

**DEVELOPMENT OF A CARBON AEROGEL COMPOSITE FILM FOR GAS
SENSOR**



Darunee Sukanan

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University
2010



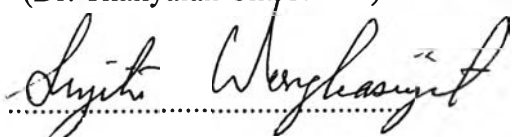

530033

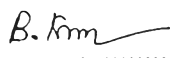
Thesis Title: Development of a Carbon Aerogel Composite Film for Gas Sensors
By: Darunee Sukanan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Somboon Sahasithiwat

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

 (Dr. Thanyalak Chaisuwan)	 (Dr. Somboon Sahasithiwat)
 (Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)	 (Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5172004063: Polymer Science Program

Darunee Sukanan: Development of a Carbon Aerogel Composite Film for Gas Sensors

Thesis Advisors: Dr. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Somboon Sahasithiwat 57 pp.

Keywords: Composite/ Conductive filler/ Carbon aerogel/ Polybenzoxazine

New organic aerogel was synthesized via thermal curing reaction of a novel type of phenolic resin called polybenzoxazine. The subsequent carbon aerogel (CA) was generated by pyrolysis of the organic aerogel at high temperature under inert atmosphere. Further activation of CA resulted in an activated CA. The CA and activated CA have surface area of 466 m²/g and 917 m²/g with uniform mesopore radius of 2.4 nm and 2.5 nm, respectively. New gas sensing conductive polymer composites, fabricated from poly (vinyl alcohol) and polybutadiene filled with polybenzoxazine-based CA, have been investigated for organic vapor detection. The experimental results showed that high polar poly (vinyl alcohol) gave a higher response to high polar solvent, ie. water, and moderate polar solvent, ie. Acetone, but a lower response to low polar solvent, ie. n-hexane and toluene. On the other hand, the response of non-polar polybutadiene was excellent to n-hexane and toluene but not to water and acetone. Moreover, CA polymer composites showed better gas response compared to graphite polymer composites since CA is a nano-porous material, which has a high adsorption capacity. Moreover, CA polymer composites showed good reproducibility as the electrical resistance came back to the original value when they were exposed to N₂ gas. This study shows that CA composite films have potential to be used as gas sensors.

บทคัดย่อ

คารุณี สุขอนันต์ : การพัฒนาแผ่นฟิล์มคาร์บอนแอโรเจลคอมโพสิตนำไฟฟ้าเพื่อใช้สำหรับแก๊สเซ็นเซอร์ (Development of a Carbon Aerogel Composite Membrane for Gas Sensors) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ดร.สมบุญ สหสิทธิวัฒน์ 57 หน้า

ออกแกนิกแอโรเจลชนิดใหม่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่พัฒนาขึ้นมาใหม่ เรียกว่า พอลิเบนซอกซาซีน ในการผลิตคาร์บอนแอโรเจล ออกแกนิกแอโรเจลจะถูกนำไปไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศเฉื่อยที่อุณหภูมิสูง จากนั้นคาร์บอนแอโรเจลจะถูกนำไปผ่านกระบวนการพัฒนาทางกายภาพทำให้ได้เป็นคาร์บอนแอโรเจลที่ผ่านการพัฒนาทางกายภาพแล้ว คาร์บอนแอโรเจลมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 466 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.4 นาโนเมตร ส่วนคาร์บอนแอโรเจลที่ผ่านการพัฒนาพื้นที่ผิวแล้วมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 917 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 2.5 นาโนเมตร ในการผลิตคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้เพื่อใช้ในการพัฒนาเป็นแก๊สเซ็นเซอร์ พอลิเมอร์คอมโพสิตชนิดนี้ทำขึ้นจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิবিวตะไดอินที่มีคาร์บอนแอโรเจลที่ผลิตจากพอลิเบนซอกซาซีนเป็นฟิวเลอร์ จากผลการทดลองพบว่า การตอบสนองของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งมีสภาพการเป็นขั้วสูงจะตอบสนองต่อสารละลายที่มีขั้วสูงเช่นน้ำได้ดี และตอบสนองต่อสารละลายอะซิโตนได้ปานกลาง แต่จะตอบสนองต่อเฮกเซนได้น้อย และไม่ตอบสนองต่อโทลูอิน ในทางกลับกัน พอลิবিวตะไดอินซึ่งมีสภาพการเป็นขั้วต่ำ จะตอบสนองต่อสารละลายไม่มีขั้วเช่นเฮกเซนและโทลูอินได้ดี ตอบสนองได้ปานกลางกับอะซิโตน แต่จะไม่ตอบสนองกับน้ำ อย่างไรก็ตามผลการตอบสนองของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีคาร์บอนแอโรเจลเป็นฟิลเลอร์จะสูงกว่าคอมโพสิตที่มีแกรไฟท์เป็นฟิลเลอร์ เนื่องจากคาร์บอนแอโรเจลมีคุณสมบัติเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดนาโน ส่งผลให้มีค่าการดูดซับสูงยิ่งไปกว่านั้น การคืนสู่สภาพเดิมของคาร์บอนแอโรเจลพอลิเมอร์คอมโพสิตจะเป็นไปอย่างรวดเร็วหลังปล่อยไนโตรเจนเข้าไปในระบบการทดลอง ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนแอโรเจลคอมโพสิตฟิล์มมีศักยภาพที่จะพัฒนาเป็นแก๊สเซ็นเซอร์ได้ดี

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Dr. Thanyalak Chaisuwan, Associate Professor Sujitra Wongkasemjit and Dr. Somboon Sahasithiwat, who not only originated this work, but also gave her continuous support, good suggestion, intensive recommendation and for the help, patience, encouragement throughout the course of this research. In addition, the author deeply thanks to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr for kindly serving on her thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing her thesis.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand, and for the equipments support provided by the National Metal and Materials Technology Center, Thailand of this research.

She appreciates all Professors for their invaluable knowledge and all staffs for their assistances at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

She would like to thank Ms. Laongdao Menbangpung, all Sujitra's and Thanyalak's group members for their helps, good suggestions, friendship and all the good memories.

Finally, she would like to thank her family who gave their love, understanding, encouragement, and financial support during her studies.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
Abbreviations	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 13
3.1 Materials	13
3.2 Equipment	13
3.3 Methodology	14
3.3.1 Preparation of Carbon Aerogel	14
3.3.2 Characteristics of Polybenzoxazine and Carbon Aerogel Derived from Polybenzoxazine	15

CHAPTER		PAGE
IV	HIGH PERFORMANCE HYBRID COMPOSITE CONDUCTIVE FILM: DEVELOPMENT TOWARDS SMART MATERIALS FOR GAS SENSOR APPLICATIONS	17
	4.1 Abstract	17
	4.2 Introduction	18
	4.3 Experimental	19
	4.3.1 Materials	19
	4.3.2 Equipment	19
	4.3.3 Methodology	20
	4.4 Results and Discussion	22
	4.4.1 Characterization of Polybenzoxazine-based Aerogel	22
	4.4.2 Conductive films morphology	28
	4.5 Conclusions	44
	4.6 Acknowledgements	44
	4.7 References	45
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	51
	REFERENCES	52
	CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparative properties of various high performance polymers	4
2.2	Definitions about porous solids	9
4.1	The physical characteristics of conductive fillers	35
4.2	The list of the dielectric constant and polarity index of organic vapors	38
4.3	The concentration of organic vapors carried by N ₂ gas in the sensor testing	40

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Chemical structure of Bisphenol-A and methylamine based benzoxazine monomer.	6
2.2	SEM of carbon aerogel with RC ratio 500 and RF mass concentration 30% (Shen <i>et al.</i> , 2004).	7
2.3	SEM of carbon aerogel with RC ratio 1000 and RF mass concentration 30% (Shen <i>et al.</i> , 2004).	7
3.1	SEM of carbon aerogel with RC ratio 1500 and RF mass concentration 30% (Shen <i>et al.</i> , 2004).	8
4.1	Interdigitated electrode.	16
4.2	The scheme of the electrical measurement.	16
4.3	Interdigitated electrode.	21
4.3	The scheme of the electrical measurement.	22
4.4	IR spectra of (a) fully cured polybenzoxazine (b) partially cured polybenzoxazine.	23
4.5	¹ H-NMR spectrum of polybenzoxazine.	24
4.6	DSC profiles of (a) fully cured benzoxazine precursor (b) partially cured benzoxazine precursor.	25
4.7	TGA thermogram during the pyrolysis of the polybenzoxazine-based organic aerogel.	26
4.8	SEM micrographs of (a) organic aerogel (b) carbon aerogel.	27
4.9	XRD pattern of polybenzoxazine-base carbon aerogel.	27
4.10	Microscale morphology of activated CA/PB a) 32 wt% activated CA in PB b) 38 wt% activated CA in PB c) 47 wt% activated CA in PB observed by optical microscope.	29
4.10	Electrical resistance of polybutadiene filled with a) CA b) activated CA c) graphite.	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.11	Electrical response of a) CA/PB composite b) activated CA/PB composite C) graphite/PB composite with different contents of fillers to toluene vapour.	33
4.12	Electric response of composites with different conductive fillers on species of organic solvent vapors.	34
4.13	Infrared absorbance spectra of a) activated CA/PB film b) activated CA/PB film after exposing to toluene vapor 5 min c) activated CA/PB film after exposing to toluene vapor 10 min.	35
4.14	The peak area at 1490 cm^{-1} of composite film with different fillers after exposing to toluene vapor as a function of time.	36
4.15	Typical cyclic responses of electrical resistance of activated CA filled PB against a) toluene vapor b) hexane c) acetone as a function of time.	38
4.16	Sensitivity of activated CA/PB composite to different kind of organic vapors.	40
4.17	Electrical resistance of activated CA/PVA composite with activated CA content.	41
4.18	Electrical response of activated CA/PB composite with activated CA content.	42
4.19	Electric response of activated CA/PVA composite on species of organic solvent vapors.	42
4.20	Sensitivity of activated CA/PVA composite to different kinds of organic vapors.	43

ABBREVIATIONS

CA	Carbon aerogel
PB	Polybutadiene
PVA	Poly (vinyl alcohol)