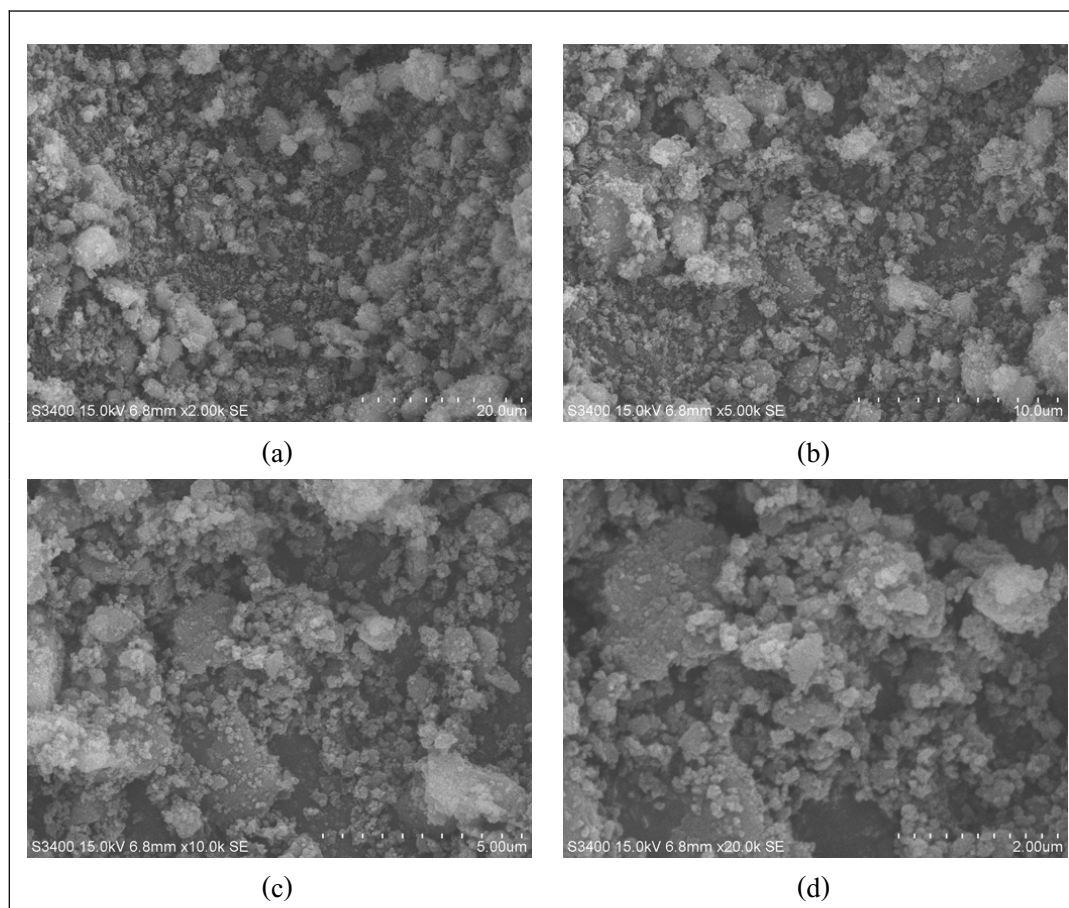
ภาพที่ 70 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



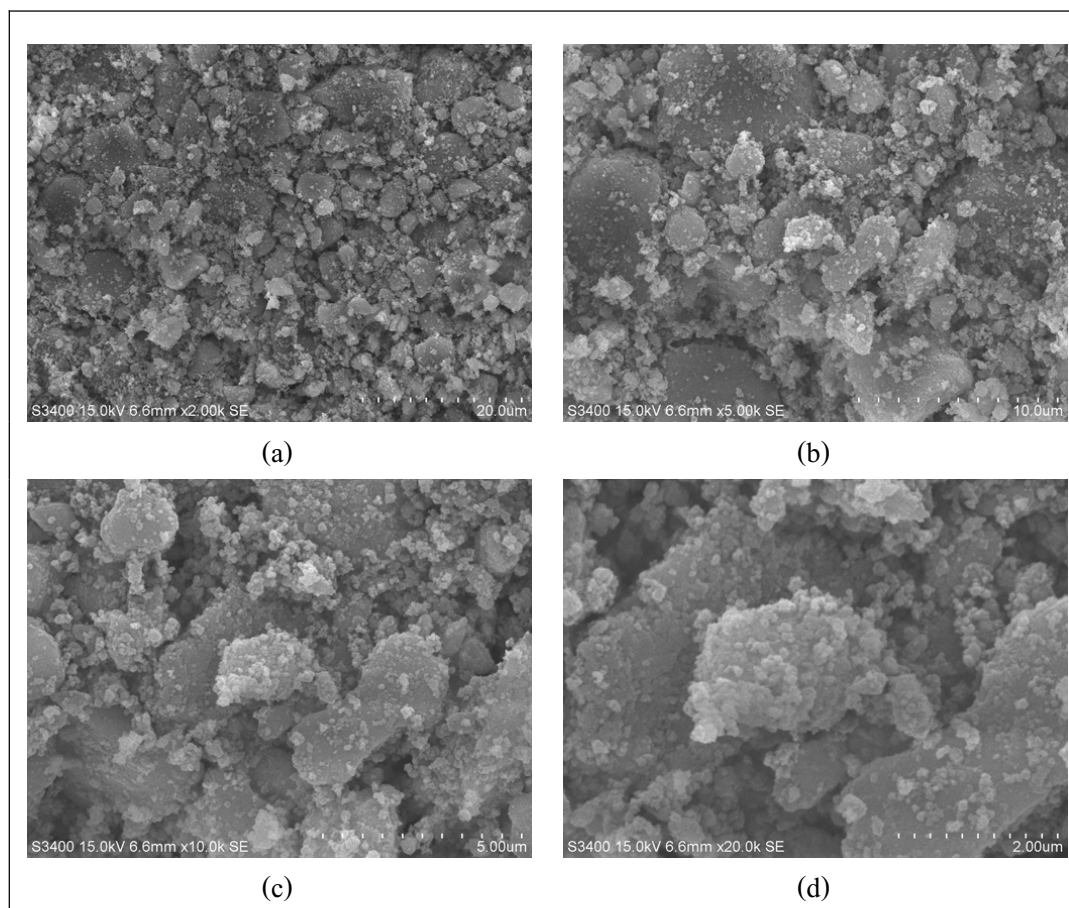
ภาพที่ 71 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 5% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



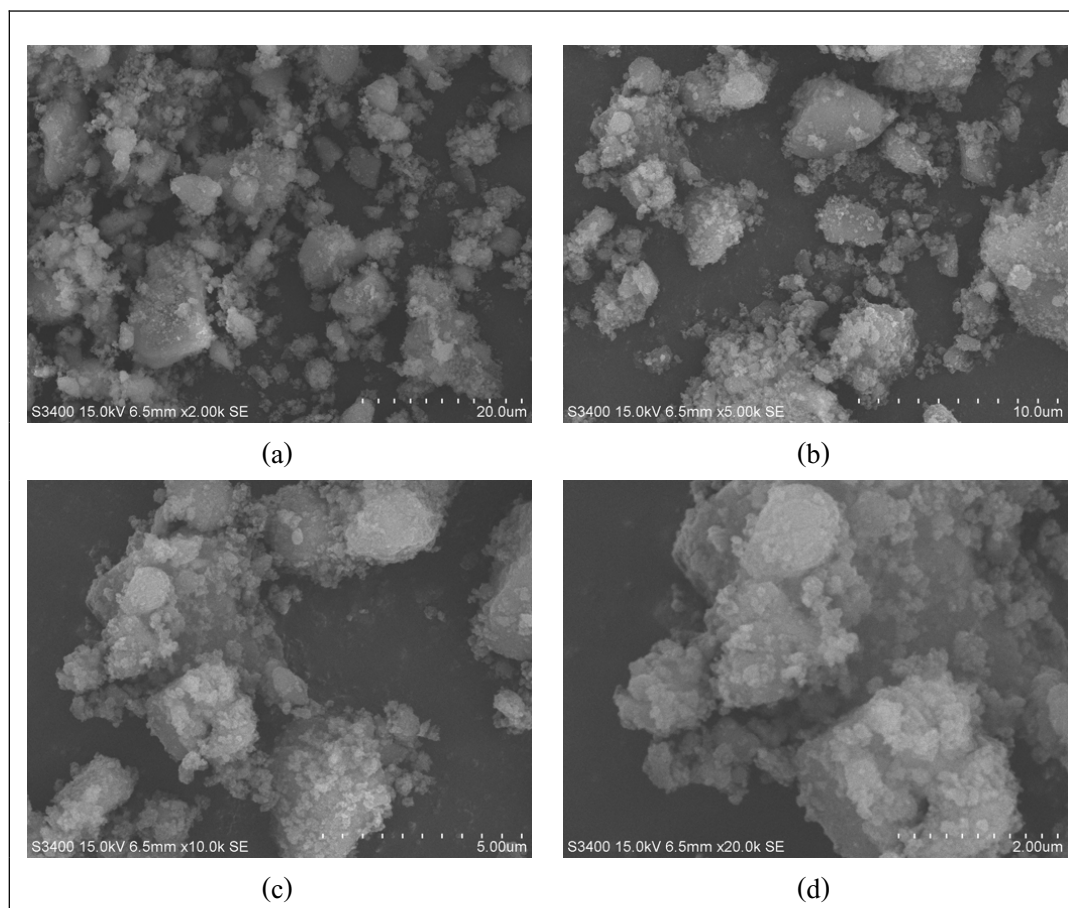
ภาพที่ 72 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



ภาพที่ 73 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(NO₃)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



ภาพที่ 74 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+HNO₃ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า



ภาพที่ 75 ภาพถ่าย SEM ของ Fe/SiO₂ ที่เตรียมจากกระบวนการ Impregnation (Fe(acac)₃)+H₂SO₄ เมื่อใช้ปริมาณโลหะเหล็ก 7% ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (a) 2,000 เท่า (b) 5,000 เท่า (c) 10,000 เท่า และ (d) 20,000 เท่า

ภาคผนวก ข

Abstrac of The 3rd International Symposium on Functional Materials, ISFM 2009
15th-18th 2009 JinJu,Korea
(Oral presentation)

**Fabrication and characterization of Fe/SiO₂ nanoparticles using silatrane precursor
for carbon nanotubes growth**

Watinee Klaharn^{1,2}, Manop Panapoy^{1,2}, Bussarin Ksapabutr^{1,2,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial
Technology,

Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakhon Pathom 73000, Thailand

²Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

E-mail address : kbussarin@yahoo.com (Corresponding author)

The control of hydrolysis and condensation is the key to synthesis of mesoporous and microporous materials, through sol-gel processing. However, tetraethoxysilane (TEOS) is extremely susceptible to hydrolysis by water. Thus, it is of interest to use silatrane, an organosilicate compound which is more stable toward hydrolysis and can be conveniently synthesized by the Oxide One Pot Synthesis (OOPS) process [1-2]. In this study, silatrane was synthesized from the reaction of SiO₂, triethanolamine and ethylene glycol via OOPS process using triethylenetetraamine as catalyst under nitrogen atmosphere. The obtained silatrane complex was further used as a Si source for synthesis of Fe/SiO₂ catalysts via sol-gel technique. Furthermore; multi-walled carbon nanotubes were produced on Fe/SiO₂ catalysts by a chemical vapor deposition process. Various process parameters such as the reaction time, the temperature and the amount of metal on the SiO₂ support were investigated. The effect of these parameters on both the morphology of the deposit and the carbon deposited yield was examined.

[1] P. Piboonchaisit, S. Wongkasemjit, R. Laine, J. Sci. Soc. Thailand 25 (1999) 113.

[2] W. Charoenpinijkarn, M. Suwankruhagn, B. Ksapabutr, S. Wongkasemjit, A.M. Jamieson, Eur. Polym. J. 37 (2001) 1441.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นางสาววาทีนี กล้าหาญ
ที่อยู่ติดต่อได้	152 หมู่ 2 ตำบลหนองกระทุ่ม อำเภอกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม 73140
โทรศัพท์	086-5330880
E-mail address	wa_petro@hotmail.com
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2546	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ปลาย โรงเรียนมัธยมฐานบินกำแพงแสน จังหวัดนครปฐม
พ.ศ. 2550	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
พ.ศ. 2551	ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประสบการณ์ฝึกงาน

พ.ศ. 2549	บริษัท ไทย คอมโพสิต จำกัด
-----------	---------------------------

ผลงานทางวิชาการ

- (1) Watinee Klaharn, Manop Panapoy and Bussarin Ksapabutr. "Fabrication and characterization of Fe/SiO₂ nanoparticles using silatrane precursor for carbon nanotubes growth." The 3rd International Symposium on Functional Materials, June 15-18, 2009, Jinju, Korea.
- (2) วาทีนี กล้าหาญ, มานพ ปานะโปย และบุศรินทร์ เมษะปะบุตร. "ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับซิลิกาโดยใช้สารตั้งต้นไซลาเทรนจากการสังเคราะห์ด้วยสารประกอบออกไซด์เพียงขั้นตอนเดียวสำหรับการปลูกท่อนาโนคาร์บอน." การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ครั้งที่ 8, 19 มีนาคม 2553, คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

- (3) Watinee Klaharn, Manop Panapoy and Bussarin Ksapabutr “Synthesis of carbon nanotubes on Fe/SiO₂ by chemical vapor deposition process.” The 1st National Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 16th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and polymers, April 22, 2010, Montien Hotel Bangkok, Thailand.