การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับขั้นโดยไม่ใช้เทมเพลต

สำนักงานวิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นายอดิศักดิ์ ไสยสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF HIERARCHICAL POROUS CARBON MONOLITH WITHOUT USING TEMPLATES

Mr. Adisak Siyasukh

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2008
Copyright of Chulalongkorn University

510638

Thesis Title	PREPARATION OF HIERARCHICAL POROUS CARBON MONOLITH WITHOUT USING TEMPLATES
By	Mr. Adisak Siyasukh
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D. Eng.
Thesis Co-advisor	Professor Emeritus Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D. Assistant Professor Nattaporn Tonanon, D.Eng.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

.... Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairperson
(Professor Piyasan Praserthdam, Ph.D.)

.... Thesis Advisor
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)

.... Thesis Co-advisor
(Professor Emeritus Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Nattaporn Tonanon, D.Eng.)

.... External Member
(Sorapong Pavasupree, Ph.D.)

.... Member
(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

.... Member
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

อดิศักดิ์ ไสยสุข : การเตรียมคาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับขั้นโดยไม่ใช้เทมเพลต. (PREPARATION OF HIERARCHICAL POROUS CARBON MONOLITH WITHOUT USING TEMPLATES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศาสตราภิชาน ดร.วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล , ผศ.ดร.ณัฐพร โทณานนท์, 108 หน้า.

คาร์บอนโมโนลิทที่มีรูพรุนแบบลำดับขั้นประกอบไปด้วยโครงสร้างรูพรุนสองขนาดคือโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่มีการเชื่อมทะลุถึงกันและโครงสร้างรูพรุนขนาดนาโนพอร์ ซึ่งโดยปรกติสามารถเตรียมได้ด้วยการลอกแบบโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้นจากวัสดุอนินทรีย์ที่ใช้เป็นเทมเพลต อย่างไรก็ดี วิธีการดังกล่าวก็มีความซับซ้อนมากเนื่องด้วยว่าจำเป็นต้องกำจัดเทมเพลตทิ้งในภายหลัง รวมไปถึงโครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนที่ได้ยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างรูพรุนของเทมเพลตอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นการค้นคว้าหาวิธีการเตรียมคาร์บอนโมโนลิทที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้นแบบใหม่โดยไม่จำเป็นต้องใช้เทมเพลตในกระบวนการเตรียม ซึ่งในงานวิจัยนี้จะนำเสนอสองวิธีแบบใหม่ ดังนี้

วิธีการเตรียมแบบแรก คือ การระดมยิงด้วยคลื่นเหนือเสียงที่มีความถี่คงที่ 20 กิโลเฮิรตซ์ ตลอดระยะเวลาที่เกิดปฏิกิริยาโซล เจล ของการสังเคราะห์ รีโซซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (อาร์-เอฟ) เจล ทำให้สามารถเตรียม อาร์-เอฟ เจล ที่มีลักษณะเป็นแท่งโมโนลิทซึ่งประกอบไปด้วยโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมทะลุถึงกัน หลังจากนั้น อาร์-เอฟ เจลที่ได้ถูกนำไปคาร์บอไนซ์เซชันต่อด้วยแก๊สไนโตรเจน ซึ่งจะทำให้ได้คาร์บอนโมโนลิทซึ่งไม่ได้เพียงแต่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมทะลุถึงกันเช่นเดียวกับ อาร์-เอฟ เจล เท่านั้น แต่ยังมีรูพรุนระดับไมโครพอร์อยู่บนผนังรูพรุนของแมคโครพอร์อีกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิระหว่างการสังเคราะห์ อาร์-เอฟ เจล ค่าพีเอชในช่วงแรกของสารละลาย อาร์-เอฟ และกำลังของคลื่นเหนือเสียงที่ระดมยิงว่ามีผลต่อโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมทะลุถึงกันของคาร์บอนโมโนลิทที่เตรียมได้อย่างไร ผลการศึกษาพบว่า ปัจจัยเหล่านั้นส่งผลอย่างมากต่อทั้งรูปร่างแบบโมโนลิทและโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมทะลุถึงกันของคาร์บอนที่เตรียมได้ นอกจากนั้น แอคติเวตคาร์บอนโมโนลิทที่มีทั้งโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้นของไมโครพอร์บนแมคโครพอร์ และมีหมู่ฟังค์ชันที่เกี่ยวกับออกซิเจน ยังสามารถเตรียมได้ในเวลาที่สั้น (ประมาณ 30 นาที) โดยการกระตุ้นอาร์-เอฟโมโนลิทด้วยความร้อนโดยตรงภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่แอคติเวตคาร์บอนโมโนลิทที่มีทั้งโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้นของไมโครพอร์และมีโซพอร์บนแมคโครพอร์ และมีหมู่ฟังค์ชันที่มีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบ ยังสามารถเตรียมได้ด้วยการแอคติเวตอาร์-เอฟโมโนลิทโดยตรงในเวลาที่สั้น (ประมาณ 30 นาที) ด้วยวิธีการเติมแคลเซียมไนเตรตแล้วตามด้วยการกระตุ้นด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์

สำหรับวิธีการที่สองเป็นการเตรียม อาร์-เอฟ เจล ที่มีลักษณะเป็นแท่งโมโนลิทซึ่งประกอบไปด้วยโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ที่เชื่อมทะลุถึงกัน ด้วยการเหนี่ยวนำการตกตะกอนของสารละลายอาร์-เอฟในช่วงปลายของการกลายเป็นเจล ระยะเวลาที่เติมน้ำและปริมาตรของน้ำที่เติมเป็นปัจจัยหลักในการเตรียม อาร์-เอฟ เจล ที่มีโครงสร้างดังกล่าว จากนั้นสามารถเตรียมแอคติเวตคาร์บอนโมโนลิททีมีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้นได้ ด้วยวิธีการกระตุ้นโดยตรงทั้งแบบกระตุ้นด้วยความร้อนหรือใช้สารเคมีภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์

ภาควิชา......................วิศวกรรมเคมี......................	ลายมือชื่อนิสิต......................................
สาขาวิชา....................วิศวกรรมเคมี......................	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา............................
ปีการศึกษา..............2551..................................	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม........................
	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม........................

4871830021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: ACTIVATED CARBON / HIERARCHICAL POROUS STRUCTURE/ MONOLITH / RESORCINAL-FORMALDEHYDE GEL / POROSITY

ADISAK SIYASUKH: PREPARATION OF HIERARCHICAL POROUS CARBON MONOLITH WITHOUT USING ANY TEMPLATES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., THESIS COADVISORS: PROF. EMER. WIWUT TANTHAPANICHAKOON, Ph.D., ASST. PROF. NATAPORN TONANON, D.Eng., 108 pp.

Carbon monolith with hierarchical porous structure containing both interconnected macroporous and nanoporous structure are generally prepared by replicating from a hard template of inorganic material with similar porous structure. However, the preparing method is very complicate because of because the template removal is needed. Besides the porous structure of the carbon monolith is depended on the template. This research, therefore, focuses on the new effective method without using any templates for synthesis the monolithic carbon containing the hierarchical porous structure. Two effective methods are introduced.

The first method is an irradiation of ultrasonic wave at constant frequency of 20 kHz during sol-gel process of resorcinol-formaldehyde (RF) gel synthesis. Consequently, the RF monolith gel consisting of the interconnected macroporous structure can be obtained. Afterwards, the carbonization with N_2 is performed in order to prepare the carbon monolith from the RF monolith gel. The carbonized carbon monolith not only consists with the interconnected macropores as well as the RF monolith, but also has the microporosities on the macropore walls. Additionally, the effect of sol-gel temperature, initial pH value of the resorcinol-formaldehyde solution and ultrasonic power on the interconnected macroporous structure of the carbonized carbon monolith are also investigated. These parameters strongly result in both the obtained monolith shape and the interconnected macropores of the carbon monolith. Moreover, the activated carbon monolith containing both bi-modal microporosities on macropore structure and oxygenated functional groups can directly prepared at low retention time (~30min) by direct thermal activation with CO_2 of the interconnected macroporous RF monolith gel, whereas the activated carbon monolith containing both tri-modal micro-/meso-/ macropore structure and oxygenated functional groups can be prepared at low retention time by direct chemical activation by impregnation of $Ca(NO_3)_2$ followed by activating with CO_2.

The second method is an inducing the inverse-phase suspension of the RF solution at nearly complete gel-formation with adding water. The RF monolith gel with the interconnected macroporous structure can be obtained. Sol-gel keeping time and volume of adding water are the important key parameters for achievements of both obtained monolith shape and interconnected macropores. Afterwards, the direct thermal activation and the direct chemical activation are carried out under the same condition in order to generate the microporosities and mesoporosites in the obtained carbon monolith.

Department......Chemical Engineering...... Student's signature...A. Siyasukh...

Field of study.....Chemical..Engineering..... Advisor's signature...T. Charinpanitkul...

Academic year.........2008.................... Co-advisor's signature...W. Tanthapanichakoon...

Co-advisor's signature...Nattaporn Tonanon...

ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation is the summary of the research conducted at the Particle Technology and Material Processing Laboratory, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University from 2005 to 2008. This work has been partially supported by Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST)/NSTDA and the 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund).

The author would like to express his sincere appreciation to Professor Emeritus Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D., Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng., and Assistant Professor Nattaporn Tonanon, D.Eng., who are at Chulalongkorn University, not only for their constant supervisions and warmhearted encouragement throughout the course of this study, but also for giving an opportunity to study on this challenging and interesting subject. Without their sincere helps and enlightening advices, this work would not have been achieved.

The author would like to acknowledge Professor Hajime Tamon, Ph.D, who is at Kyoto University, for his useful comments for preparation of papers to publish in international journals.

The author would like to acknowledge Professor Piyasan Praserthdam, Ph.D, Sorapong Pavasupree, Ph.D, Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D, and Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D, for their useful comments and participation as the thesis committees.

The author would like to acknowledge the hospitality of Siriporn Larpkiattaworn, Ph.D., for porosity measurement by mercury porosimeter, Mrs. Rujiporn Prateepasen and Miss Sirirut Phongthong for her kind helps in SEM measurement.

Furthermore, the author is deeply indebted Mr. Patompong Maneeprom and Mr. Yunyong Wareenin for collaborative teamwork to develop the new method for preparation of the activated carbon monolith with hierarchical porous structure. The author also would like to acknowledge Mr. Wannadara Intrarapanya, Laboratory Staff at Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for his supporting on technical assistance.

The author would like to close this dissertation with his deepest appreciation to his family and Miss Benjamas Nillsuwan for their love, constant encouragement and warmhearted support.

CONTENTS

PAGE

CHAPTER

PAGE

CHAPTER

PAGE

CHAPTER

PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

PAGE

NOMENCLATURE

C	= Sodium carbonate
C/W	= Ratio of sodium carbonate to water [mol/m^3]
$Ca(NO_3)_2$	= Calcium nitrate
CO_2	= Carbon dioxide
d_p	= Macropore size [μm]
F	= Formaldehyde
FT-IR	= Fourier Transform Infrared Spectroscopy
M	= Molar [mol/liter]
N_2	= Nitrogen
ND	= Not dertermined
P/P_0	= Relative pressure of N_2 gas [-]
pH_{Init}	= Initial pH value of RF solution [-]
P_{US}	= Power of ultrasonic irradiation [W]
R	= Resorcinol
R/F	= Mol ratio of resorcinol to formaldehyde [-]
R/W	= Mol ratio of resorcinol to water [-]
RF	= Resorcinol-formaldehyde gel
r_p	= Peak value of mesopore size distribution [nm]
S_{BET}	= Specific surface area determined by BET model [m^2/g]
SEM	= Scanning electron microscopy
S_{sp}	= Specific surface area determined by average from S_{BET} and $S_{t\text{-}plot}$ [m^2/g]
STP	= Standard temperature (0 °C) and pressure (1 atm)
$S_{t\text{-}plot}$	= Specific surface area determined by t-plot model [m^2/g]
t_{AD}	= Gel keeping time before adding water [hr]
T_D	= Activating temperature [°C]
t_D	= Activating time [hr]
T_{US}	= Gel-formation temperature during ultrasonic irradiation [°C]
t_{US}	= Ultrasonic irradiation time [hr]
V	= Adsorption volume at STP of N_2 [cm^3/g]
V_{macro}	= Macropore volume [cm^3/g]

V_{meso} = Mesopore volume [cm^3/g]

V_{micro} = Micropore volume [cm^3/g]

W = Water

W_{AD}/RF = Volume ratios of the adding water to RF solution [-]