



การศึกษาการพัฒนารูพรุนในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมนอลิธ

จากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม

STUDY ON DEVELOPMENT OF NANOPORES IN CARBON
MONOLITH DERIVED FROM DRIED-LUFFA FIBER
(CYLINDRICA LUFFA)

นางสาวชนาพร	บัวพันธ์	รหัส 53364697
นายธีรพล	วงศ์ถา	รหัส 53364765
นางสาวสุนันทา	สุธาศรี	รหัส 53364901

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีการศึกษา 2556


ห้องสมุดคณะวิศวกรรมศาสตร์
วันที่รับ..... 23 / พ.ค. / 57
เลขทะเบียน..... 1654944X
เลขเรียกหนังสือ..... 45
มหาวิทยาลัยนเรศวร 8149 ก

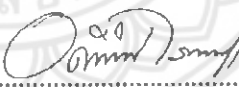



ใบรับรองปริญญาานิพนธ์


ชื่อหัวข้อโครงการ	การศึกษาการพัฒนาารุพุนในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิท จากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม		
ผู้ดำเนินโครงการ	นางสาวชนาพร บัวพันธ์	รหัส	53364697
	นายธีรพล วงศ์ถา	รหัส	53364765
	นางสาวสุนันทา สุธาศรี	รหัส	53364901
ที่ปรึกษาโครงการ	ดร.นพวรรณ ไม้ทอง		
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี		
ภาควิชา	วิศวกรรมอุตสาหการ		
ปีการศึกษา	2556		

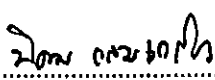
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร อนุมัติให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

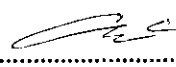

.....ที่ปรึกษาโครงการ
(ดร.นพวรรณ ไม้ทอง)


.....ที่ปรึกษาร่วมโครงการ
(ดร.อดิศักดิ์ ไสยสุข)


.....กรรมการ
(ดร.อิสราวุธ ประเสริฐสังข์)


.....กรรมการ
(ดร.ภมรรัตน์ จันทรรม)


.....กรรมการ
(ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)


.....กรรมการ
(อาจารย์อภามกรณ์ จันทรปรีกษ์)

ชื่อหัวข้อโครงการงาน	การศึกษาการพัฒนาารูพรุนในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิท จากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม		
ผู้ดำเนินโครงการงาน	นางสาวชนาพร บัวพันธ์	รหัส	53364697
	นายธีรพล วงศ์ถา	รหัส	53364765
	นางสาวสุนันทา สุธาศรี	รหัส	53364901
ที่ปรึกษาโครงการงาน	ดร.นพวรรณ	ไม้ทอง	
ที่ปรึกษาร่วม	ดร.อดิศักดิ์	ไสยสุข	
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี		
ภาควิชา	วิศวกรรมอุตสาหกรรม		
ปีการศึกษา	2556		

บทคัดย่อ

โครงการงานวิศวกรรมเคมีนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการพัฒนาารูพรุนในระดับนาโนเมตร บนคาร์บอนโมโนลิทจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม โดยใช้กระบวนการคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที และกระบวนการการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที จากกระบวนการคาร์บอนไนซ์ พบว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ใยบวบไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส และคาร์บอนโมโนลิทที่ใยบวบผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกมีปริมาตรไมโครพอร์เท่ากับ 0.17 และ 0.22 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 410 และ 537 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ แต่ไม่พบมีโซพอร์ ในขณะที่กระบวนการการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พบทั้งไมโครพอร์และมีโซพอร์ที่เชื่อมต่อกันในแมคโครพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท จากการทดลอง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาตรไมโครพอร์ มีโซพอร์ และพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น โดยคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส มีปริมาตรไมโครพอร์ เท่ากับ 0.29 0.41 และ 0.76 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม มีปริมาตรมีโซพอร์เท่ากับ 0.10 0.18 และ 1.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 701 1036 และ 1739 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ ดังนั้นคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นสามารถเตรียมได้จากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมและการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส สามารถสร้างมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิทได้ ในขณะที่การคาร์บอนไนซ์สร้างได้เพียงไมโครพอร์เท่านั้น

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือจากหลายๆ ฝ่าย โดยเฉพาะอาจารย์ ดร.นพวรรณ ไม้ทอง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานและอาจารย์ ดร.อดิศักดิ์ ไสยสุข อาจารย์ที่ปรึกษารวมโครงงาน ที่คอยให้คำแนะนำ คำปรึกษา วิธีการแก้ปัญหา รวมถึงข้อคิดเห็นต่างๆ ตลอดจนความดูแลเอาใจใส่ รวมถึงติดตามการดำเนินงานมาโดยตลอดระยะเวลาการปฏิบัติงาน และขอขอบคุณคณะอาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกๆ ท่าน ที่ได้มอบวิชาความรู้ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้

นอกจากนี้ต้องขอขอบพระคุณคุณครูช่างรัชชัย ชุลบุตรและคุณครูช่างรณกฤษ แสงผ่อง ที่ได้ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆ ในอาคารปฏิบัติการวิศวกรรมอุตสาหกรรม

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ผู้ให้กำเนิดให้การดูแล อบรมสั่งสอน และให้กำลังใจด้วยดีเสมอมาตลอดการดำเนินโครงงานจนสำเร็จการศึกษาและสุดท้ายนี้ขอขอบคุณเพื่อนที่คอยช่วยเหลือให้โครงงานสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยดี

ผู้ดำเนินโครงงาน

นางสาวชนาพร

นายธีรพล

นางสาวสุนันทา

บัวพันธ์

วงศ์ถา

สุธาศรี

พฤศจิกายน 2556

สารบัญ

	หน้า
ใบรับรองปริญญาโท.....	ก
บทคัดย่อ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญสัญลักษณ์และอักษรย่อ.....	ซ
<hr/>	
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินโครงการ.....	2
1.4 สถานที่ในการดำเนินโครงการ.....	3
1.5 ระยะเวลาในการดำเนินโครงการ.....	3
1.6 ขั้นตอนและแผนการดำเนินโครงการ.....	3
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎีเบื้องต้น.....	4
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1.1 กระบวนการคาร์บอน.....	4
2.1.2 กระบวนการแอกติเวต.....	6
2.1.3 บวบหอมหรือบวบกลม.....	9
2.1.4 ลิกโนเซลลูโลส.....	10
2.1.5 วัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น.....	12
2.1.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	13
2.1.7 ไอโซเทอมการดูดซับ.....	14
2.2 การสำรวจเอกสารงานวิจัย.....	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีดำเนินโครงการ.....	20
3.1 วัสดุตั้งต้น สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.1.1 วัสดุตั้งต้น.....	20
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.2 วิธีดำเนินการทดลอง.....	21
3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุตั้งต้น.....	21
3.2.2 ขั้นตอนการทำให้เกิดรูพรุนแบบลำดับชั้นบนคาร์บอนโมโนลิท.....	23
3.3 วิธีการตรวจวัดคุณลักษณะ.....	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	26
4.1 การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมด้วยการ คาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	26
4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางด้านเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	31
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	33
5.1 สรุปผลการดำเนินโครงการ.....	33
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	33
เอกสารอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก ก.....	37
ภาคผนวก ข.....	40
ภาคผนวก ค.....	43
ภาคผนวก ง.....	47

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ขั้นตอนและแผนการดำเนินโครงการ.....	3
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	19
4.1 สมบัติของคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นโดยการเตรียมจากการคาร์บอนไนซ์ และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	26



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แผนผังการคาร์บอนไอซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อน.....	2
2.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไอซ์.....	4
2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระบวนการเคมีคัลแอคติเวชันด้วย $ZnCl_2$	6
2.3 ปฏิกริยาระหว่างถ่านชาร์กับแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์.....	7
2.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการแอคติเวตด้วยไอน้ำ.....	8
2.5 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระบวนการฟิสิกัลแอคติเวชันโดยกำจัดฟีนอลและน้ำ.....	8
2.6 ลักษณะของบวบหอมหรือบวบกลม.....	9
2.7 การจัดเรียงของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในผนังเซลล์พืช.....	10
2.8 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส.....	11
2.9 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส.....	11
2.10 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน.....	12
2.11 ลักษณะของรูพรุนแบบลำดับชั้น.....	12
2.12 ไอโซเทอมของการดูดซับ.....	14
3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	20
3.2 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุตั้งต้นและลักษณะของใยบวบที่ผ่านการขึ้นรูปแบบโมโนลิท.....	21
3.3 ขั้นตอนการทำให้เกิดรูพรุนลำดับชั้นบนคาร์บอนโมโนลิท.....	23
4.1 ไอโซเทอมของการดูดซับ-คายการดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน บนคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม.....	27
4.2 การเปรียบเทียบปริมาตรไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท.....	28
4.3 การกระจายตัวของมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท.....	28
4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะที่คำนวณด้วยวิธีของ BET ของคาร์บอนโมโนลิท.....	29
4.5 รูป SEM และ TEM ของแท่งคาร์บอนโมโนลิท AC-S-800.....	30
4.6 สเปกตรัม FT-IR ของ C-800 C-S-800 และ AC-S-800.....	31

สารบัญสัญลักษณ์และอักษรย่อ

AC-S-800	=	คาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากกระบวนการการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยโอบวบผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก
AC-S-900	=	คาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากกระบวนการการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยโอบวบผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก
AC-S-1000	=	คาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากกระบวนการการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยโอบวบผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก
BJH	=	วิธีการของ Barrett-Joyner-Halenda
C-800	=	คาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไนซ์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยโอบวบไม่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก
C-S-800	=	คาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไนซ์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยโอบวบผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริก
CO ₂	=	แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
DR	=	วิธีการของ Dubinin-Radushkevich
dp _{meso}	=	ความกว้างของมีโซพอร์ที่คำนวณโดยวิธี BJH (นาโนเมตร)
dp _{micro}	=	ความกว้างของไมโครพอร์ที่คำนวณโดยวิธี HK (นาโนเมตร)
FT-IR	=	เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์
HK	=	วิธีการของ Horvath-Kawazoe
N ₂	=	แก๊สไนโตรเจน
ND	=	ไม่สามารถคำนวณได้
M	=	โมลาริตี (โมลต่อลิตร)
P/P ₀	=	ความดันสัมพัทธ์ของแก๊สไนโตรเจน (-)
S _{BET}	=	พื้นที่ผิวจำเพาะ ที่คำนวณด้วยวิธี BET (ตารางเมตรต่อกรัม)
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
STP	=	อุณหภูมิ และความดันมาตรฐาน; 0 องศาเซลเซียส และ 1 ความดันบรรยากาศ
TEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

สารบัญสัญลักษณ์และอักษรย่อ (ต่อ)

- V = ปริมาตรการดูดซับที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐานของแก๊สไนโตรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
-
- V_{meso} = ปริมาตรมิโซพอร์ที่คำนวณโดยวิธีของ BJH (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)
- V_{micro} = ปริมาตรไมโครพอร์ที่คำนวณโดยวิธีของ DR (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ

คาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical Porous Carbon Monolith) เป็นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสามมิติไม่จำกัดรูปร่าง ที่ประกอบไปด้วยรูพรุน 3 ช่วงขนาด คือ ไมโครพอร์ (Micropore) มีโซพอร์ (Mesopore) และแมโครพอร์ (Macropore) ที่เชื่อมถึงกัน โดยที่ไมโครพอร์มีขนาดรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร มีโซพอร์มีขนาดรูพรุน 2 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร และแมโครพอร์มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร [1] จากขนาดของรูพรุนทั้ง 3 ชนิดนี้ทำให้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ตัวดูดซับสมรรถภาพสูง ตัวคัดขนาดระดับโมเลกุล ตัวเก็บประจุ [2, 3] ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไบโอรีแอกเตอร์ [4, 5] และอื่นๆ โดยไมโครพอร์มีความสามารถในการดูดซับแก๊สและสารระเหย มีโซพอร์มีความสามารถในการดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ และแมโครพอร์ช่วยส่งเสริมให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่ายขึ้น

วัสดุตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น โดยมากใช้วัสดุจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil Fuel) และวัสดุชีวมวล (Biomass) ในอดีตนิยมสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นจากเชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งเชื้อเพลิงฟอสซิลมีข้อจำกัด เช่น มีราคาแพง มีปริมาณจำกัด และก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันจึงมีการหันมาใช้วัสดุทางธรรมชาติหรือวัสดุชีวมวลในการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นกันมากขึ้น วัสดุชีวมวลที่ได้รับความสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุตั้งต้น เช่น ชี้อ้อยไม่ยางพารา [2] แกลบ ขานอ้อย [6] เปลือกเมล็ดทานตะวัน [6] กะลามะพร้าว ไยบวบ เป็นต้น ซึ่งวัสดุชีวมวลสามารถหาได้ง่าย ราคาถูก และช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมจากการเหลือทิ้งของวัสดุทางการเกษตร ไยบวบแห้งเป็นหนึ่งในวัสดุชีวมวลที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากโครงสร้างพื้นฐานของไยบวบแห้งมีความเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นในตัว จึงมีความเป็นไปได้ที่จะเลือกเอาเส้นไยบวบแห้งมาศึกษาเพื่อผลิตเป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น ดังนั้นจึงได้มีการนำไยบวบแห้งมาเป็นวัสดุตั้งต้นของการศึกษานี้

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาถึงการพัฒนารูพรุนในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิทจากเส้นไยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม (*Luffa Cylindrica*) ที่ผ่านการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) [6, 7] ความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ ด้วยกระบวนการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) [6, 7, 9] และกระบวนการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide Thermal Activation) [8] โดยให้ความสนใจถึงอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ส่งผลต่อรูพรุนในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิท

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาการพัฒนาอุปกรณ์ในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิธ จากเส้นใยบัวแห้งสายพันธุ์ บวบกลม (*Luffa cylindrica*) โดยศึกษาถึงปัจจัย ดังนี้

1.2.1 อิทธิพลของการคาร์บอนไอส์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ส่งผลต่ออุปกรณ์ในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิธ

1.2.2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ส่งผลต่ออุปกรณ์ในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิธ

1.3 ขอบเขตในการดำเนินโครงการ

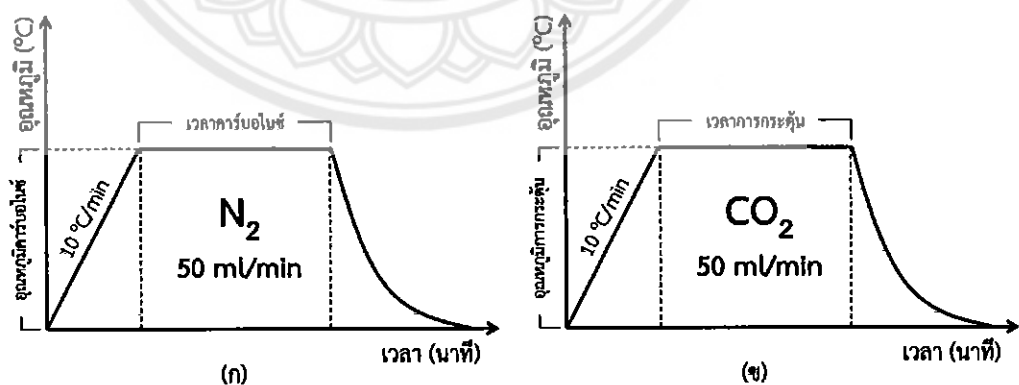
เป็นการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยกำหนดตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาและควบคุม ดังนี้

1.3.1 ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา

1.3.1.1 ศึกษาถึงอิทธิพลของการคาร์บอนไอส์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

1.3.1.2 ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส

1.3.2 ตัวแปรควบคุม



รูปที่ 1.1 ก) แผนผังการคาร์บอนไอส์ ข) แผนผังการกระตุ้นเชิงความร้อน

1.3.2.1 อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน (N₂) ที่ใช้ในการคาร์บอนไอส์และอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 50 มิลลิเมตรต่อ นาที

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎีเบื้องต้น

การศึกษาการพัฒนาคุณภาพในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิท จากเส้นใยบวบแห้งสาย-
พันธุ์บวบกลมมีทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 กระบวนการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization)

กระบวนการคาร์บอนไนซ์เป็นการไพโรไลซิสซึ่งเกิดขึ้นในที่อัดอากาศ เพื่อเพิ่มสัดส่วนคาร์บอนของสารอินทรีย์ ขณะเดียวกันก็ได้ผลิตภัณฑ์อื่นที่เป็นของเหลวและแก๊สออกมาด้วย โดยโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกหลักที่เหลือของชีวมวลที่เป็นวัตถุดิบกลายเป็นโครงสร้างของถ่านชาร์ (Char) ส่วนกลุ่มโครงสร้างโมเลกุลหรือหมู่ที่มีขนาดเล็กกว่าจะกลั่นสลายตัวออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ น้ำ แอมโมเนีย ทาร์ (Tar) และแก๊สต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.1 เมื่อใช้ความร้อนไล่ความชื้นและสารระเหยต่างๆ ออกจากวัตถุดิบทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งสีดำเรียกว่าถ่านชาร์ ส่วนที่หลุดออกมา คือ แก๊สและทาร์ กระบวนการคาร์บอนไนซ์จึงเป็นการเพิ่มร้อยละของคาร์บอนให้สูงขึ้น



รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในการคาร์บอนไนซ์

ที่มา: ธารพงษ์ วิทิตสานต์ (2554)

ขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์จัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญมากในการผลิตคาร์บอนที่มีคุณภาพ เนื่องจากในการคาร์บอนไนซ์เป็นขั้นตอนแรกของการสร้างรูพรุนในขั้นตอนการแอคติเวต โดยในระหว่างการคาร์บอนไนซ์ ธาตุและองค์ประกอบต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึงสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำจะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและทาร์ จากนั้นก็ได้ถ่านชาร์ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึกโดยมีสารอินทรีย์ที่เป็นทาร์ไปอุดช่องว่างเหล่านั้น ซึ่งในส่วนประกอบของถ่านชาร์ที่ได้จะมีอัตราส่วนของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนและคาร์บอนต่อออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นจากวัตถุดิบในตอนแรกด้วย

ขั้นตอนของการคาร์บอนไนซ์ที่เกิดขึ้นมีขั้นตอนดังนี้ ขั้นตอนแรก คือ ขั้นตอนการสูญเสียน้ำออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในช่วงอุณหภูมิ 27 ถึง 197 องศาเซลเซียส ตามด้วยขั้นตอนเข้าสู่การไพโรไลซิส (Pyrolysis) ซึ่งจะเกิดเป็นแก๊สและทาร์ในโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิ 197 ถึง 497 องศาเซลเซียส และขั้นตอนที่มีการเกาะตัวกันของโครงสร้างถ่านชาร์ โดยในช่วงนี้ น้ำหนักของวัตถุดิบจะลดลงไปมากในช่วงอุณหภูมิ 497 ถึง 847 องศาเซลเซียส

การคาร์บอนไนซ์เพื่อให้ได้คาร์บอนที่มีสมบัติตามที่ต้องการทำได้โดยการปรับสภาวะให้เหมาะสม โดยมีตัวแปรที่สำคัญดังนี้

2.1.1.1 อุณหภูมิและเวลา

อุณหภูมิมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์มากที่สุดและเป็นปัจจัยสำคัญที่สุดของการคาร์บอนไนซ์ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นน้ำหนักถ่านชาร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จะลดลง ส่วนทาร์และแก๊สที่ได้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น สมบัติของทาร์มีกลุ่มสารประกอบที่มีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น

2.1.1.2 อัตราการให้ความร้อน

อัตราการให้ความร้อนจะมีผลต่อสมบัติของถ่านชาร์และมีผลต่อปริมาณของทาร์และสารระเหย การเพิ่มอัตราความร้อนอย่างรวดเร็วมีผลทำให้ปริมาณสารระเหยถูกปลดปล่อยอย่างรวดเร็วทำให้คาร์บอนที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าคาร์บอนที่ได้จากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำกว่า เนื่องจากถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ด้วยอัตราเพิ่มอุณหภูมಿಯังรวดเร็ว คาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า ทำให้เกิดช่องว่างเป็นรูพรุนขนาดใหญ่กว่าเมื่อถ่านชาร์นี้ถูกกระตุ้นสารกระตุ้นสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่าย

2.1.1.3 ตัวกลางของปฏิกิริยาการคาร์บอนไนซ์

ตัวกลางที่เป็นแก๊สมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาการคาร์บอนไนซ์ เนื่องจากแก๊สและไอที่เกิดระหว่างการคาร์บอนไนซ์จะถูกพาออกไปอย่างรวดเร็ว โดยปกติแก๊สที่ใช้เป็นตัวกลาง เช่น ไนโตรเจน (เป็นแก๊สเฉื่อยต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ของคาร์บอน) และแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ ถ้าใช้ตัวกลางเป็นแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ ปริมาณคาร์บอนที่ได้จะน้อยกว่าตัวกลางที่ใช้ไนโตรเจน แต่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับตัวกระตุ้นสูงกว่า

2.1.1.4 ธรรมชาติของวัตถุดิบ

วัตถุดิบแต่ละชนิดมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการคาร์บอนไนซ์โดยวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ต่างกันอาจใช้วิธีการกระตุ้นที่ต่างกัน ทั้งนี้เพื่อให้ได้วัสดุคาร์บอนรูพรุนที่มีคุณภาพดีที่สุดและเหมาะกับการนำไปใช้

จุดมุ่งหมายหลักของกระบวนการคาร์บอนไนซ์ก็เพื่อที่จะผลิตให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนและการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมให้เป็นระเบียบมากกว่าเมื่อยังเป็นวัตถุดิบ

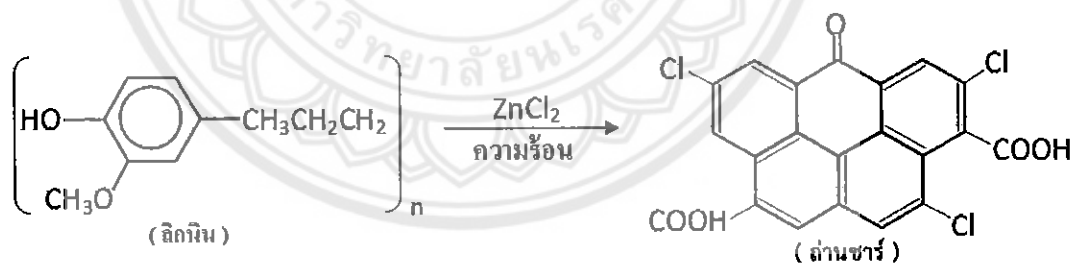
2.1.2 กระบวนการแอคติเวต (Activation)

กระบวนการแอคติเวตเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของโครงสร้างคาร์บอนด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้นโดยการทำให้เกิดรูพรุนมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับสารอื่นๆ ที่ผิวของคาร์บอนที่มีรูพรุน ปฏิกริยาที่เกิดระหว่างการแอคติเวตยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด เนื่องจากวิธีการแอคติเวตนั้นมีหลายวิธี ประสิทธิภาพของการแอคติเวตยังขึ้นกับลักษณะและชนิดของวัตถุดิบ รวมถึงวิธีการเตรียมถ่านชาร์ก่อนการกระตุ้นด้วย

โดยทั่วไปการผลิตคาร์บอนที่มีรูพรุนด้วยการแอคติเวตมี 2 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการเคมีแอคติเวต (Chemical Activation) คือ การนำวัตถุดิบหรือวัตถุที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์แล้วนำมาแอคติเวตโดยใช้สารแอคติเวต ซึ่งจะมีอยู่หลายอย่างไม่ว่าจะเป็น ซิงค์คลอไรด์ แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ฟอสฟอริก หรือซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกระบวนการฟิสิกส์แอคติเวต (Physical Activation) คือ การนำวัตถุดิบหรือวัตถุที่ผ่านการคาร์บอนไนซ์แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับแก๊สที่นำมาใช้ในการออกซิไดซ์ ซึ่งอาจจะเป็นไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ หรือออกซิเจน

2.1.2.1 กระบวนการเคมีแอคติเวต (Chemical Activation)

เป็นการสังเคราะห์คาร์บอนที่มีรูพรุนโดยใช้สารแอคติเวตทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน ดังรูปที่ 2.2 โดยจะมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ ได้แก่ ZnCl_2 CaCl_2 H_2PO_4 หรือ H_2SO_3 เป็นต้น ข้อดีของวิธีการนี้ คือ ใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก (400 ถึง 600 องศาเซลเซียส) แต่จะมีข้อเสีย คือ จะเกิดสารตกค้างในวัสดุทำให้ต้องเสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการล้างสารเคมีดังกล่าว



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระบวนการเคมีแอคติเวตด้วย ZnCl_2
ที่มา: ธารพงษ์ วิทิตสานต์ (2554)

ในกระบวนการเคมีแอคติเวตมีวิธีดำเนินการ คือ นำวัตถุดิบที่เตรียมเป็นถ่านชาร์แล้วผสมกับสารเคมีที่เป็นตัวแอคติเวตและตามด้วยการให้ความร้อนในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยแก่ถ่านชาร์ที่ผสมสารแอคติเวตเพื่อลดความชื้นและก่อให้เกิดรูพรุนที่อุณหภูมิสูง

นอกจากนี้ยังสามารถที่จะรวมขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์และการแอคติเวตเป็นขั้นตอนเดียวกันโดยเริ่มต้นจากวัตถุดิบที่ไม่ผ่านการคาร์บอนไนซ์มาก่อน กระบวนการนี้มีข้อดี คือ

สามารถกระทำได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติและทำให้เกิดรูพรุนที่ดีกว่า นอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของความพรุนของคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ได้ คือ

ก. อัตราส่วนของลิกนินต่อเซลลูโลสในวัตถุดิบที่สูงจะให้ปริมาณคาร์บอนที่สูงและทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กที่มีสัดส่วนสูงเช่นกัน

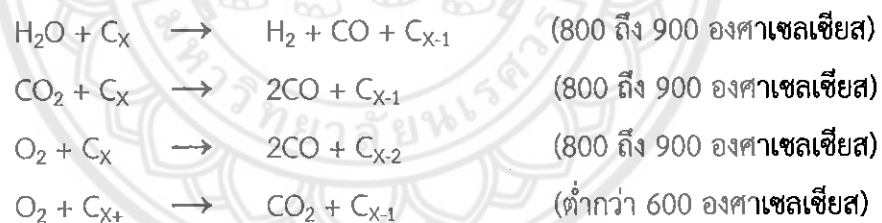
ข. อัตราส่วนของสารแอกติเวตต่อวัตถุดิบมีผลโดยตรงต่อพื้นที่ผิวรูพรุน แต่ถ้าอัตราส่วนของสารแอกติเวตต่อวัตถุดิบสูงเกินไปจะขัดขวางการปลดปล่อยสารระเหยและแก๊สที่ผลจากการแอกติเวตทำให้การพัฒนารูพรุนเกิดไม่ทั่วถึงทุกพื้นผิว

ค. อุณหภูมิที่ใช้ในการแอกติเวตและอัตราการให้ความร้อนจะมีผลโดยตรงต่อการพัฒนารูพรุน เช่น การใช้อุณหภูมิที่สูง (มากกว่า 800 องศาเซลเซียส) และอัตราการให้ความร้อนที่สูง (มากกว่า 20 องศาเซลเซียสต่อนาที) จะช่วยให้เกิดการพัฒนารูพรุนที่มากกว่า 3 เท่า

2.1.2.2 กระบวนการฟิสิกส์แอกติเวต (Physical Activation)

เป็นวิธีการเพิ่มปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวโดยเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันด้วยแก๊สออกซิไดซ์ในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 1000 องศาเซลเซียส แก๊สที่ใช้ทั่วไป คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และอากาศ โดยอาจใช้ชนิดใดชนิดหนึ่งหรือใช้แก๊สผสมของแก๊สดังกล่าวก็ได้

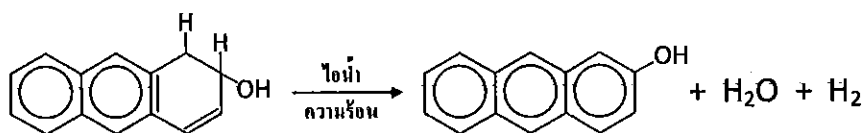
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนการคาร์บอนเป็นตัวดูดซับที่ยังไม่ตีต้องนำมาผ่านขั้นตอนการแอกติเวตเพื่อให้ได้คาร์บอนมีการดูดซับที่สูง โดยใช้การแอกติเวตซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างถ่านชาร์กับแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์ แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่างถ่านชาร์กับแก๊สที่เป็นตัวออกซิไดซ์

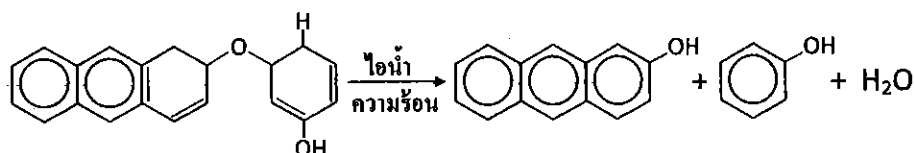
ที่มา: John T. และ Cookson J. (1978)

ที่ผิวของคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ แสดงดังรูป 2.3 และ 2.4 โดยมีการจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้างซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของคาร์บอนที่มีรูพรุน ปฏิกิริยาการแอกติเวตนี้อาจใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่ต้องใช้ความร้อนสูงมากถึง 1,200 องศาเซลเซียส และพบว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ได้มีคุณภาพต่ำกว่าวัสดุคาร์บอนรูพรุนที่ผลิตโดยการแอกติเวตด้วยคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ ข้อดีของกระบวนการฟิสิกส์แอกติเวตนี้ คือ ไม่มีสารเคมีตกค้าง แต่มีข้อเสีย คือ ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ากระบวนการเคมีแอกติเวต



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการแอกติเวตด้วยไอน้ำ

ที่มา: ธารพงษ์ วิทิตศานต์ (2554)



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกระบวนการฟิสิกัลแอกติเวตโดยกำจัดฟีนอลและน้ำ

ที่มา: ธารพงษ์ วิทิตศานต์ (2554)

กระบวนการฟิสิกัลแอกติเวตถือว่าเป็นกระบวนการเตรียมคาร์บอนที่มีรูพรุนที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์และตามด้วยการแอกติเวตผ่านซาร์ที่อุณหภูมิสูงภายใต้แก๊สออกซิไดซ์ที่เหมาะสม เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ อากาศ หรือของผสมของแก๊สทั้งสาม

กลไกของการแอกติเวตอาจอธิบายได้จากการที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ได้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แพร่ออกจากผิวของคาร์บอน ขณะเดียวกันก็เกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันบางส่วนของวัสดุเกิดเป็นรูพรุนขึ้นในโครงสร้างของวัสดุ วัสดุที่ได้จากการแอกติเวตประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กๆ จำนวนมาก เกิดจากช่องว่างระหว่างผลึกในการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอม รูพรุนนี้จะบรรจุด้วยทาร์ที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนและถูกขวางด้วยคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous Carbon) การแอกติเวตจึงเป็นทั้งการเปิดรูพรุนที่ถูกปิดและการสร้างรูพรุนขึ้นใหม่

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะรูพรุนในขั้นตอนการแอกติเวต ดังนี้

ก. โครงสร้างของคาร์บอนหรือถ่านซาร์ที่นำมาแอกติเวต ถ่านซาร์จากวัตถุดิบที่มีเนื้อแน่น เมื่อถูกแอกติเวตจะให้พื้นที่ผิวสูงและมีสัดส่วนของรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่ถ่านซาร์ที่ได้จากวัตถุดิบที่มีเนื้อไม่แน่นจะให้พื้นที่ผิวต่ำกว่า เนื่องจากขนาดรูพรุนที่ได้พัฒนาขึ้นส่วนใหญ่เป็นรูพรุนขนาดกลาง

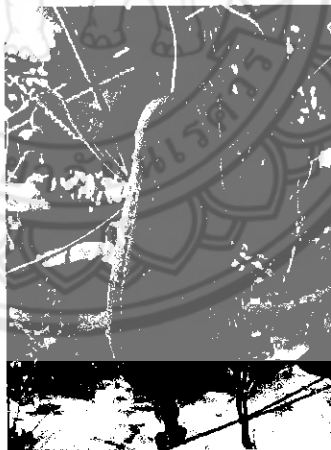
ข. ชนิดของแก๊สออกซิไดซ์หรือตัวแอกติเวต โดยทั่วไปในการผลิตคาร์บอนที่มีรูพรุนนิยมใช้แก๊สออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำ เพราะหาง่าย ผลิตได้ง่าย และมีราคาถูก โดยถ้าใช้ไอน้ำร้อนยิ่งเป็นตัวแอกติเวตจะให้พื้นที่ผิวที่สูงกว่าการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากไอน้ำร้อนยิ่งมีความสามารถทะลุทะลวงผ่านผิววัสดุได้มากกว่าจึงเกิดการพัฒนารูพรุนที่มากกว่า

ค. อุณหภูมิขณะที่เกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิการแอคติเวตเพิ่มขึ้นร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทาร์และสารระเหยที่อุดรูพรุนในวัสดุจะหลุดออกไปทำให้สารแอคติเวตสามารถแพร่เข้าไปในวัสดุได้มากขึ้นและเมื่อวัสดุนั้นถูกเผาไหม้ บางส่วนจะกลายเป็นเถ้าไป การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้โครงสร้างของวัสดุมีความพรุนมากขึ้น เนื่องจากการไล่สารระเหยออกไป และจากการที่สารแอคติเวตสามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของวัสดุได้ง่ายขึ้นจึงทำให้มีการสร้างรูพรุนเพิ่ม ผลจากการมีรูพรุนเพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นเชิงปริมาตรมีแนวโน้มลดลง

ง. เวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเวลาในการแอคติเวตเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จะมีค่าลดลงโดยตลอด เนื่องจากเมื่อเวลาการแอคติเวตมากขึ้นวัสดุจะได้รับความร้อนมากขึ้นเช่นกัน ทำให้สารระเหยที่อยู่ในโครงสร้างของวัสดุหลุดออกมาปริมาณสารระเหยที่อยู่ในโครงสร้างวัสดุลดลงและเมื่อวัสดุเกิดการเผาไหม้บางส่วนกับอากาศกลายเป็นเถ้าจึงเป็นสาเหตุให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ลดลง

2.1.3 บวบหอมหรือบวบกลม (*Luffa Cylindrica* Roem)

บวบเป็นพืชผักตระกูลแตง (CUCURBITACEAE) โดยส่วนใหญ่นิยมนำผลอ่อนมารับประทาน ส่วนผลแก่มักจะปล่อยให้แห้งเหลือแต่เส้นใยที่เรียกว่ารังบวบ มักถูกนำมาใช้ในการอาบน้ำ ชัดดู ภาชนะ



รูปที่ 2.6 รูปลักษณะของบวบหอมหรือบวบกลม

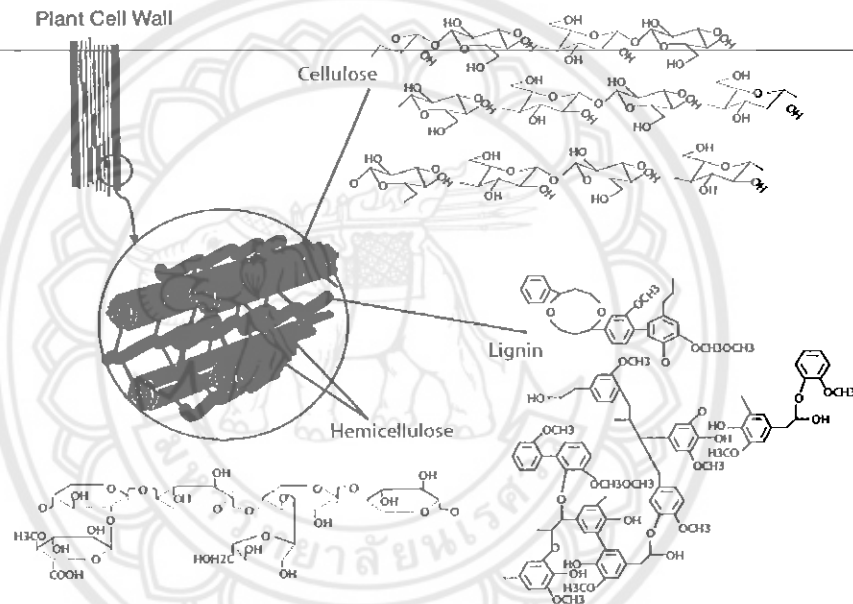
ที่มา: eherb.hrdi.or.th

บวบหอมหรือบวบกลม มีชื่อสามัญ คือ Smooth Loofah ชื่อวิทยาศาสตร์ *Luffa Cylindrica* (L.) M. Roem ลักษณะทางพฤกษศาสตร์เป็นไม้เถา มีอายุเพียงปีเดียว ลำต้น และกิ่งก้านมีขน โดยขนจะค่อยๆ หลุดร่วงไปเมื่อแก่ ตามข้อมีมือเกาะเป็นเส้นยาวมักแยกเป็น 3 แขนง ผลมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอก มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 4 ถึง 10 เซนติเมตร ยาว 15 ถึง 30 เซนติเมตร ปลายผลจะมีรอยของกลีบรองกลีบดอกเหลืออยู่ ผลอ่อนมีสีเขียวและมีลายเป็นสีเขียวแก่ ผลแก่มีสีเขียวอมเหลือง

หรือเขียวเข้มปนเทา เนื้อในมีเส้นใยเหนียวเป็นร่างแห เมล็ดมีรูปร่างรี แบน กว้าง 6 ถึง 8 มิลลิเมตร ยาว 1.2 ถึง 1.5 เซนติเมตร เมื่อแก่จะมีสีดำ

2.1.4 ลิกโนเซลลูโลส (Lignocelluloses)

ลิกโนเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักของผนังเซลล์พืชที่สามารถพบใน ชานอ้อย เปลือกเมล็ดทานตะวัน เป็นต้น โดยปัจจุบันวัสดุชีวมวลกำลังได้รับความสนใจที่จะใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับเชื้อเพลิงและสารเคมีที่มีมูลค่าสูงอย่างมาก เพราะเป็นวัตถุดิบที่สามารถหาได้ไม่ยาก ซึ่งองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสนั้นจะประกอบไปด้วยสามองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แสดงดังรูปที่ 2.7

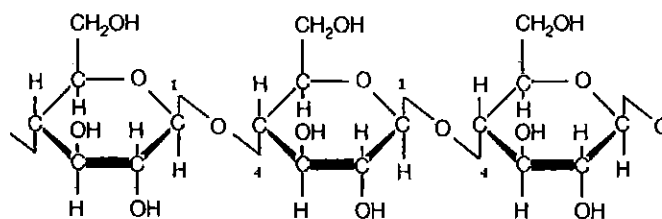


รูปที่ 2.7 การจัดเรียงของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในผนังเซลล์พืช

ที่มา: Biofuel.webgarden.com

2.1.4.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักของผนังเซลล์พืชทุกชนิดโดยเซลลูโลสจะอยู่ชั้นในสุดของผนังเซลล์พืช โครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคส (Glucose) ต่อเป็นสายยาวมากกว่า 2000 โมเลกุล เซลลูโลสมีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{10}O_5)_n$ โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส แสดงดังรูปที่ 2.8

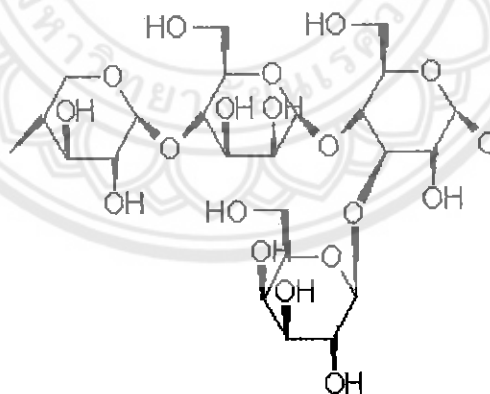


รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลส

ที่มา: en.wikipedia.org

2.1.4.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicelluloses)

เฮมิเซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ ในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสเป็นแบบเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ (Heteropolysaccharide) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด ได้แก่ น้ำตาลไซโลส (Xylose) น้ำตาลแมนโนส (Mannose) น้ำตาลกาแล็กโทส (Galactose) หรือน้ำตาลกลูโคส (Glucose) มาต่อกันเป็นโซ่หลักและมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขา ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (Arabinose) และกรดกลูคูโรนิก (Glucuronic Acid) เฮมิเซลลูโลสเป็นเส้นใยอาหารที่ไม่ละลายน้ำ ไม่สามารถย่อยด้วยเอนไซม์ที่อยู่ในระบบทางเดินอาหารของมนุษย์และสัตว์กระเพาะเดี่ยว แต่จะสามารถละลายได้ในสารละลายต่างเจือจางและสามารถถูกย่อยด้วยสารละลายกรดเจือจาง สามารถละลายได้ดีในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เฮมิเซลลูโลสนั้นมีลักษณะเป็นกิ่งก้านสาขา และมีความยาวของสายโซ่สั้นมีความยาวประมาณ 40 หน่วยกลูโคส



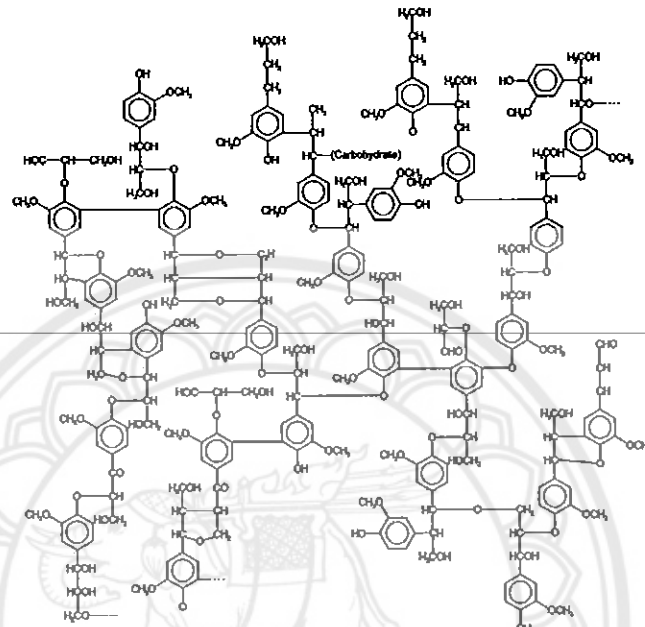
รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลส

ที่มา: en.wikipedia.org

2.1.4.3 ลิกนิน (Lignin)

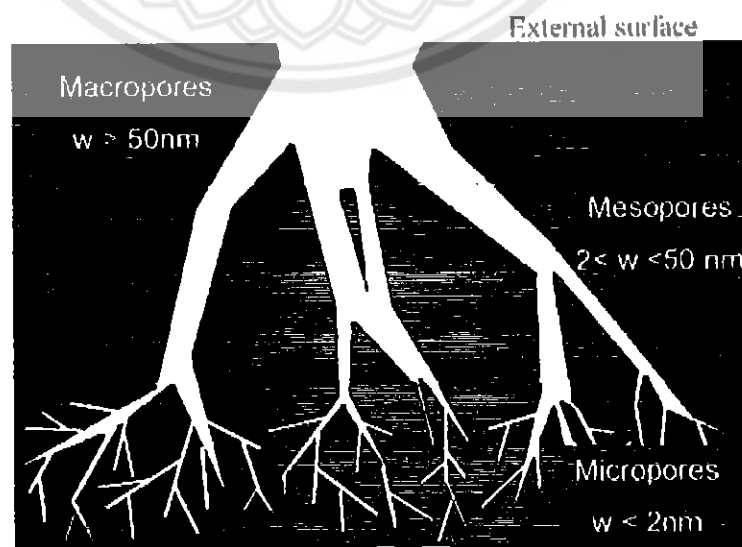
ลิกนินเป็นส่วนประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของพืชในไม้เนื้อแข็งซึ่งจะมีสัดส่วนประมาณร้อยละ 17 ถึง 25 ในไม้เนื้ออ่อน ซึ่งจะมีสัดส่วนประมาณร้อยละ 24 ถึง 32 ในเส้นใยเปลือกลำต้น เช่น ป่านลิกนิน ป่านนิลลา และปอจะมีอยู่เล็กน้อย แต่แทบจะไม่พบเลยในเส้นใยฝ้าย ลิกนินเป็น

สารประกอบพอลิเมอร์ไม่มีรูปผลึกจะเกาะกันอยู่ในชั้นระหว่างเส้นใย ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งทำหน้าที่ยึดเกาะเส้นใยเข้าด้วยกันและมีบางส่วนผสมอยู่ในเส้นใยด้วย โครงสร้างพื้นฐานของลิกนิน คือ ฟีนิลโพรเพน (Phenylpropane) หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) ที่มีคาร์บอน 9 อะตอม ประมาณร้อยละ 65 ถึง 67



รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลของลิกนิน
ที่มา: en.wikipedia.org/wiki/Lignin

2.1.5 วัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical Porous Materials)



รูปที่ 2.11 ลักษณะของรูพรุนลำดับชั้น
ที่มา: Bandosz T.J. (2006)

วัสดุที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นเป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยรูพรุน 3 ช่วงขนาด คือ ไมโครพอร์ (Micropore) มีโซพอร์ (Mesopore) และแมโครพอร์ (Macropore) ที่เชื่อมต่อถึงกัน ดังรูปที่ 2.11 โดยรูพรุนทั้งสามชนิดที่ได้กล่าวมานั้นเป็นรูพรุนระดับนาโนเมตร ไมโครพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดน้อยกว่า 2 นาโนเมตร มีความสามารถในการดูดซับแก๊สและสารระเหย มีโซพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดตั้งแต่ 2 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร สามารถใช้ในการดูดซับสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ และแมโครพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร เป็นตัวช่วยให้สารที่ถูกดูดซับสามารถเคลื่อนที่ผ่านไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ง่ายขึ้น

2.1.6 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุไปใช้งาน โดยการวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยในครั้งนี้จะอาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิวของสารแล้วมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” สมการของ BET เป็นสมการที่เสนอโดย สตีเฟน บรูเนาเออร์ (Stephen Brunauer) พอล ฮิวจ์ แอมเมทท์ (Paul Hugh Emmett) และเอ็ดเวิร์ด เทลเลอร์ (Edward Teller) โดยการนำไอโซเทอมการดูดซับของแลงเมียร์มาประยุกต์ใช้สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นในลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้น โดยที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับไม่มีการเคลื่อนที่อย่างอิสระบนผิวดูดซับ จากการศึกษาสมการของบรูเนาเออร์ แอมเมทท์ และเทลเลอร์ ที่สภาวะสมดุล สามารถแสดงความสัมพันธ์ของการดูดซับสารละลายบนพื้นที่ผิวของแข็งได้ ดังสมการที่ 1

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

เมื่อ P คือ ความดันของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของวัสดุด้วยความหนา 1 ชั้น

โมเลกุลเต็มพอดี

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานในการดูดซับ ($C = \exp[(H_L - H_a)/(RT)]$)

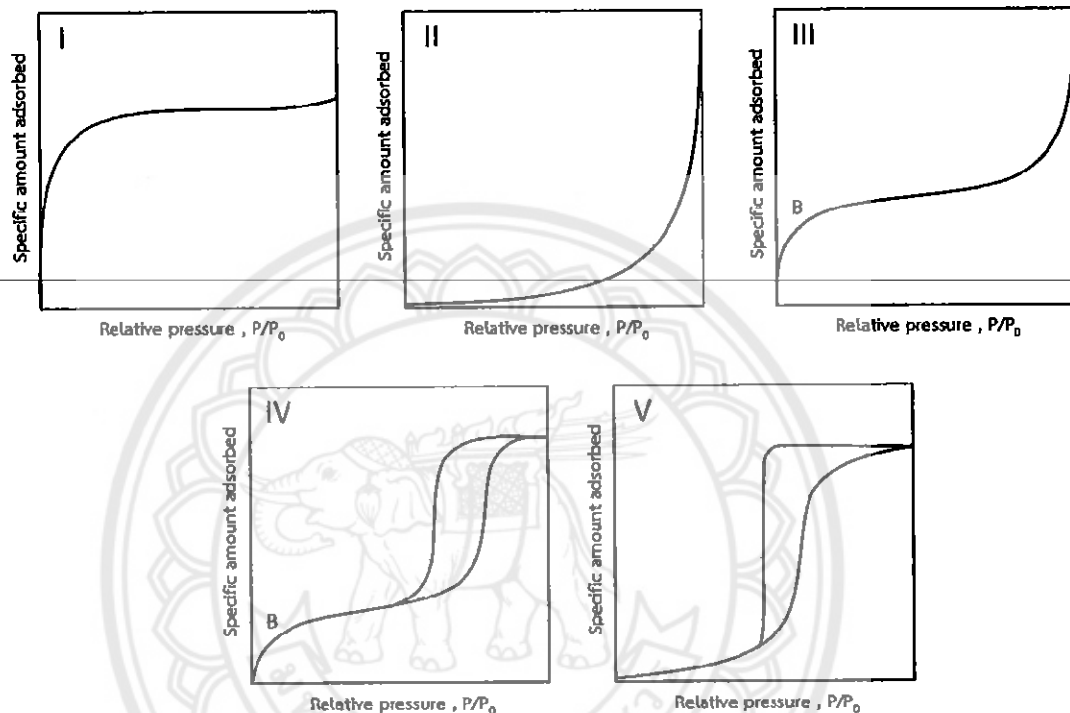
H_L คือ ความร้อนของการควบแน่น

H_a คือ ความร้อนของการดูดซับระหว่างการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

2.1.7 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherms)

ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นความสัมพันธ์ของปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่พื้นผิวกับความดันของก๊าซหรือความเข้มข้นของสารละลายที่อุณหภูมิคงที่ สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิใดๆ ไอโซเทอมการดูดซับแบ่งออกได้เป็น ดังนี้



รูปที่ 2.12 รูปแบบของไอโซเทอมการดูดซับ

ที่มา: helmholtz-berlin.de/forschung

ไอโซเทอมแบบที่ I เป็นการดูดซับของตัวดูดซับที่เป็นของแข็งที่มีลักษณะรูพรุนขนาดเล็ก และการดูดซับส่วนใหญ่เป็นการดูดซับเกิดขึ้นในรูพรุนขนาดเล็ก พื้นที่ผิวภายนอก (External Surface Area) จะต่ำที่ความดันย่อยต่ำ (น้อยกว่า $0.1P/P_0$) และมีความสามารถดูดซับได้มาก ในการดูดซับจะเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยประมาณ $0.5P/P_0$

ไอโซเทอมแบบที่ II เป็นรูปแบบของการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างสูง จากกรณีนี้จึงทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวถูกดูดซับก่อนการดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์

ไอโซเทอมแบบที่ III บางครั้งอาจจะเรียกว่าไอโซเทอมที่มีรูปแบบซิกมอยด์หรือแบบเอส (Sigmoid หรือ S-shaped) เป็นรูปแบบไอโซเทอมการดูดซับของตัวดูดซับที่ไม่มีรูพรุนหรือตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งอาจเกิดการดูดซับเป็นชั้นได้หลายชั้น (Multilayer) จากกราฟไอโซเทอมตรงบริเวณจุด B (รูปที่ 2.11 III) ซึ่งแสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) ที่เสร็จสมบูรณ์ จากนั้น

เมื่อความดันสูงขึ้นจึงเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากขั้นแรกต่อไปและจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ

ไอโซเทอมแบบที่ IV พบในสารดูดซับที่มีขนาดรูพรุน 15 ถึง 1000 อังสตรอม ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่ามีการดูดซับที่เพิ่มเติมในรูพรุนและการเปลี่ยนแปลงระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีกซึ่งเกิดจากการควบแน่นภายในรูพรุนขนาดเล็กที่เป็นคอขวดของของแข็ง โดยลักษณะของกราฟในช่วงแรกจะเหมือนกับไอโซเทอมแบบที่ III ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้งหรือจุด B แสดงถึงการดูดซับที่เติมขั้นแรกอย่างสมบูรณ์

ไอโซเทอมชนิดที่ V จะพบในสารที่มีแรงดึงดูดมีค่าน้อยระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับผิวของตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง มีลักษณะคล้ายไอโซเทอมแบบที่ IV แต่แบบที่ V สามารถเกิดการควบแน่นในรูพรุนที่เป็นคอขวด เมื่อให้ความดันสารถูกดูดซับเพิ่มขึ้น สำหรับไอโซเทอมแบบที่ IV และแบบที่ V จะคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ยาก เนื่องจากขั้นการดูดซับขั้นที่ 2 จะถูกสร้างขึ้นก่อนที่ขั้นแรกจะมีการดูดซับเสร็จสมบูรณ์



2.2 การสำรวจเอกสารงานวิจัย

การพัฒนาวัสดุในระดับนาโนเมตรบนวัสดุสามารถทำได้หลากหลายวิธีที่แตกต่างกัน ยกตัวอย่าง เช่น การกระตุ้นทางเคมี การกระตุ้นทางกายภาพ เป็นต้น ซึ่งวัสดุที่ถูกนำมาพัฒนาให้เกิดรูพรุนส่วนมากใช้วัสดุจากเชื้อเพลิงฟอสซิลและวัสดุชีวมวล แต่ด้วยเชื้อเพลิงฟอสซิลมีข้อจำกัดมาก เช่น มีราคาแพง มีปริมาณจำกัด และก่อให้เกิดมลพิษที่มีผลต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการหันมาใช้วัสดุชีวมวลในการสังเคราะห์เป็นวัสดุคาร์บอนรูพรุนกันมากขึ้น จากการสำรวจเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์คาร์บอนรูพรุนนั้นมี ดังนี้

Bordin Luangon และคณะ [1] ได้ศึกษาถึงการตรึงการไหลผ่านของแคนติดาโลกุชาไลเปสบนคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์ โดยคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์จะเตรียมจากเอนไซม์ซึ่งเป็นตัวพาสำหรับการไหลผ่านในกระบวนการ ไลเปสที่ถูกตรึงโดยการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสารละลายไลเปสจะเคลื่อนที่อย่างอิสระไปทั่วคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์ การเข้าถึงของเอนไซม์ไลเปสถึงพื้นที่ผิวด้านในของคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์จะเพิ่มขึ้นโดยวิธีการไหลผ่านซึ่งช่วยให้เอนไซม์กับพื้นผิวมีปฏิสัมพันธ์กัน และในท้ายสุดจะนำไปตรึงเอนไซม์หลังจากตรึงเอนไซม์จะพักไว้ 10 นาที ทำการวัดจะได้โปรตีนสูงสุด การไหลของสารตั้งต้นผ่านการตรึงเอนไซม์ไลเปสในคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์จะช่วยเสริมให้การทำปฏิกิริยาและการถอนตัวของผลิตภัณฑ์มีประสิทธิภาพสูงขึ้น อัตราการไหลที่สูงของเอนไซม์ไลเปสในขั้นตอนการตรึงจะทำให้เอนไซม์ไลเปสมีการกระตุ้นเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวที่มีการเติมออกซิเจนของคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนลำดับชั้นชนิดไมโครพอร์และแมโครพอร์ แสดงให้เห็นถึงผลกระทบที่น่าสนใจในการตรึงเอนไซม์ไลเปสและการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีววิทยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นของการตรึงเอนไซม์ไลเปสบนพื้นที่ผิวที่เติมออกซิเจนของคาร์บอนโมโนลิทจะช่วยให้มีการกระตุ้นที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวปกติ

E.Taer และคณะ [2] ศึกษาถึงการนำซีลีเนียมอย่างพารามาทำชีวไฟฟ้าตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด เพราะเป็นสิ่งที่หาง่าย ไม่ต้องเติมสารยึดติด การปรับปรุงให้ชีวไฟฟ้ามีคุณภาพที่ดีทำได้โดยการพัฒนาวัสดุ ซึ่งมีการกระตุ้น 2 แบบ คือ การใช้สารเคมีและใช้เวลาในการกระตุ้น การทดลองรายงานนี้จะทำที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาตั้งแต่ 1 ถึง 6 ชั่วโมง ในการทดลองแบ่งเวลาในการกระตุ้นเป็น 1 ถึง 6 ชั่วโมง โดยใช้ชื่อ ACM1 ถึง ACM6 การกระตุ้นตั้งแต่สองชั่วโมงขึ้นไปจะทำให้เกิดรอยแตกบน ACM การดูลักษณะทางกายภาพของการกระตุ้นด้วยคาร์บอนโมโนลิทจะใช้เทคนิค XRD และ SEM การดูลักษณะทางเคมีไฟฟ้าจะใช้ Galvanostatic Charge-Discharge EIS จากผลการทดลองพบว่าน้ำหนัก ความหนา เส้นผ่านศูนย์กลาง และความหนาแน่นของ ACM จะลดลงตามเวลาที่ใช้กระตุ้นสูงขึ้น ลักษณะรูพรุนจะใช้สมการ BET ในการคำนวณจะเห็นว่ายิ่งเวลาที่ใช้กระตุ้นมากขึ้นยิ่งทำให้มีความหนาแน่นของรูพรุนมาก นอกจากนี้ถ้าใช้เวลาในการกระตุ้นเป็นเวลานานๆ จะยิ่งส่งผลต่อ

รอยแตก ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการกระตุ้น อยู่ที่ 5 ชั่วโมง จะได้ ACM จากซีรีย์อย่างพาราที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวดมีประสิทธิภาพสูงสุด

Kaisheng Xia และคณะ [3] ได้ศึกษาถึงคาร์บอนที่มีรูพรุนต่างๆ โดยการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนมีไซเฟอร์และนำมาใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด ลักษณะโครงสร้างคาร์บอนที่ได้จากเทคนิค XRD การใช้กล้องจุลทรรศน์ และการดูดซับของไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน ผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการกระตุ้นให้เกิดรูพรุนโดยส่งผลต่อโครงสร้างรูพรุน ซึ่งจะอธิบายโดยการเปรียบเทียบระหว่างคาร์บอนที่มีรูพรุนมีไซเฟอร์และคาร์บอนที่มีรูพรุนมีไซเฟอร์แต่ถูกกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์จะเห็นถึงการปรับปรุงสมบัติของพื้นผิวอย่างเห็นได้ชัด การวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 6 โมลาร์ แสดงให้เห็นว่าการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์จะยิ่งทำให้ตัวเก็บประจุทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น คาร์บอน CS15A6 หลังจากถูกกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะเรียกตัวอย่างนี้ว่า CMK-3 (ปีกะเซอร์) ซึ่งจะแสดงสมบัติที่ดีที่สุดทางเคมีไฟฟ้า ปริมาตรของการตกตะกอนจำเพาะ 223 ฟาร์ดต่อกรัม และมีความจุปริมาตรเท่ากับ 54 ฟาร์ดต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตรา 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และเก็บไว้ในสัปดาห์ร้อยละ 73 ที่ 50 องศาเซลเซียส ลักษณะของตัวเก็บประจุที่ดีอาจจะประกอบไปด้วยโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (โดยมีรูพรุนไมโครพอร์จำนวนมากและรูพรุนมีไซเฟอร์ขนาด 3 ถึง 4 นาโนเมตร เชื่อมต่อกัน) มีพื้นที่ผิว (2749 ตารางเมตรต่อกรัม) และปริมาตรของรูพรุนขนาดใหญ่ (2.09 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ตลอดจนมีรูพรุนไมโครพอร์และมีไซเฟอร์เท่าๆ กัน

Yong Soo Yun และคณะ [4] ศึกษาถึงคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นสามมิติที่มีไนโตรเจนอะตอมจำนวนมาก (HPCs-N) จากผลการทดลองพบว่าคาร์บอนที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงและมีโครงสร้างไมโครพอร์เชื่อมต่อกันแบบสามมิติเพื่อใช้เป็นตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ PEMFs อย่างไรก็ตามพบอนุภาคนาโนแพลทินัมขนาดใหญ่เป็นจำนวนมาก (ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก) จะเกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมสูง โดยจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนขนาดเล็กอยู่ที่ประมาณ 2 นาโนเมตร และประสบผลสำเร็จในการใช้ของไนโตรเจนไซด์ ผลทางไฟฟ้าของการรวมตัวของแพลทินัมและแคโทด HPCs-N จะดีกว่าการรวมตัวของอนุภาคแพลทินัมและแคโทดคาร์บอนดำ เนื่องจากเกิดการสร้างพันธะของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น การขยายของสามเฟส การถ่ายเทมวลดีขึ้น และผลของการทำงานร่วมกันที่ระหว่างไนโตรเจนและวัสดุ

Shinn-Shyong Tzeng และคณะ [5] ได้ศึกษาถึงการเจริญเติบโตของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างแบบเส้นใย ถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างแบบเส้นใยจะเป็นตัวดูดซับที่ดีจึงถูกนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยในการเติบโตของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนซึ่งเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนนั้น สามารถเติบโตได้บนถ่านกัมมันต์แบบเส้นใยโดยเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ระหว่าง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ส่วนใหญ่สามารถสังเคราะห์ได้อย่างสม่ำเสมอและมีความหนาแน่นบนถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างแบบเส้นใยและถูกซุบโดยนิกเกิลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

แม้ว่าเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนจะไม่ตรงกับลักษณะทางสัณฐานวิทยา จากการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เครื่อง TEM และ XRD แสดงให้เห็นว่าเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนมีโครงสร้างของแกรไฟต์เทอร์โบสแตติกและชั้นของแกรไฟต์วางซ้อนทับกันกับโครงสร้างแบบก้างปลา

Tzong-Hong Liou [6] ศึกษาถึงการเตรียมถ่านกัมมันต์จากวัสดุทางชีวภาพ คือ ชานอ้อยและเปลือกเมล็ดทานตะวัน โดยใช้กรดฟอสฟอริกและซิงค์คลอไรด์ในการกระตุ้น การทดลองนี้จะศึกษาขั้นตอนก่อนกระตุ้น หลังกระตุ้นและอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ โดยจะคำนึงถึงรูพรุนขนาดมีโซพอร์เป็นหลัก หลังจากมีการปรับปรุงพบว่าชานอ้อยและเปลือกเมล็ดทานตะวัน เมื่อมีการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์จะมีปริมาตรรูพรุน 1.07 และ 0.95 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนมีโซพอร์ร้อยละ 81.2 และ 74.0 ตามลำดับ พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของชานอ้อยและเปลือกเมล็ดทานตะวันที่ถูกกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์จะสูงกว่าการกระตุ้นกรดฟอสฟอริก

Jun'ichi Hayashi และคณะ [7] ได้ศึกษาถึงการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินที่ได้จาก Strong Black Liquor ด้วยการกระตุ้นทางเคมี โดยใช้ $ZnCl_2$ H_3PO_4 และสารประกอบของโลหะอัลคาไลด์ (Na_2CO_3 K_2CO_3 KOH $NaOH$) เป็นสารกระตุ้นและใช้การคาร์บอนไนซ์ โดยการคาร์บอนไนซ์ทำภายใต้สถานะของไนโตรเจนโดยใช้ช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นความร้อนเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าการกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ และ H_3PO_4 จะให้พื้นที่ผิวมากที่สุด ณ อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ที่ 600 องศาเซลเซียส ให้พื้นที่ผิวมากกว่า 1000 ตารางเมตรต่อกรัม และได้รูพรุนขนาดไมโครพอร์ที่มีการพัฒนาที่ดีขึ้น การกระตุ้นด้วยสารประกอบของโลหะอัลคาไลด์จะให้พื้นที่ผิวมากที่สุด ณ อุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งพื้นที่ผิวที่ได้จะมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ขายในเชิงพาณิชย์ โดยเฉพาะกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะมีพื้นที่ผิวมากถึง 2000 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาณมีโซพอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้น

A.M.Puziy และคณะ [8] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์โดยเตรียมจากการกระตุ้นสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนด้วยกรดฟอสฟอริก ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ผลของลักษณะคาร์บอน โดยการวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของธาตุ การวัดความจุ การแลกเปลี่ยนไอออนบวก อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี การวัดการไตเตรต จากการคำนวณโปรตอนที่มีสัมพันธ์กับสเปกตรัมและการดูดซับทองแดงจากสารละลาย ผลแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นกรดและแสดงสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกคล้ายกับการออกซิไดซ์คาร์บอน อย่างไรก็ตามสารประกอบที่เกิดขึ้นจากการเตรียมด้วยกรดฟอสฟอริกที่เชื่อมต่อกันแน่นเป็นตาข่ายคาร์บอน กลุ่มผิวที่มีการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจำนวนมากจะเกิดหลังจากการกระตุ้นที่ 800 องศาเซลเซียส จากการตรวจสอบอินฟราเรดแสดงให้เห็นว่าสารประกอบฟอสเฟต อาจจะเป็นพอลิฟอสเฟสที่เชื่อมต่อกันเป็นตาข่าย การกระจายของโปรตอน คำนวณจากการทดลองการวัดการไตเตรต แสดงกลุ่มพื้นที่ผิวทั้ง 4 ประเภทที่ได้จากการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกรดฟอสฟอริก กลุ่มที่มีฟอสเฟตบรรจุอยู่มีความสำคัญมากในการดูดซับไอออนโลหะหนัก (ทองแดง) จากสารละลายกรด ดังนั้นการกระตุ้นคาร์บอนด้วยกรดฟอสฟอริกอาจทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากขึ้นสำหรับการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย

Yubao Wang และคณะ [9] ได้ศึกษาถึงการสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่เคลือบด้วย $\text{SiO}_2/\text{Ti}_2\text{-xC}_2$ ที่มีรูพรุนนาโนคอมโพสิตที่มีความสามารถในการดูดซับสูงโดยใช้วิธีโฟโต-แคตตาไลติก ซึ่งเป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่มองเห็นได้กระตุ้นโดยจะใช้อุณหภูมิของซิลิกาเป็นคอร์ (Cores) ใช้กลีเซอรินเป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอนที่จะช่วยในการเกิดรูพรุนขึ้นและให้เทเพเนียมเตตระคลอไรด์เป็นแหล่งกำเนิดของเทเพเนียมไดออกไซด์

Nasrin R. Khalilia และคณะ [17] ได้ศึกษาถึงผลการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ที่ส่งผลต่อขนาดไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนที่ได้จากตะกอนของกระดาษโดยใช้กระบวนการคาร์บอนซ์ จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยใช้ค่าการดูดซับ (N_2 -Adsorbition) และแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ผลการศึกษาพบว่าตะกอนของกระดาษสามารถผลิตเป็นคาร์บอนที่มีขนาดไมโครพอร์และมีโซพอร์ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า 1000 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาณของซิงค์คลอไรด์ในระหว่างการกระตุ้นทางเคมีจะส่งผลต่อโครงสร้างไมโครพอร์และมีโซพอร์ เมื่อเพิ่มซิงค์คลอไรด์ลงในตะกอนจากอัตราส่วน 0.75 เป็น 2.5 ส่งผลให้มีปริมาณมีโซพอร์เพิ่มขึ้นร้อยละ 600 เมื่ออัตราส่วนของซิงค์คลอไรด์ในตะกอนน้อยกว่า 1 และมากกว่า 1.5 จะส่งผลต่อปริมาณไมโครพอร์และมีโซพอร์ ตามลำดับ

จากการสำรวจเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวกับคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น ส่วนใหญ่การกระตุ้นให้เกิดรูพรุนแบบลำดับชั้น จะมีวิธีการกระตุ้น 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางเคมีและการกระตุ้นทางกายภาพ การกระตุ้นทางเคมีโดยส่วนใหญ่สารเคมีที่จะใช้ในการกระตุ้น ได้แก่ ZnCl_2 H_3PO_4 และ H_2SO_4 และอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น 300 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ส่วนการกระตุ้นในทางกายภาพเป็นการใช้แก๊สออกซิไดซ์ในการทำปฏิกิริยาพื้นที่ผิว ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 1200 องศาเซลเซียส แก๊สออกซิไดซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ จากงานวิจัยส่วนใหญ่การกระตุ้นทางกายภาพมักใช้กับวัสดุตั้งต้นที่เป็นสารอนินทรีย์ ส่วนวัสดุชีวมวลนั้นยังพบน้อยมากจึงนำไปสู่งานวิจัยนี้โดยจะศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาและอุณหภูมิที่ส่งผลต่อคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นโดยใช้วัสดุชีวมวลเป็นสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและพัฒนาต่อจากงานวิจัยเรื่องวิธีการเตรียมวัสดุตั้งต้นสำหรับผลิตเป็นคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นที่มีรูปร่างแบบโมโนลิทจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสและอัดเส้นใยด้วยความร้อน

บทที่ 3

วิธีดำเนินงาน

3.1 วัสดุตั้งต้น สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 วัสดุตั้งต้น

เส้นใยของใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม (*Luffa cylindrica*) ที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ แล้วขึ้นรูปเป็นแบบโมนอลิท

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต/ความบริสุทธิ์	ใช้สำหรับ
กรดซัลฟิวริก	RCI LABSCAN LIMITED/ร้อยละ 96	การไฮโดรไลซิสเส้นใยบวบ
แก๊สไนโตรเจน	บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊สจำกัด/ร้อยละ 99.9999	การคาร์บอนไนซ์
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์	บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊สจำกัด/ร้อยละ 99.9999	การกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองนี้ทั้งการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะใช้เครื่องมือในการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1 โดย

หมายเลข 1 และ 2 เป็นถังแก๊สที่ประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจนร้อยละ 99.9999 และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 99.9999 ตามลำดับ

หมายเลข 3 เป็นเครื่องมือวัดอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

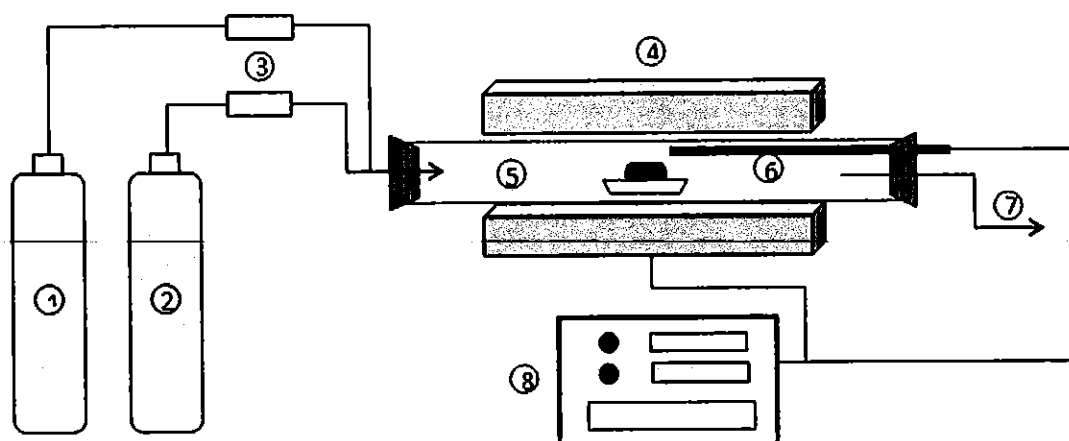
หมายเลข 4 เป็นเตาเผาไฟฟ้า ที่สามารถเพิ่มความร้อนโดยใช้กำลังทางไฟฟ้าได้สูงสุดถึง 2000 วัตต์

หมายเลข 5 เป็นท่อควอทซ์ทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 5 เซนติเมตร และมีความยาว 100 เซนติเมตร

หมายเลข 6 เป็นเทอร์โมคัปเปิลที่สามารถวัดอุณหภูมิได้สูงสุดถึง 1200 องศาเซลเซียส

หมายเลข 7 เป็นทางออกของแก๊ส

หมายเลข 8 กล่องควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาไฟฟ้า



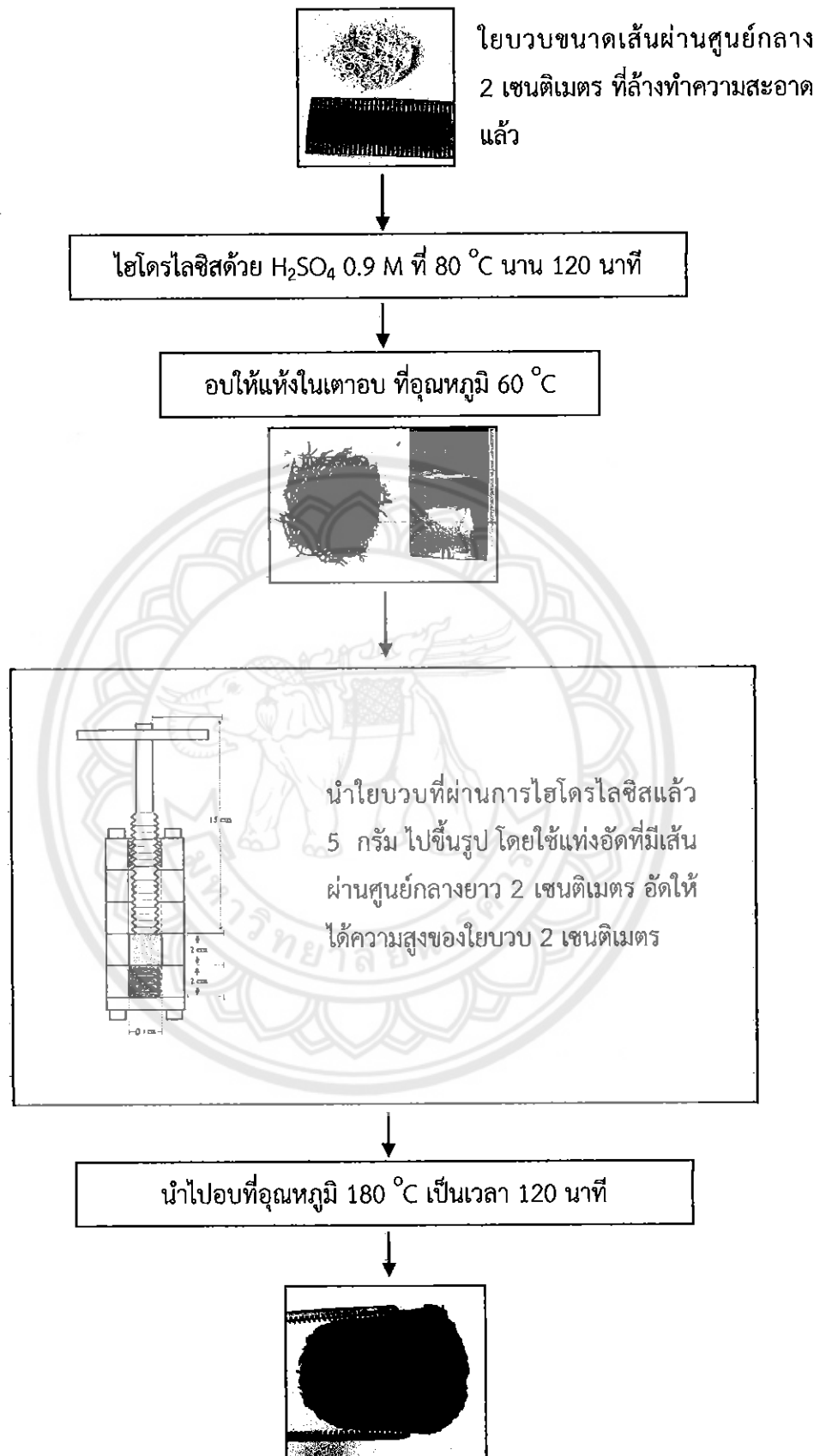
รูปที่ 3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 1) แก๊สไนโตรเจน 2) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 3) โรตاميเตอร์ (Rotameter) 4) เตาเผา (Furnace) 5) แก้วควอทซ์ (Quartz) 6) เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) 7) ทางออกแก๊ส (Gas Outlet) 8) ตัวควบคุม

3.2 วิธีดำเนินการทดลอง

ในการผลิตคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นที่มีรูปร่างแบบโมนอลิทจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมด้วยกระบวนการคาร์บอนไนซ์และกระบวนการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สามารถแบ่งขั้นตอนการทดลองได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นและขั้นตอนการทำให้เกิดรูพรุนลำดับชั้นบนคาร์บอนโมนอลิท

3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุตั้งต้น

การเตรียมวัสดุตั้งต้นสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนซ์และกระบวนการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมและทำความสะอาดเส้นใย (Pretreatment) การไฮโดรไลซิสเส้นใย และการอัดเส้นใยด้วยความร้อน แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุตั้งต้นและลักษณะของใยบวบที่ผ่านการขึ้นรูปแบบโมนอลิท

3.2.1.1 ขั้นตอนการเตรียมและทำความสะอาดเส้นใย

- ก. นำเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมมาตัดให้เป็นวงกลมให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร
- ข. นำเส้นใยบวบที่ตัดเป็นวงกลมไปทำความสะอาดด้วยโซเดียมลอริลซัลเฟต (Sodium Lauryl Sulphate) จำนวน 0.2 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร แล้วต้มที่อุณหภูมิ 60 ถึง 65 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที
- ค. ล้างทำความสะอาดเส้นใยให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีฟองของโซเดียมลอริลซัลเฟต จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกว่าน้ำหนักจะคงที่

3.2.1.2 ขั้นตอนการไฮโดรไลซิสเส้นใย

- ก. เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.9 โมลาร์
- ข. ชั่งใยบวบที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว 5 กรัม ไปต้มในสารละลายที่เตรียมโดยต้มที่อุณหภูมิ 80 ถึง 85 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 120 นาที
- ค. นำใยบวบที่ผ่านการไฮโดรไลซิสใส่ภาชนะสเตนเลส จัดเรียงให้สม่ำเสมอทั่วทั้งภาชนะ และใยบวบไม่ควรซ้อนกัน นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่

3.2.1.3 ขั้นตอนการอัดเส้นใยด้วยความร้อน

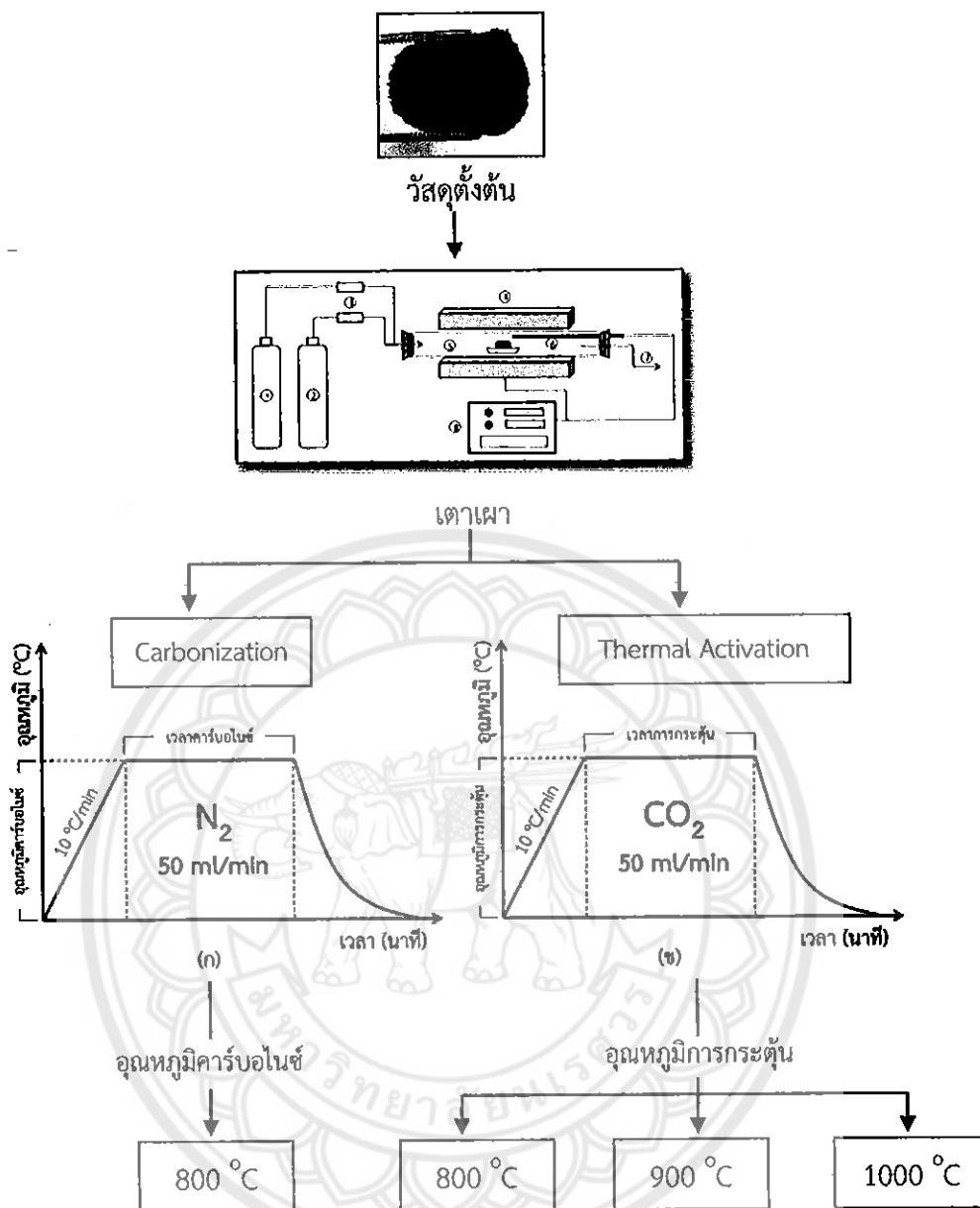
- ก. ชั่งใยบวบแห้งที่ผ่านการไฮโดรไลซิสแล้ว 5 กรัม นำไปใส่ในแท่งอัดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร อัดให้ได้ความสูงของใยบวบ 2 เซนติเมตร
- ข. นำไปอบในเตาอบ (Oven) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส นาน 120 นาที
- ค. เมื่ออบเสร็จแล้วรอให้อุณหภูมิแท่งอัดลดลงก่อน จากนั้นนำแท่งใยบวบออกจากแท่งอัด

3.2.2 ขั้นตอนการทำให้เกิดรูพรุนลำดับชั้นบนคาร์บอนโมโนลิธ

การทำให้เกิดรูพรุนแบบลำดับชั้นบนคาร์บอนโมโนลิธจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมเตาเผา ขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์ และขั้นตอนการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.2

3.2.2.1 ขั้นตอนเตรียมเตาเผา

- ก. นำวัสดุตั้งต้นมาวางบนจานวางตัวอย่าง (Ceramic Boat) จากนั้นนำไปใส่ในควอทซ์แล้ววางบนเตาเผา
- ข. ปล่องแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในควอทซ์ด้วยอัตรา 200 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นระยะเวลา 15 นาที
- ค. ปรับอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนให้เหลือ 50 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการทำให้เกิดรูพรุนแบบลำดับขั้นบนคาร์บอนโมโนลิท

3.2.2.2 ขั้นตอนการคาร์บอนไนซ์

ก. เปิดสวิตช์เตาเผาเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุตั้งต้นจนอุณหภูมิเตาเผาถึงอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ (800 องศาเซลเซียส) ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนเป็น 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ข. ปล่อยให้วัสดุตั้งต้นให้อยู่ในอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์ เป็นระยะเวลา 60 นาที (เมื่อวัสดุตั้งต้นผ่านกระบวนการนี้แล้วจะเรียกว่าคาร์บอนโมโนลิท)

ค. ปล่อยให้คาร์บอนโมโนลิทเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว

3.2.2.3 ขั้นตอนการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ก. เปิดสวิตช์เตาเผาเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุตั้งต้นจนอุณหภูมิเตาเผาถึงอุณหภูมิการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส) ภายใต้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

ข. ปล่อยให้วัสดุตั้งต้นอยู่ในอุณหภูมิการกระตุ้นเชิงความร้อน นาน 60 นาที

ค. ปล่อยให้คาร์บอนรูพรุนเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต้อง จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว

3.3 วิธีการตรวจวัดคุณลักษณะ (Characterization)

3.3.1 ลักษณะของรูพรุน วิเคราะห์โดยใช้การดูดซับ-การคายการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน (BEL; BELSORP-Mini)

3.3.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (S_{BET}) คำนวณโดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

3.3.1.2 ปริมาตรไมโครพอร์ (V_{micro}) คำนวณโดยใช้วิธีการของ Dubinin-Radushkevich (DR-method)

3.3.1.3 ปริมาตรมีโซพอร์ (V_{micro}) คำนวณโดยใช้วิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BJH-method)

3.3.1.4 ความกว้างมีโซพอร์ (dp_{meso}) คำนวณโดยใช้วิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH-method)

3.3.2 ลักษณะสัณฐาน (Morphology) ในระดับจุลภาคของคาร์บอนโมโนลิท วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) (JEOL; JSM-5800LV)

3.3.3 ลักษณะรูปร่างมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM)

3.3.4 หมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนคาร์บอนโมโนลิท วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) โดยใช้เทคนิค KBr Disc ที่ความยาวคลื่น 4000 ถึง 400 เซนติเมตร⁻¹

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

การศึกษาการพัฒนาวัสดุพอร์ในระดับนาโนเมตรบนคาร์บอนโมโนลิท จากเส้นใยบัวแห้งสายพันธุ์บัวกลม (Dried-Luffa Fiber : *Cylindrica Luffa*) ด้วยการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide Thermal Activation) ได้ผลการทดลอง ดังนี้

4.1 การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทจากเส้นใยบัวแห้งสายพันธุ์บัวกลมด้วยการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

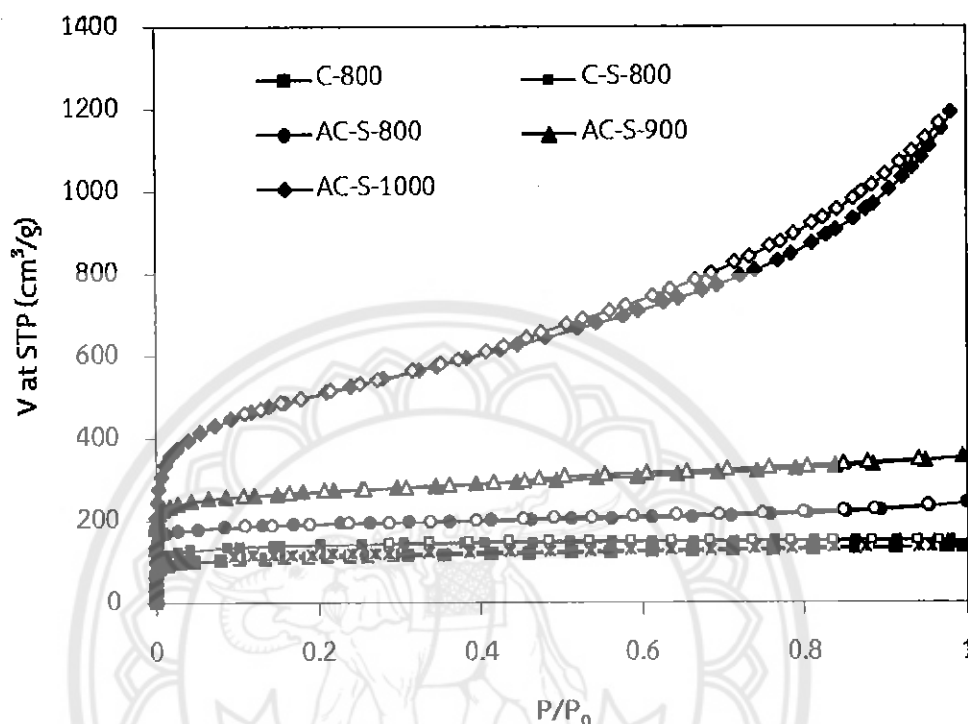
กระบวนการคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนจะใช้อุณหภูมิในการคาร์บอนไนซ์ที่ 800 องศาเซลเซียส และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะทำภายใต้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นที่ 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งสองกระบวนการจะใช้อัตราการไหลของแก๊ส 50 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ได้ผลการทดลอง ดังตารางที่ 4.1 จากตารางจะพบว่าตัวอย่าง C-800 C-S-800 AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 จะมีร้อยละการสูญเสียของน้ำหนักเท่ากับ 83.03 61.87 65.39 75.13 และ 98.77 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-S-800) มีร้อยละการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-800) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกทำให้คาร์บอนโมโนลิทมีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น [27] นอกจากนี้ยังพบว่าร้อยละการสูญเสียน้ำหนักจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 สมบัติของคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นโดยการเตรียมจากการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวอย่าง	% Burn off (%)	ชนิดของไอโซเทอม	S_{BET} (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)		ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย (nm)		ลักษณะคาร์บอนโมโนลิทที่ได้
				V_{micro}	V_{meso}	dp_{micro}	dp_{meso}	
C-800	83.03	I	410	0.17	ND	0.64	ND	โมโนลิท
C-S-800	61.87	I	537	0.22	ND	0.64	ND	โมโนลิท
AC-S-800	65.39	IV	701	0.29	0.1	0.61	2.61	โมโนลิท
AC-S-900	75.13	IV	1036	0.41	0.18	0.59	2.57	โมโนลิท
AC-S-1000	98.77	IV	1739	0.76	1.49	0.60	2.48	แตก

หมายเหตุ : ND = ไม่สามารถคำนวณได้

พิจารณาไอโซเทอมการดูดซับ-คายการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน แสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งไอโซเทอมการดูดซับ-คายการดูดซับสามารถใช้หาค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนในช่วงไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท

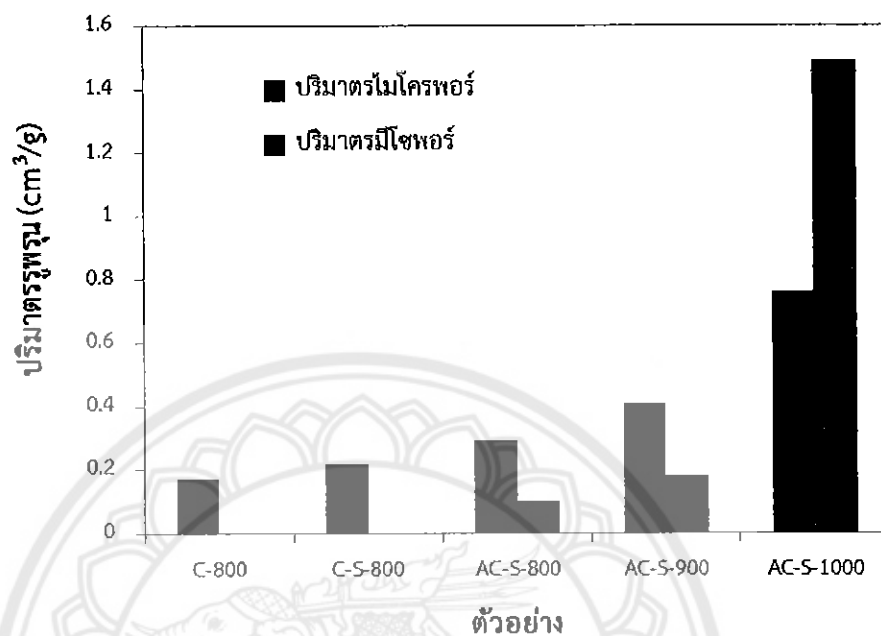


รูปที่ 4.1 ไอโซเทอมของการดูดซับ-คายการดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน บนคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลม

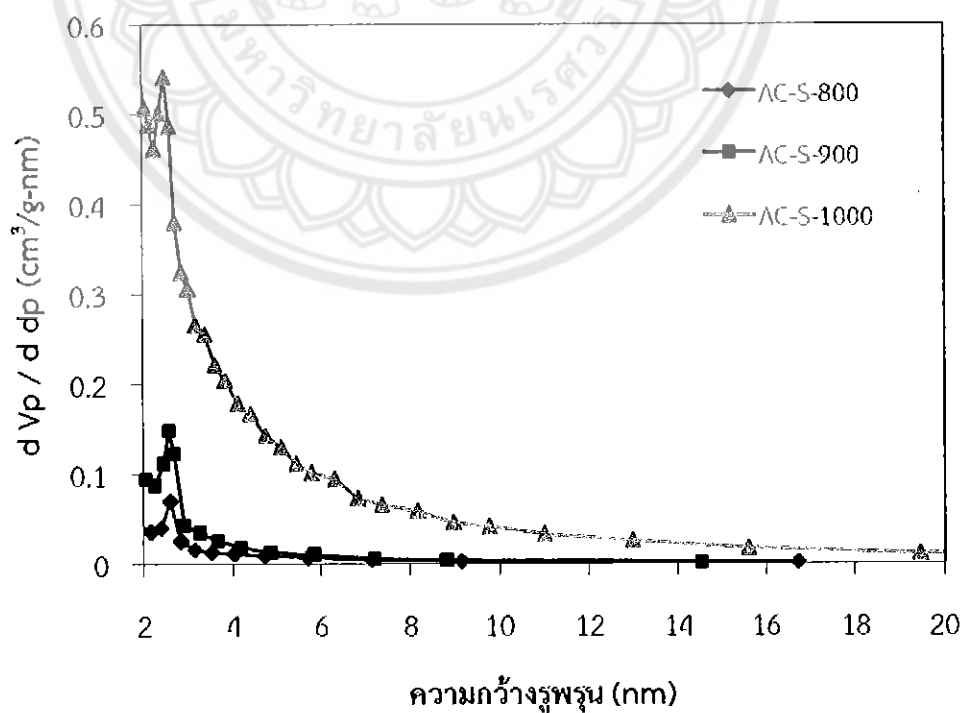
จากรูปที่ 4.1 พบว่าไอโซเทอมการดูดซับของตัวอย่าง C-800 และ C-S-800 เป็นไอโซเทอมชนิดที่ I ซึ่งเป็นการดูดซับของไมโครพอร์ ตัวอย่าง AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 เป็นไอโซเทอมชนิดที่ IV โดยมีฮิสเตอร์ีซิสเป็นแบบ H3 ตามการจัดหมวดหมู่ของ IUPAC แสดงถึงลักษณะรูพรุนในช่วงมีโซพอร์ที่มีรูปร่างแบบสลิต (Slit Pore Shape) และเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุรูพรุนประเภทคาร์บอน [18]

ปริมาตรไมโครพอร์ (V_{micro}) ปริมาตรมีโซพอร์ (V_{meso}) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ของคาร์บอนโมโนลิท แสดงดังตารางที่ 4.1 สามารถหาได้จากไอโซเทอมการดูดซับ-คายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน โดยปริมาตรไมโครพอร์ของตัวอย่าง C-800 C-S-800 AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 เท่ากับ 0.17 0.22 0.29 0.41 และ 0.76 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ คำนวณจากวิธีของ Dubinin-Radushkevich (DR-method) จะเห็นได้ว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-S-800) มีปริมาตรไมโครพอร์มากกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-800) และคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (AC-S-800) จะมีปริมาตรไมโครพอร์มากกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้ยัง

พบว่าปริมาณไมโครพอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.2



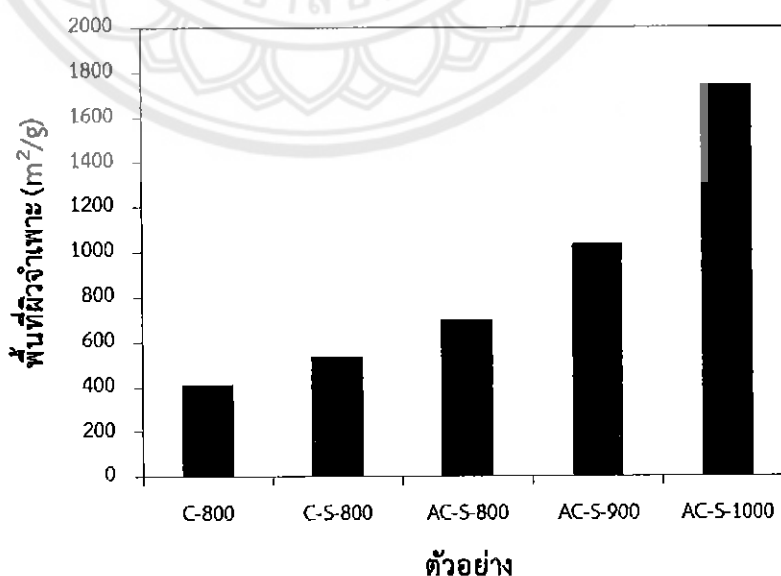
รูปที่ 4.2 การเปรียบเทียบปริมาณไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท



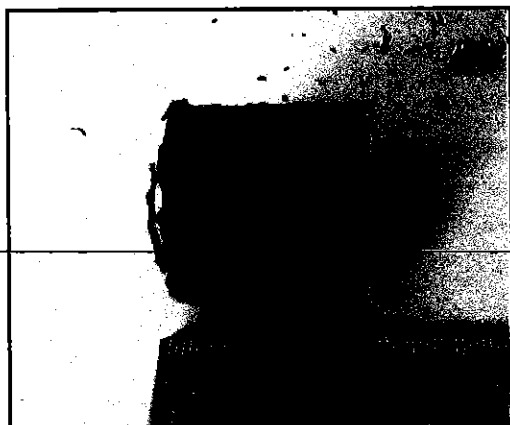
รูปที่ 4.3 การกระจายตัวขนาดของมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท

มีโซพอร์เป็นรูพรุนขนาดกลางที่หาได้จากไอโซเทอมชนิดที่ IV และ V จากข้างต้นไอโซเทอมของตัวอย่าง C-800 และ C-S-800 เป็นไอโซเทอมชนิดที่ I ซึ่งไม่สามารถหามีโซพอร์ได้ ในขณะที่ตัวอย่าง AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 เป็นไอโซเทอมชนิดที่ IV โดยมีปริมาตรมีโซพอร์ เท่ากับ 0.10 0.18 และ 1.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) ซึ่งคำนวณจากวิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH-method) สำหรับรูพรุนที่มีรูปร่างแบบสลิต จะเห็นได้ว่าปริมาตรมีโซพอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.2) และการกระจายขนาดมีโซพอร์ แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยตัวอย่าง AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 มีการกระจายขนาดอยู่ที่ 2.61 2.57 และ 2.48 นาโนเมตร ตามลำดับ

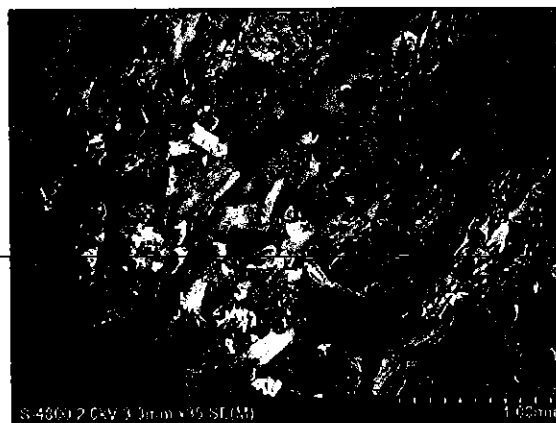
จากตารางที่ 4.1 จะพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่าง C-800 C-S-800 AC-S-800 AC-S-900 และ AC-S-1000 ที่คำนวณจากวิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET-method) เท่ากับ 410 537 701 1036 และ 1739 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-S-800) มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิส (C-800) และคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (AC-S-800) จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.4 โดยลักษณะพื้นฐานของ AC-S-800 ที่เตรียมได้จากการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าคาร์บอนโมโนลิทที่ได้จากการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดรูพรุนในระดับนาโนเมตรที่เชื่อมต่อกันของไมโครพอร์และมีโซพอร์บนแมคโครพอร์ (รูปที่ 4.5 จ) โดยมีโซพอร์มีลักษณะเป็นแบบสลิต (รูปที่ 4.5 ฉ)



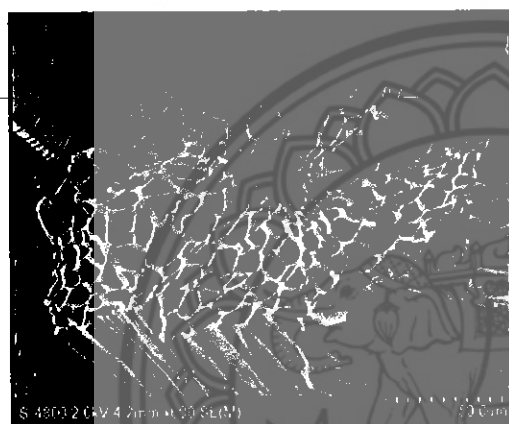
รูปที่ 4.4 พื้นที่ผิวจำเพาะที่คำนวณด้วยวิธีของ BET ของคาร์บอนโมโนลิท



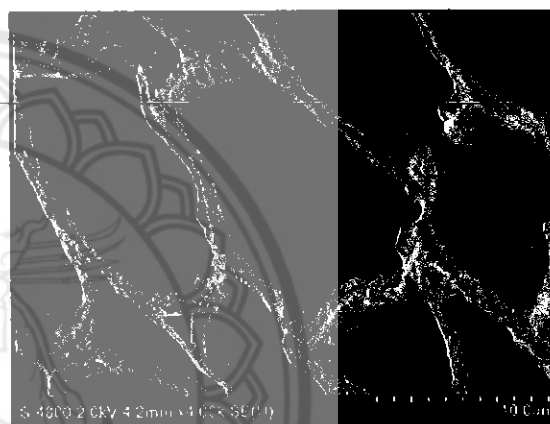
(ก)



(ข)



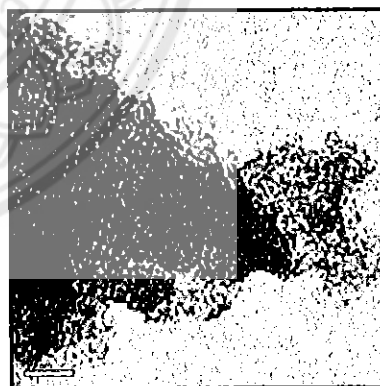
(ค)



(ง)



(จ)

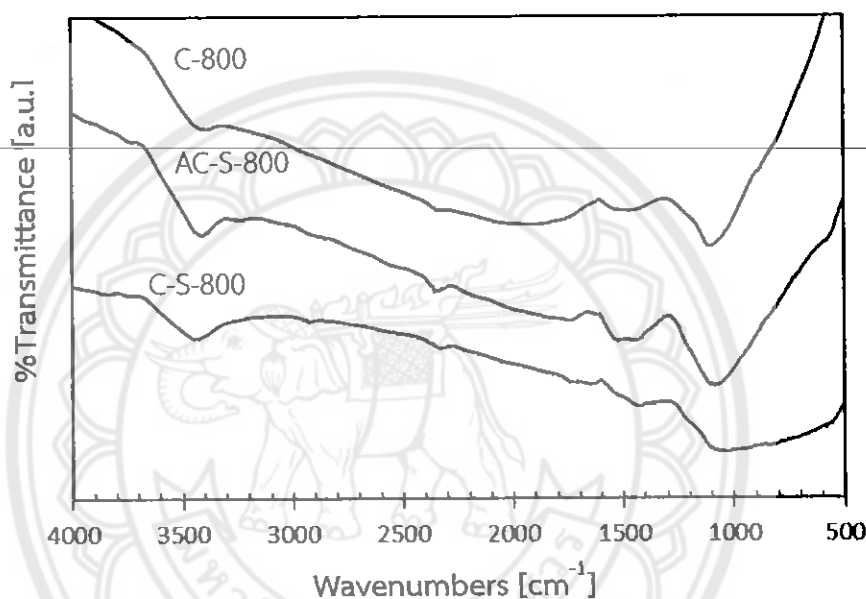


(ฉ)

รูปที่ 4.5 ก) รูปร่างของแท่งคาร์บอนโมโนลิท AC-S-800 ข) รูป FE-SEM แสดงลักษณะการอัดตัวของเส้นใยวบแท่งคาร์บอนโมโนลิทที่กำลังขยาย 35 เท่า ค) และ ง) รูป FE-SEM แสดงลักษณะภาคตัดขวางของเส้นใยคาร์บอนในแต่ละเส้นที่กำลังขยาย 600 และ 4000 เท่า ตามลำดับ จ) รูป FE-SEM แสดงรูพรุนระดับนาโนเมตรที่อยู่บนผนังรูพรุนแมโครพอร์ที่กำลังขยาย 25000 เท่า และ ฉ) รูป TEM แสดงรูปร่างรูพรุนในระดับนาโนเมตร

จากผลการทดลอง พบว่าการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส สามารถสร้างมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์ บวบกลมได้ แต่การกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้โมโนลิทเสียรูป ในขณะที่ การคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวสามารถทำให้เกิดไมโครพอร์เท่านั้น

4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางด้านเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม FT-IR ของ C-800 C-S-800 และ AC-S-800

รูปที่ 4.6 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ C-800 C-S-800 และ AC-S-800 พบว่าสเปกตรัม FT-IR ของ C-800 มีตำแหน่งเลขคลื่น 3418 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) [19-21] ตำแหน่งเลขคลื่น 1563 เซนติเมตร⁻¹ [20, 21] แสดงถึงโหมดการดูดกลืน เนื่องจากการสั่นแบบยืดหด C=C ของ Basal Plane ของถ่านกัมมันต์ ตำแหน่งเลขคลื่น 1451 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงโหมดการสั่นแบบดัดโค้ง C-H ใน Basal Plane [22-25] และตำแหน่งเลขคลื่น 1133 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงหมู่ของวงแหวนอีเทอร์ [22, 24-27] สเปกตรัม FT-IR ของ C-S-800 มีตำแหน่งเลขคลื่น 3439 เซนติเมตร⁻¹ [19-21] แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ตำแหน่งเลขคลื่น 1768 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงอัลดีไฮด์ที่เกิดโดยหมู่ไฮดรอกซิล [21, 25, 26] ตำแหน่งเลขคลื่น 1564 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงโหมดการดูดกลืน เนื่องจากการสั่นแบบยืดหด C=C ของ Basal Plane ของถ่านกัมมันต์ [20, 21, 26] ตำแหน่งเลขคลื่น 1463 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงโหมดการสั่นแบบดัดโค้ง C-H ใน Basal Plane [22-25] และตำแหน่งเลขคลื่น 1125 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึง C-O ในคาร์บอกซิล [22, 24-27] สเปกตรัม FT-IR ของ AC-S-800 มีตำแหน่งเลขคลื่น 3464 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) [19-21] ตำแหน่งเลขคลื่น 1768

เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงอัลดีไฮด์ที่เกิดโดยหมู่ไฮดรอกซิล [21, 25] ตำแหน่งเลขคลื่น 1451 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงโหมดการสั่นแบบดัดโค้ง C-H ใน Basal Plane [22-25] ตำแหน่งเลขคลื่น 1104 เซนติเมตร⁻¹ แสดงถึงการสั่นแบบยืดหด C-OH [27] จากสเปกตรัม FT-IR ของ C-800 C-S-800 และ AC-S-800 จะเห็นว่ามีส่วนที่ขององค์ประกอบหลักเหมือนกัน แต่จะแตกต่างกันที่ตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง 1000 ถึง 1500 เซนติเมตร⁻¹ เพียงเล็กน้อยแสดงว่าการไฮโดรไลซิส การคาร์บอนไนซ์ และการกระตุ้นเชิงความร้อนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมีน้อยมากเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของคาร์บอนโมโนลิท



บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินโครงการ

การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น สามารถเตรียมได้จากการคาร์บอนไนซ์และการกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เส้นใยบวบแห้งเป็นวัสดุตั้งต้น การคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดรูพรุนขนาดไมโครพอร์เพียงอย่างเดียว ในขณะที่การกระตุ้นเชิงความร้อนด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้เกิดรูพรุนขนาดไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท

5.1.1 คาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากการคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจน

คาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งที่มีการไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรไมโครพอร์สูงกว่าคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งที่ไม่ผ่านการไฮโดรไลซิสและการคาร์บอนไนซ์เพียงอย่างเดียวไม่ทำให้เกิดมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิท

5.1.2 คาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากการกระตุ้นเชิงความร้อนภายใต้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

คาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากการกระตุ้นเชิงความร้อนภายใต้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดรูพรุนขนาดไมโครพอร์และมีโซพอร์ โดยที่พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้โมโนลิทเสียรูป

ดังนั้นการกระตุ้นเชิงความร้อนภายใต้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส สามารถสร้างไมโครพอร์และมีโซพอร์บนคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมได้ ในขณะที่การคาร์บอนไนซ์ภายใต้แก๊สไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวสามารถทำให้เกิดไมโครพอร์เท่านั้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในขั้นตอนการเตรียมคาร์บอนโมโนลิทควรทำด้วยความระมัดระวังและสะอาดเพื่อป้องกันสิ่งปนเปื้อน และการเก็บรักษาคาร์บอนโมโนลิทควรเก็บในตู้สุญญากาศ จะได้นำไปวิเคราะห์ผลได้อย่างแม่นยำ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Luangona, B., Siyasukhb, A., Winayanuwattikunc, P., Tanthapanichakoond, W. and Tonanona, N. (2012). Flow-through immobilization of *Candida rugosa* lipase on hierarchical micro/macroporous carbon monolith. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Vol. 75, pp. 80-85.
-
- [2] Taer, E., Deraman, M., Talib, I. A., Awitdrus A., Hashmi, S.A., and Umar, A. A. (2011). Preparation of a Highly Porous Binderless Activated Carbon Monolith from Rubber Wood Sawdust by a Multi-Step Activation Process for Application in Supercapacitors. **Int. J. Electrochem.**, Vol. 6, pp. 3301-3315.
-
- [3] Xia, K., Gao, Q., Jiang J. and Hu, J. (2008). Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. **Carbon**, Vol. 46, pp. 1718-1726.
- [4] Young, S.Y., Kim, D.Y., Park, H.H., Tak, Y. and Jin, H.J. (2012). 3D hierarchical porous carbons containing numerous nitrogen atoms as catalyst supports for PEMFCs. **Synthetic Metals**, Vol. 162, pp. 2337-2341.
- [5] Tzeng, S.S., Hung, K.H. and Ko, T.H. (2006). Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. **Carbon**, Vol. 44, pp. 859-865.
- [6] Liou, T.H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 158, pp. 129-142.
- [7] Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama K., and Watkinson P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, Vol. 38, pp. 1873-1878.
- [8] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Mart´inez-Alonso, A., Sua´rez-Garc´ıa, F. and Tasco´n, J.M.D. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, Vol. 40, pp. 1493-1505.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [9] ธีราพงษ์ วิจิตตานต์. (2554). **ถ่านกัมมันต์ การผลิตและการนำไปใช้** (หน้า 19-22). กรุงเทพมหานคร: คลังนานาวิทยา.
-
- [10] H. Jankowska, A. Swoatkowski, and J. Choma. (1991). **Active Carbon** (pp. 150-176). Poland: Ellis Horwood Limited.
- [11] V. Minkova, M. Razvigorova, E. Bjornbom, R. Zanzi, T. Budinova and N. Pegrov. (2001). Effect of water vapor and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis product from biomass. **Fuel Proc Technol**, Vol. 40, pp. 53-61.
-
- [12] F. Rodriguez, F. Reiniso, M. Molina and M. Sabio (1992). Activated Carbon from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation. **Carbon**, Vol. 30, pp. 1111-1118.
- [13] D. Faust, D. Samuel M. Aly and M. Osman. (1987). **Adsorption Processes for Water treatment** (pp. 315-370), USA: John Wiley and Sons.
- [14] F. Derbyshire, M. Jagtoyen and M. Thwaites. (1995). **Activated Carbons- Production and Application**, Vol. 35, pp. 227-252.
- [15] บุญชัย ตระกูลหะชัย. (2537). การผลิตกะลาตาลโตนดในฟลูอิดไธซ์เบด. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร.
- [16] S. Drunauer, P.H. Emmett and E. Teller. (1938). Adsorption of gasses in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc**, Vol. 60, pp. 309-319.
- [17] Khalilia, R.N., Campbella, M., Sandib, G. and Golas, J. (2000). Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, Vol. 38, pp. 1905-1915.
- [18] อติศักดิ์ ไสยสุข. (2551). การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นโดยไม่ใช้เทมเพลต. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [19] V. Gomez-Serra, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle and C. Valenzuela-Calahorro. (1996). FT-IR study of rockrose and of activated carbon. *J Anal Appl Pyrol*, Vol. 36, pp. 71-80.
- [20] J. Zawadzki. (1989). IR spectroscopy in carbon surface chemistry. *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 21, pp. 180-200.
- [21] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski. (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, Vol. 35, pp. 1799-1810.
- [22] C. Moreno, C. Castilla, F. Carrasco, F. Marin and J. Utrilla. (1998). Effect of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, Vol. 36, pp. 145-151.
- [23] C. Moreno, C. Castilla, M.V. Lepez, M.V. Ramon, F. Carrasco and F. Marin. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, Vol. 38, pp. 1995-2001.
- [24] P. Burg, D. Cagniant. (2007). Characterization of carbon surface chemistry. Edited by Radovic LA, *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 30, pp. 150-153.
- [25] Fanning, P.E. and Vannice. (1993). M.A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*, Vol. 31, pp. 721-730.
- [26] F.J. Lopez-Garzon, M. Domingo-Garcia, M. Perez-mendoza and V. Gomez-Serrano. (2003). Textural and chemical surface modifications produced by some oxidation treatments of a glassy carbon. *Langmuir*, Vol. 19, pp. 2838-2844.
- [27] กนกวรรณ แวนนำ และนิริรัตน์ อรุณวิง. (2555). วิธีการเตรียมวัสดุตั้งต้น สำหรับผลิตเป็นคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น ที่มีรูปร่างแบบโมโนลิทจากเส้นใยบวบแห้งสายพันธุ์บวบกลมด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสและอัดเส้นใยด้วยความร้อน. วิทยุณานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรัตนนคร, พิษณุโลก.



ตัวอย่างการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

การคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะบนคาร์บอนโมโนลิทด้วยสมการ BET จะใช้ใช้การดูดซับ-การคายการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ซึ่งความสัมพันธ์ของการดูดซับ แสดงดังสมการที่ 1

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

เมื่อ P คือ ความดันของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคุมผิวของวัสดุด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุล

เต็มพอดี

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานในการดูดซับ

H_L คือ ความร้อนของการควบแน่น

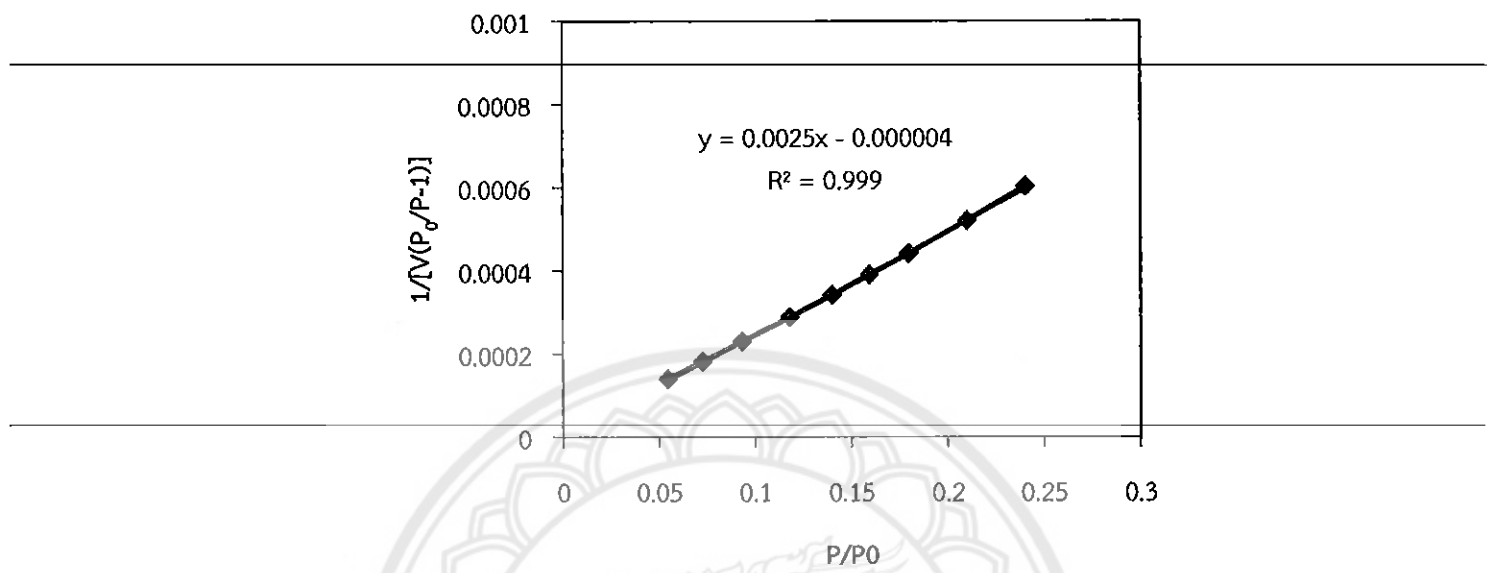
H_a คือ ความร้อนของการดูดซับระหว่างการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

P/P_0	V at STP (cm^3/g)	P_0/P	$1/[V(P_0/P-1)]$
0.0546	413.54	18.33147	0.000140
0.0724	430.49	13.80662	0.000181
0.0933	446.77	10.71754	0.000230
0.1180	462.98	8.47458	0.000289
0.1399	475.79	7.14796	0.000342
0.1596	486.40	6.26566	0.000390
0.1798	496.76	5.56174	0.000441
0.2102	511.50	4.75737	0.000520
0.2406	525.87	4.15628	0.000602

ทำการพล็อตกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $1/[V(P_0/P-1)]$ โดยให้แกน x เป็น P/P_0 และแกน y เป็น $1/[V(P_0/P-1)]$ ภายหลังจากการพล็อตกราฟ จะได้ความชันของกราฟ (S) และจุดตัดแกน y (I)



รูปที่ ก.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง P/P_0 กับ $1/[V(P_0/P-1)]$ ของตัวอย่าง AC-S-1000

จากกราฟ จะได้ความชันของกราฟ (S) = 0.0025 และ จุดตัดแกน y (I) = 0.000004

จากสมการ BET

$$V_m = \frac{(C-1)}{SC} = \frac{1}{S+I} = \frac{1}{0.0025 + 0.000004} = 399.361 \text{ cm}^3/\text{g}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนโมโนลิท สามารถหาได้จากสมการที่ 2

$$A_s = n_m a N_A \tag{2}$$

- A_s คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (ตารางเมตรต่อกรัม)
- N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23})
- n_m คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับใน 1 ชั้นโมเลกุล หรือเท่ากับ ($V_m / 22400$)
- a คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20})

$$A_s = (399.361/22400)(16.2 \times 10^{-20})(6.02 \times 10^{23})$$

$$A_s = 1738.7181 \text{ ตารางเมตรต่อกรัม}$$

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณปริมาตรไมโครพอร์ด้วยวิธี DR-method



การคำนวณปริมาตรไมโครพอร์ (V_{micro}) บนคาร์บอนโมโนลิทด้วยวิธีการของ Dubinin-Radushkevich (DR-method) จะอาศัยข้อมูลการดูดซับ-คายการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ซึ่งความสัมพันธ์ของ Dubinin-Radushkevich แสดงดังสมการที่ 3

$$\log(V_i) = \log(V_0) - \frac{kR^2T^2}{\beta^2} [\log(P_0/P)]^2 \quad (3)$$

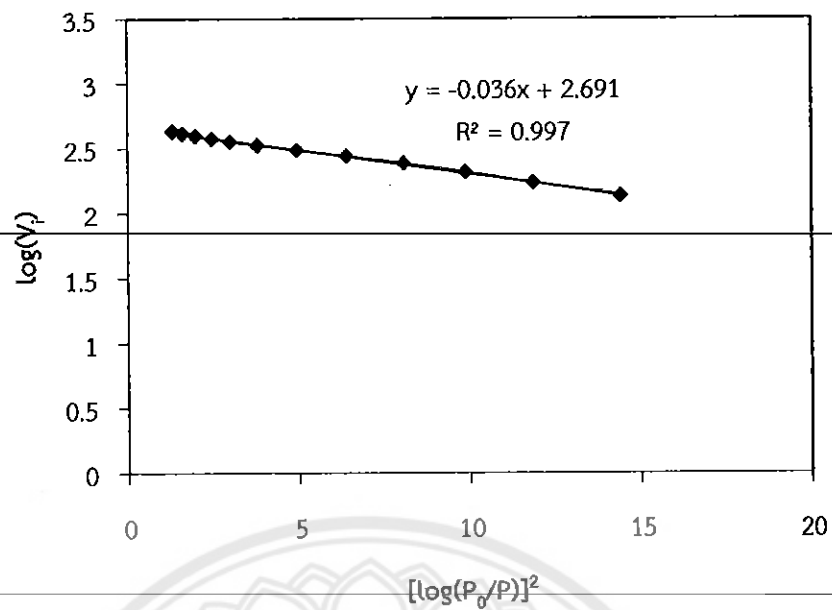
เมื่อ V_0 คือ ปริมาตรมิโซพอร์ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)

V_i คือ ปริมาตรการดูดซับที่ความดันใดๆ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม)

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

P/P_0	V at STP (cm^3/g)	P_0/P	$\log(V_i)$	$[\log(P_0/P)]^2$
0.00016	136.25	6251.17209	2.13434	14.40932
0.00036	172.35	2778.24082	2.23641	11.85955
0.00072	208.05	1389.10111	2.31817	9.87678
0.00144	242.94	694.54091	2.38550	8.07525
0.00296	276.40	337.89491	2.44154	6.39474
0.00596	307.33	167.81339	2.48760	4.94985
0.01128	334.65	88.66820	2.52459	3.79380
0.01864	357.56	53.65670	2.55335	2.99160
0.02704	375.68	36.98909	2.57482	2.45885
0.03911	394.90	25.56629	2.59649	1.98153
0.05455	413.54	18.33147	2.61652	1.59567
0.07243	430.49	13.80662	2.63396	1.29980

ทำการพล็อตกราฟระหว่าง $[\log(P_0/P)]^2$ กับ $\log(V_i)$ โดยให้แกน x เป็น $[\log(P_0/P)]^2$ และแกน y เป็น $\log(V_i)$ ภายหลังจากการพล็อตกราฟ จะได้จุดตัดแกน y ซึ่งจุดตัดแกน y สามารถนำไปหาปริมาตรไมโครพอร์ได้



รูปที่ ข.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $[\log(P_0/P)]^2$ กับ $\log(V_i)$ ของตัวอย่าง AC-S-1000

จากกราฟ จะได้จุดตัดแกน $y = 2.279$ ซึ่งหมายความว่า $\log(V_0) = 2.279 \text{ cm}^3/\text{g}$ เพราะฉะนั้น $V_0 = 490.9079 \text{ cm}^3/\text{g}$ ดังนั้นปริมาตรไมโครพอร์ของคาร์บอนโมโนลิท = $490.9079 \times 0.001546 = 0.7589 \text{ cm}^3/\text{g}$ เมื่อ $0.001546 =$ ค่าแฟกเตอร์ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจน

ภาคผนวก ค
ตัวอย่างการคำนวณปริมาตรมิโซพอร์ด้วยวิธี BJH-method



การคำนวณปริมาตรมีโซพอร์ (V_{micro}) บนคาร์บอนโมโนลิทด้วยวิธีการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH-method) จะอาศัยข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน และสมการ t-Model ซึ่งจากไอโซเทอม พบว่ามีโซพอร์มีลักษณะเป็นแบบสลิต ดังนั้นจึงใช้สมการ t-Model แบบสลิตของ de Boer ดังสมการที่ 4

$$\log(P/P_0) = \frac{-0.1611}{t^2} + 0.1682e^{-1.137t} \quad (4)$$

เมื่อ t คือ ความหนาของฟิล์ม (นาโนเมตร)

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

P/P0 (-)	V at STP (cm ³ /g)	t (nm)	rc (nm)	dp (nm)	Vc (cm ³ /g)	del Vc (cm ³ /g)	del t (nm)
0.9674	1166.20	2.63301	14.46444	34.19490	1.80411	-	-
0.9499	1127.60	2.00843	9.32707	22.67101	1.74440	0.059714	0.62458
0.9341	1096.50	1.72425	7.03221	17.51292	1.69629	0.048112	0.28418
0.9196	1071.60	1.58162	5.71962	14.60248	1.65777	0.038520	0.14263
0.9011	1039.80	1.42610	4.60344	12.05909	1.60857	0.049195	0.15552
0.8845	1015.30	1.33448	3.90603	10.48102	1.57067	0.037902	0.09162
0.8714	996.60	1.27540	3.48263	9.51606	1.54174	0.028929	0.05907
0.8606	982.55	1.22230	3.19332	8.83123	1.52000	0.021735	0.05311
0.8406	955.59	1.15506	2.76088	7.83189	1.47830	0.041707	0.06724
0.8240	935.99	1.10274	2.47643	7.15833	1.44798	0.030321	0.05232
0.8109	921.90	1.06868	2.28709	6.71154	1.42618	0.021797	0.03406
0.7885	896.12	1.01538	2.01748	6.06572	1.38630	0.039882	0.05330
0.7706	878.13	0.97730	1.83969	5.63398	1.35847	0.027831	0.03809
0.7576	865.63	0.95291	1.72694	5.35970	1.33913	0.019337	0.02439
0.7331	842.19	0.91196	1.54409	4.91210	1.30287	0.036262	0.04095
0.7152	826.40	0.87973	1.43022	4.61990	1.27844	0.024427	0.03223
0.6866	801.50	0.84216	1.27498	4.23429	1.23992	0.038520	0.03757
0.6661	785.47	0.81430	1.17987	3.98833	1.21512	0.024798	0.02787
0.6346	761.52	0.77833	1.05418	3.66502	1.17807	0.037051	0.03597
0.6134	746.61	0.75351	0.98089	3.46879	1.15501	0.023066	0.02482
0.5813	724.06	0.72212	0.88370	3.21165	1.12012	0.034885	0.03138
0.5601	710.58	0.70150	0.82706	3.05712	1.09927	0.020854	0.02063
0.5275	689.65	0.67304	0.74952	2.84513	1.06689	0.032379	0.02845

ตารางที่ ค.1 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

P/P0 (-)	V at STP (cm ³ /g)	t (nm)	rc (nm)	dp (nm)	Vc (cm ³ /g)	del Vc (cm ³ /g)	del t (nm)
0.5072	677.42	0.65586	0.70619	2.72411	1.04797	0.018920	0.01718
0.4755	657.34	0.63143	0.64488	2.55262	1.01690	0.031064	0.02443
0.4583	644.72	0.61769	0.61443	2.46424	0.99738	0.019523	0.01374
0.4294	623.11	0.59644	0.56709	2.32707	0.96395	0.033431	0.02125
0.4089	610.18	0.58230	0.53607	2.23675	0.94395	0.020003	0.01414
0.3726	591.08	0.55788	0.48559	2.08694	0.91440	0.029548	0.02442
0.3523	580.76	0.54437	0.45951	2.00776	0.89844	0.015965	0.01352
0.3173	563.75	0.52203	0.41763	1.87932	0.87212	0.026314	0.02233

t = Film thickness

rc = Core radius

dp = Pore width

Vc = Core volume

ตารางที่ ค.1 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

del dp (nm)	rc_bar (nm)	dp_bar (nm)	del Sp (m ² /g)	Com Sp (m ² /g)	del Vp (cm ³ /g)	Com Vp (cm ³ /g)	del Vp/del dp (cm ³ /g-nm)
-	-	-	-	-	-	-	-
11.52389	11.89576	28.43296	0.50198	0.50198	0.07136	0.07136	0.00619
5.15809	8.17964	20.09196	0.58819	1.09017	0.05909	0.13045	0.01146
2.91044	6.37591	16.05770	0.60415	1.69432	0.04851	0.17896	0.01667
2.54340	5.16153	13.33079	0.95310	2.64742	0.06353	0.24249	0.02498
1.57807	4.25474	11.27005	0.89081	3.53823	0.05020	0.29268	0.03181
0.96495	3.69433	9.99854	0.78306	4.32129	0.03915	0.33183	0.04057
0.68483	3.33797	9.17365	0.65115	4.97244	0.02987	0.36170	0.04361
0.99934	2.97710	8.33156	1.40093	6.37338	0.05836	0.42006	0.05840
0.67357	2.61866	7.49511	1.15789	7.53127	0.04339	0.46345	0.06442
0.44679	2.38176	6.93493	0.91517	8.44644	0.03173	0.49519	0.07103
0.64582	2.15228	6.38863	1.85299	10.29944	0.05919	0.55438	0.09165
0.43173	1.92858	5.84985	1.44305	11.74249	0.04221	0.59658	0.09776
0.27428	1.78332	5.49684	1.08436	12.82685	0.02980	0.62639	0.10866
0.44760	1.63551	5.13590	2.21714	15.04399	0.05694	0.68332	0.12720
0.29220	1.48715	4.76600	1.64254	16.68653	0.03914	0.72246	0.13396
0.38561	1.35260	4.42710	2.84787	19.53440	0.06304	0.78550	0.16348
0.24596	1.22743	4.11131	2.02036	21.55476	0.04153	0.82703	0.16885

ตารางที่ ค.1 (ต่อ) ข้อมูลการดูดซับ-การคายการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง AC-S-1000

del dp (nm)	rc_bar (nm)	dp_bar (nm)	del Sp (m ² /g)	Com Sp (m ² /g)	del Vp (cm ³ /g)	Com Vp (cm ³ /g)	del Vp/del dp (cm ³ /g-nm)
0.32331	1.11702	3.82667	3.31691	24.87168	0.06346	0.89050	0.19629
0.19622	1.01753	3.56690	2.26683	27.13851	0.04043	0.93093	0.20603
0.25714	0.93230	3.34022	3.74182	30.88033	0.06249	0.99342	0.24303
0.15453	0.85538	3.13439	2.43792	33.31825	0.03821	1.03163	0.24724
0.21199	0.78829	2.95112	4.10745	37.42570	0.06061	1.09223	0.28590
0.12102	0.72786	2.78462	2.59939	40.02509	0.03619	1.12842	0.29906
0.17149	0.67554	2.63837	4.59838	44.62347	0.06066	1.18909	0.35374
0.08838	0.62966	2.50843	3.10060	47.72407	0.03889	1.22797	0.44001
0.13718	0.59076	2.39565	5.65892	53.38300	0.06778	1.29576	0.49414
0.09032	0.55158	2.28191	3.62644	57.00944	0.04138	1.33713	0.45812
0.14981	0.51083	2.16184	5.78426	62.79370	0.06252	1.39966	0.41736
0.07918	0.47255	2.04735	3.37847	66.17218	0.03458	1.43424	0.43677
0.12844	0.43857	1.94354	6.00005	72.17223	0.05831	1.49255	0.45398

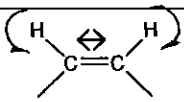
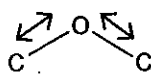
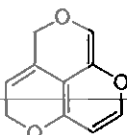
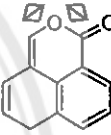
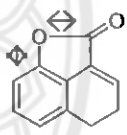
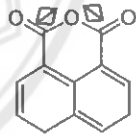
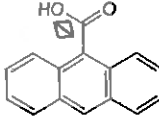
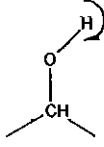
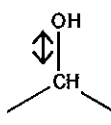
จากการคำนวณจะได้ ปริมาตรมีโซพอร์เท่ากับ 1.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม



ตารางที่ ง.1 หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของสารตามช่วงของความยาวคลื่น

IR Peak Band (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	อ้างอิง
~3200 - 3600	สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจน (N-H, O-H)	[19-21]
~1650 - 1850	<p>สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบไปด้วย C=O</p> <p>~1830 cm^{-1} : five-membered ring lactone</p> <p>~1737 cm^{-1} : five-membered ring lactone ที่เกิดโดยหมู่ไฮดรอกซิล</p>	[21, 25, 26]
	<p>~1810-1740 cm^{-1} : อัลดีไฮด์</p> <p>~1770 - 1670 cm^{-1} : อัลดีไฮด์ที่เกิด โดยหมู่ไฮดรอกซิล</p> <p>~1790 cm^{-1} : six-membered ring lactone</p> <p>~1711 cm^{-1} : six-membered ring lactone ที่เกิดโดยหมู่ไฮดรอกซิล</p> <p>~1750 cm^{-1} : หมู่คาร์บอกซิล</p> <p>~1660 - 1700 cm^{-1} : หมู่คาร์บอกซิลที่ เกิดโดยหมู่หมู่ไฮดรอกซิล</p>	
~1550 - 1650	<p>สอดคล้องกับโหมดการดัดงอเนื่องจากการสั่นแบบยืดหด C=C ของ Basal Plane ของถ่านกัมมันต์</p>	[20, 21,26]

ตารางที่ ง.1 (ต่อ) หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของสารตามช่วงของความยาวคลื่น

IR Peak Band (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน	อ้างอิง
~1350 - 1550	สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบตัดโค้ง C-H ใน Basal Plane	[22-25]
		
~1000 - 1300	สอดคล้องกับโหมดการดูดกลืนเนื่องจากการสั่นแบบยืดหด C-O	[22, 24-27]
		
	~1025 - 1141 cm ⁻¹ : หมู่ของวงแหวนอีเทอร์	
	~1230 - 1250 cm ⁻¹ : ether bridge ระหว่างวงแหวน	
	~1160 - 1370 cm ⁻¹ : C-O ในแล็กโตน	
	~980 - 1300 cm ⁻¹ : C-O ในอัลดีไฮด์	
	~1120 - 1200 cm ⁻¹ : C-O ในคาร์บอกซิล	
	~1160 - 1200 cm ⁻¹ : การสั่นแบบตัดโค้ง C-O-H	
	~1000 - 1220 cm ⁻¹ : การสั่นแบบยืดหด C-OH	
< 900	สอดคล้องกับการสั่นแบบตัดโค้ง Out-Of-Plane ของ C-C ใน Basal Plane ของถ่านกัมมันต์	[22-25]

ประวัติผู้ดำเนินโครงการ



ชื่อ นางสาวชนาพร บัวพันธ์
ภูมิลำเนา 158 หมู่ 3 ต. ศาลเจ้าไก่ต่อ อ. ลาดยาว
จ. นครสวรรค์

ประวัติการศึกษา

- จบระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสตรีนครสวรรค์
จ. นครสวรรค์
- ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับปริญญาตรีชั้นปีที่ 4
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail: aoo_auu-aii@hotmail.com



ชื่อ นายธีรพล วงศ์ถา
ภูมิลำเนา 12/1 หมู่ 1 ต. บ้านใหม่ อ. เมือง จ. พะเยา
ประวัติการศึกษา

- จบระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพะเยาประสาธน์
วิทย์ จ.พะเยา
- ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับปริญญาตรีชั้นปีที่ 4
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail: Thiraphon_tk@hotmail.com

ประวัติผู้ดำเนินโครงการ (ต่อ)



ชื่อ นางสาวสุนันทา สุชาศรี
ภูมิลำเนา 16 หมู่ 2 ต. เรียงราง อ. เสาไห้ จ. สระบุรี

ประวัติการศึกษา

- จบระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเสาไห้ “วิมลวิทยานุกูล” จ. สระบุรี
- ปัจจุบันกำลังศึกษาในระดับปริญญาตรีชั้นปีที่ 4 สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail: n_nanza@hotmail.com

