



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์และวิเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมเพื่อการประยุกต์ใช้ในไบโอพลาสติกและเครื่องสำอาง	
	Synthesis and characterization of ZSM-5 porous material for bioplastics and cosmetics application	
ชื่อนิสิต	นางสาวชนิสรา จันทรงชี	เลขประจำตัว 6033409223
ภาควิชา	ฟิสิกส์	
ปีการศึกษา	2563	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อโครงการ การสังเคราะห์และวิเคราะห์วัสดุพูน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมเพื่อการ
ประยุกต์ใช้ในไบโอพลาสติกและเครื่องสำอาง

ผู้จัดทำโครงการ นางสาวชนิสรา จันทร์งษ์


อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุคคณศ ตุงคะสมิต


ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2563

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะ
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2563

คณะกรรมการได้ตรวจรับรองรายงานฉบับนี้แล้ว


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย เกียรติกมลชัย)


..... กรรมการสอบ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โฮตัก)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุคคณศ ตุงคะสมิต)

หัวข้อโครงการ	การสังเคราะห์และวิเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมเพื่อการประยุกต์ใช้ในไบโอพลาสติกและเครื่องสำอาง
ผู้จัดทำโครงการ	นางสาวชนิสรา จันทร์รังษี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุคคณศ ตุงคะสมิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2563

บทคัดย่อ

โครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่มีรูพรุนขนาดเล็กได้สำเร็จ และทำการเจือด้วยไนโอเบียม (Nb-doping) ด้วยวิธีการ Direct synthesis ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางด้านฟิสิกส์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าวัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมยังคงรักษาโครงสร้างของ ZSM-5 ไว้ได้หลังจากทำการเจือไนโอเบียมเข้าไป (3% โดยโมล) แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นยอดกราฟของไนโอเบียมออกไซด์ได้อย่างชัดเจน และจากการคำนวณหาขนาดของผลึก ขนาดของผลึก ZSM-5 มีขนาดประมาณ 31 นาโนเมตร และผลึกของ Nb-ZSM-5 มีขนาดประมาณ 18 นาโนเมตร ผลจากการศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ Nb-ZSM-5 นั้นมากกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ ZSM-5 แต่ปริมาตรและขนาดของรูพรุนนั้นมีเท่ากัน

คำสำคัญ: ZSM-5, Nb-doped catalysts

Title	Synthesis and characterization of ZSM-5 porous material for bioplastics and cosmetics application
Name	Chanisara Chantharangsi
Adviser	Sukkaneste Tungasmita
Major	Physics
Academic year	2563

Abstract

In this work, the microporous ZSM-5 materials were successfully synthesized and doped with niobium by using direct synthesis method. All synthesized products were characterized for their physical properties by using X-ray powder diffraction, N₂ adsorption-desorption and scanning electron microscopy. The results from crystal structure analysis using X-ray powder diffraction showed that the niobium-doped ZSM-5 porous material can maintain the structure of the ZSM-5 crystal after doping with niobium (at 3% by mol) but it was not possible to clearly identify the peaks related to niobium. From the calculation, the crystallite size of ZSM-5 and Nb-ZSM-5 was about 31 and 18 nm, respectively. The results from N₂ adsorption-desorption showed that the specific surface area of Nb-ZSM-5 is larger than ZSM-5 but the pore volume and pore diameter are the same.

Keywords: ZSM-5, Nb-doped catalysts

กิตติกรรมประกาศ

โครงการงานการสังเคราะห์และวิเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมเพื่อการประยุกต์ใช้ในไบโอพลาสติกและเครื่องสำอางสำเร็จรูปได้ด้วยดีตามวัตถุประสงค์ของโครงการ ด้วยความช่วยเหลือและคำแนะนำ จากหลาย ๆ บุคคล ผู้จัดทำขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุคตเณศ ตุงคะสมิต ที่ให้คำแนะนำ และช่วยเหลือในส่วนของความรู้ทางวิชาการ เทคนิคการทดลอง แนวคิดและคอยแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ จนทำให้โครงการเล่มนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล ตุงคะสมิต อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี ที่ช่วยเหลือแนะนำและให้คำปรึกษาในส่วนของความรู้วิชาการ เทคนิคการทดลอง อุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ รวมไปถึงสถานที่ทำวิจัย

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมชาย เกียรติกมลชัย และรองศาสตราจารย์ ดร.สตรีรัตน์ โฮตค คณะกรรมการสอบโครงการ ที่สละเวลาส่วนตัวมาเป็นกรรมการในการสอบโครงการครั้งนี้ ตลอดจนการตรวจสอบและให้คำแนะนำในการแก้ไขข้อผิดพลาดที่เจอในโครงการ

ขอขอบคุณ คุณสาวตรี เพ็งบุญ นิสิตปริญญาเอก สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์โพลีเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่คอยให้คำแนะนำ อธิบายข้อสงสัยที่เกี่ยวกับการทดลองและการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ต่าง ๆ และขอขอบคุณสมาชิกในแลปทุกคนที่คอยช่วยเหลือในด้านการทดลองและให้คำแนะนำที่ดีมาโดยตลอด

ท้ายนี้ขอขอบคุณรุ่นพี่และเพื่อนๆ ภาควิชาฟิสิกส์ที่คอยให้คำแนะนำและความช่วยเหลือมาโดยตลอด ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการนี้จะเป็นประโยชน์ให้แก่ผู้ที่สนใจไม่มากก็น้อย หากมีจุดบกพร่องประการใดขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

สารบัญ

บทคัดย่อ(ภาษาไทย).....	i
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ).....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5.....	5
2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	6
2.3 การดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน.....	7
2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	11
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	12
3.1 วัสดุอุปกรณ์.....	12
3.2 กระบวนการสังเคราะห์.....	13
3.2.1 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5.....	13
3.2.2 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม.....	15
3.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางฟิสิกส์	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	18
4.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD.....	18

4.2 การศึกษาความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน (N ₂ adsorption and desorption).....	21
4.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM-EDX.....	25
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	27
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	27
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	27
เอกสารอ้างอิง.....	28
ภาคผนวก.....	29

บทที่ 1

บทนำ

1. ที่มาและความสำคัญ

วัสดุรูพรุนซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตมีลักษณะเป็นรูพรุนและมีช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติพบได้ทั้งในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างที่ต้องการได้ นิยมนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวดูดซับและใช้ในการแยกทางเคมี โดยซีโอไลต์ที่มีขนาดของผลึกน้อยกว่า 100 นาโนเมตรจะเรียกว่าเป็น Nanocrystalline zeolite ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับที่ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากและมีระยะทางในการแพร่ที่สั้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร หนึ่งในวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) ส่วนใหญ่จะนิยมใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี มีจุดเด่นคือเมื่อทำปฏิกิริยาแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกหลายครั้ง แต่ในโครงการนี้สนใจที่จะนำวัสดุรูพรุน ZSM-5 มาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางและไบโอพลาสติก เนื่องจากมีการศึกษาพบว่าการนำไนโอเบียมออกไซด์ผสมกับ ZSM-5 แล้วไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเปลี่ยนน้ำตาลกลูโคสเป็นกรดแลคติกจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตมากขึ้น โดยในโครงการนี้ทำการนำโลหะไนโอเบียม (Nb) มาเจือในโครงสร้างของ ZSM-5 เพื่อเป็นการลดปริมาณการใช้ไนโอเบียมออกไซด์ที่เกินความจำเป็นลง ซึ่งกรดแลคติกที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานี้เป็นสารสำคัญที่ช่วยกักเก็บความชุ่มชื้นจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเครื่องสำอางเพื่อเป็นสารที่ช่วยเพิ่มความชุ่มชื้นให้แก่ผิว และนอกจากนี้กรดแลคติกยังเป็นโมโนเมอร์ในการผลิตไบโอพลาสติก จึงถือว่าเป็นการเพิ่มมูลค่าและเพิ่มความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้ของวัสดุรูพรุน ZSM-5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของผลผลิต ลดต้นทุนการผลิต และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกหลายครั้ง

2. วัตถุประสงค์

- 1) สังเคราะห์ซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม (Nb-doped Zeolite ZSM-5)
- 2) วิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติเฉพาะทางด้านฟิสิกส์ของวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม (Nb-doped ZSM-5)

3. ขอบเขตการศึกษา

ในโครงการนี้ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 และวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม (Nb-doped ZSM-5) โดยวิธี Direct synthesis และทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของ Nb-ZSM-5 ได้แก่ สมบัติทางโครงสร้างทางผลึกด้วยเทคนิค XRD ความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน และ ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM เพื่อเปรียบเทียบกับสาร undoped-ZSM-5

3.1 แผนการศึกษา

1. ศึกษาเกี่ยวกับซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 เช่น โครงสร้างผลึก ประเภท สมบัติต่าง ๆ เป็นต้น และศึกษาวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5
2. ศึกษาวิธีการที่จะใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้ เช่น XRD, SEM, Nitrogen Adsorption เป็นต้น
3. จัดซื้อและจัดเตรียมสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5
4. ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และนำซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ
5. ศึกษาวิธีการเจือไนโอเบียม เข้าไปในโครงสร้างของ ซีโอไลต์ ZSM-5
6. ทำการเจือไนโอเบียม เข้าไปในโครงสร้างของ ZSM-5 โดยวิธี Direct synthesis
7. วิเคราะห์และเปรียบเทียบสมบัติของซีโอไลต์ ZSM-5 ที่ได้จากการเจือด้วยไนโอเบียมทั้ง 2 วิธี
8. สรุปผลการทดลอง
9. จัดทำรายงาน

4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) เรียนรู้การเตรียมสารและความปลอดภัยในการเตรียมสารเคมีเบื้องต้น
- 2) ได้ทักษะในการศึกษา ค้นคว้า และวิเคราะห์ข้อมูล ที่ได้จากกระบวนการวิจัย
- 3) ได้เรียนรู้ขั้นตอนและกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเปียม
- 4) ได้ประสบการณ์การทดสอบสมบัติและองค์ประกอบหลักต่าง ๆ ที่สำคัญของซีโอไลต์ที่เจือด้วยไนโอเปียมที่สัมพันธ์กับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อพัฒนาในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมต่อไป

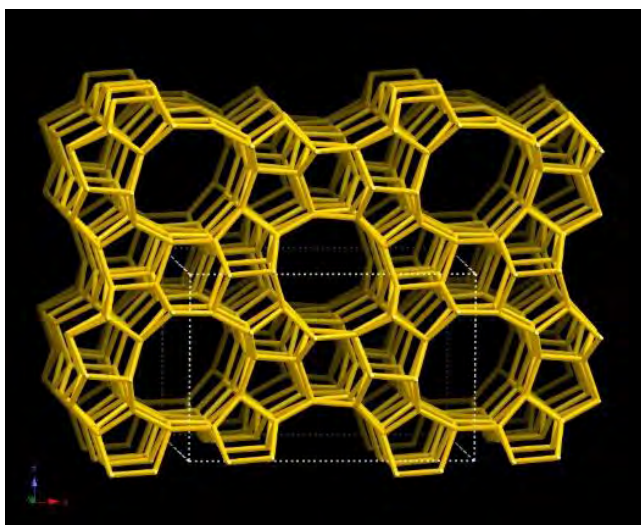
บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1. โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตหน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมหนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยอะตอมของซิลิกอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม (ใช้ออกซิเจนร่วมกัน) ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง เป็นรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น การเร่งปฏิกิริยา การแยกสารเคมีและเป็นตัวดูดซับ ^[1]

ZSM-5 เป็นหนึ่งในชนิดของซีโอไลต์ โดยโครงสร้างผลึกของ ZSM-5 ถูกจัดให้อยู่ใน space group Pnma (No. 62) ของระบบ Orthorhombic โดยมีค่าคงที่ผลึก ได้แก่ $a = 20.09 \text{ \AA}$, $b = 19.738 \text{ \AA}$ และ $c = 13.14 \text{ \AA}$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[2]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 (MFI)

(ที่มา : https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework_main_image.php?STC=MFI)

2. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กันโดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองค์ประกอบในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึกซึ่งผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ นอกจากนั้นแล้วยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วย

2.1 กฎของแบรกก์

กฎของแบรกก์ เป็นกฎที่อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ตกกระทบ มุมตกกระทบและระยะห่างของอะตอมซึ่งเป็นเงื่อนไขของการเกิดปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างมีระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึกและเกิดการแทรกสอด เมื่อใดที่ผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี ซึ่งรูปแบบดังกล่าวเรียกว่า Diffraction pattern ดังนั้นเมื่อเราทราบความยาวคลื่น และวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน เราก็สามารถคำนวณหา ค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้ ตามสมการของแบรกก์

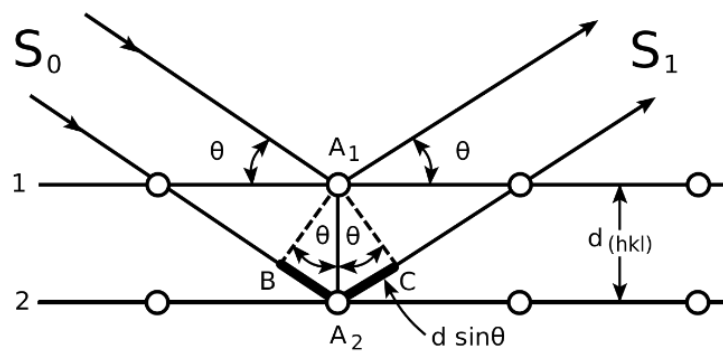
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมตกกระทบ

n คือ จำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระนาบผลึก

(ที่มา <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%81%E0%B8%8E%E0%B8%82%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B9%81%E0%B8%9A%E0%B8%A3%E0%B8%81%E0%B8%81%E0%B9%8C>)

2.2 สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation)

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สามารถนำมาใช้คำนวณหาขนาดของผลึกได้โดยนำมาประยุกต์ใช้กับสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังนี้^[3]

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2.2)$$

โดยที่ τ คือ ขนาดเฉลี่ยของผลึก

κ คือ ค่าคงที่ (มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับอนุภาคทรงกลม)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

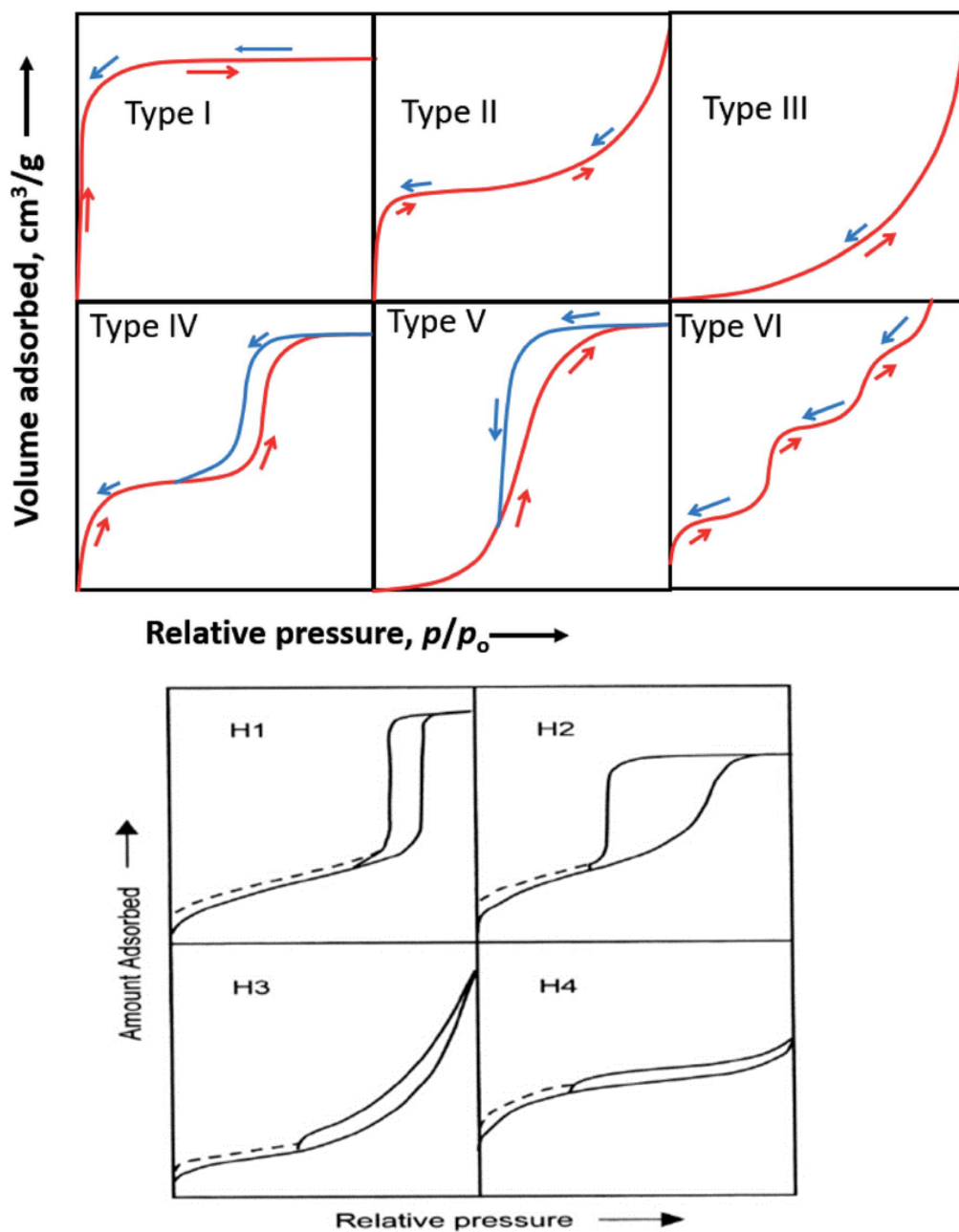
β คือ ความกว้างของกราฟที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (FWHM)

θ คือ มุมของแบรกก์

3. การดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption and desorption)

การดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนและสมบัติทางกายภาพของสาร เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (specific surface area) ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) และหาขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ลักษณะการดูดซับของแก๊สของวัสดุที่มีรูพรุนสามารถอธิบายได้

ด้วย adsorption isotherm ที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) กับปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับ โดย IUPAC ได้ทำการจำแนก adsorption isotherm ออกเป็น 6 ชนิด ดังรูปที่ 2.3 (a)



รูปที่ 2.3 (a) adsorption isotherm และ (b) hysteresis loop ชนิดต่าง ๆ ตามระบบ IUPAC

(ที่มา : https://www.researchgate.net/figure/Different-types-of-adsorption-isotherms-as-classified-by-IUPAC-25_fig6_331250869, https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-IUPAC-classification-of-sorption-hysteresis-loops-6_fig2_244507787)

ตารางที่ 2.1 รูปแบบ adsorption isotherm^[4]

รูปแบบ	การทำปฏิกิริยาระหว่างพื้นที่ผิวของตัวอย่างและแก๊สที่ถูกดูดซับ	ลักษณะรูพรุน
I	Relatively strong	รูพรุนขนาดเล็ก (microporous)
II	Relatively strong	ไม่เป็นรูพรุน (nonporous)
III	weak	รูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous)/ ไม่เป็นรูพรุน (nonporous)
IV	Relatively strong	รูพรุนขนาดกลาง (microporous)
V	weak	รูพรุนขนาดเล็ก (microporous)/ รูพรุนขนาดกลาง (microporous)
Vi	Restively strong sample, surface has an even distribution of energy	ไม่เป็นรูพรุน (nonporous)

ในการคายของแก๊สที่มีปริมาตรไม่เท่ากับการดูดซับของแก๊สทำให้เกิดความแตกต่างระหว่าง adsorption และ desorption isotherm ดังรูปที่ 2.3 (a) IV และ V เรียกว่า hysteresis loop ซึ่งรูปร่างของ hysteresis loop นั้นจะมีความสัมพันธ์กับลักษณะของรูพรุนของวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง โดย IUPAC ได้จำแนกประเภทของ hysteresis loop ได้เป็น 4 ชนิด ดังรูปที่ 2.3 (b) ได้แก่ ชนิด H1 รูพรุนมีลักษณะเป็นทรงกระบอกหรือทรงกลม ชนิด H2 ไม่สามารถระบุขนาดและรูปร่างของรูพรุนได้อย่างชัดเจน ชนิด H3 มักเจอในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ และชนิด H4 มักจะเจอในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็ก^[5,6]

ในโครงการนี้ได้ทำการวิเคราะห์การดูดซับไนโตรเจนโดยผลที่ได้ตรงกับไอโซเทอมแบบที่ I ซึ่งวิธีที่ใช้วิเคราะห์ได้แก่ BET plot เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว MP plot และ t plot เพื่อศึกษาลักษณะรูพรุน

3.1 BET method

Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett และ Edward Teller ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 2.4 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อนจากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับ (V_a) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{V_a \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

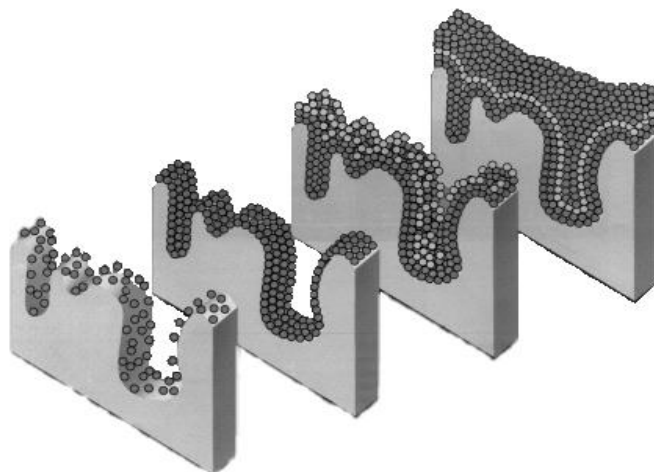
โดย V = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

V_m = ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

C = ค่าคงที่



รูปที่ 2.4 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ

(ที่มา : https://www.researchgate.net/figure/1-formation-dune-monocouche-puis-de-multicouches-lors-du-recouvrement-dun-matériau_fig8_30519160)

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/V_a[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope, s) ดังสมการ 3.2

$$s = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.2)$$

และจุดตัดแกน y (y -intercept, i) ดังสมการ 3.3

$$i = \frac{1}{V_m C} \quad (3.3)$$

ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (V_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$V_m = \frac{1}{s+i} \quad (3.4)$$

พื้นที่ผิวของวัสดุคำนวณโดยนำ V_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{V_m N A_{cs}}{M} \quad (3.5)$$

โดย S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N = เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

M = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาตรของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (V_a) จะได้ค่าพื้นที่ผิวหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม^[7]

$$S = \frac{S_t}{V_a} \quad (3.6)$$

4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ใช้ศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง ภาพที่ได้จากกล้อง SEM เป็นภาพเสมือน 3 มิติที่มีระยะชัดลึกสูง ทำให้สามารถระบุลักษณะของ พื้นผิวของชิ้นงานได้อย่างชัดเจน

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) ออกมา อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (100 ถึง 30,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) จากนั้นจะถูกดูดกลืนสู่ด้านล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} ทอร์ และมีชุดเลนส์คอนเดนเซอร์ ช่วยปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง เพื่อเพิ่มความเข้มให้กับลำอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุที่ทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุพอดี โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราด (scan coil) ทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิว ตัวอย่าง ผู้ใช้สามารถกำหนดทิศทางการขดควบคุม (control unit)

ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้^[9]

บทที่ 3

วิธีดำเนินงาน

ในบทที่ 3 จะกล่าวถึงวัสดุอุปกรณ์, ขั้นตอนในการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 และวัสดุรูพรุนซี-โอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม และขั้นตอนการเตรียมสารก่อนการวิเคราะห์ในกระบวนการต่าง ๆ

1. วัสดุและอุปกรณ์

- Hydrogen peroxide (H_2O_2)
- Aluminum Isopropoxide ($Al(O-i-Pr)_3$)
- Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)
- Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
- Ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$)
- Deionized Water
- Commercial ZSM-5
- ปีกเกอร์
- ช้อนตักสาร (spatula)
- หลอดหยดสาร (dropper)
- ขวดก้นกลม (Round bottom flasks)
- ที่หนีบ (clamp)
- เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
- เครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (hot plate stirrer)
- เครื่องกวนสาร (mechanical stirrer)
- อ่างน้ำร้อน (water bath)
- เครื่องปฏิกรณ์แบบพาร์ (Parr reactor)
- ตู้ดูดควัน - ตู้ดูดไอสารเคมี (Laboratory Chemical Fume Hood)
- เครื่องอบ
- เครื่องชั่งสารเคมี
- เครื่องชุด Reflux
- เครื่องกรองสุญญากาศ
- ครอบบดสาร

2. กระบวนการสังเคราะห์

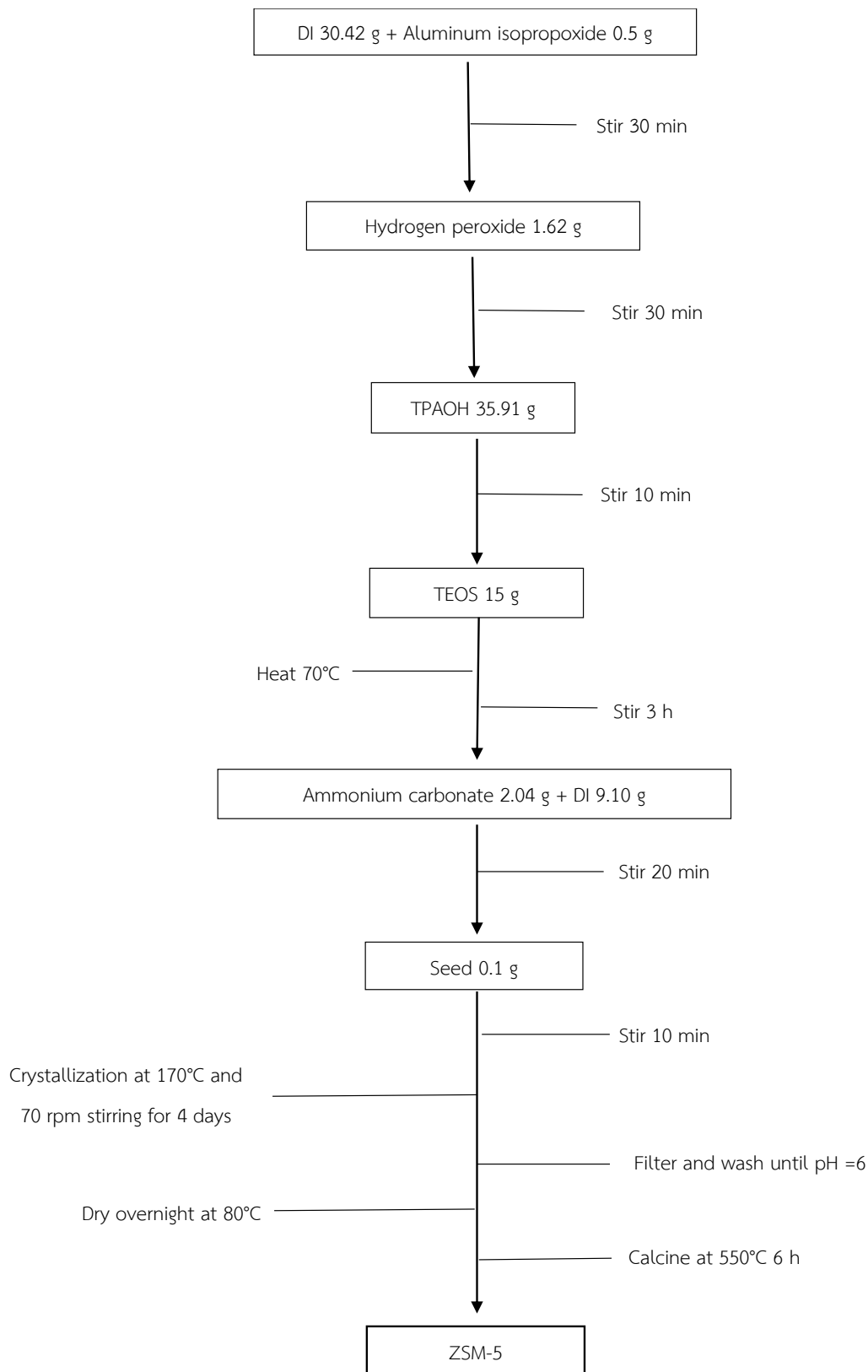
ในกระบวนการสังเคราะห์จะแบ่งเป็น 2 ชั้น โดยชั้นที่ 1 จะทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่มีอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียมเป็น 30 และมีอัตราส่วนโมล $0.3 (NH_4)_2CO_3 : TEOS : 0.03 Al(O-i-Pr)_3 : 0.5 TPAOH : 62.22 H_2O : 0.2 H_2O_2$ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ $550^\circ C$ และชั้นที่ 2 จะทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมโดยวิธีการ Direct synthesis เป็นการเติม ammonium niobate (v) oxalate hydrate เข้าไปในระหว่างการสังเคราะห์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ $550^\circ C$ จากนั้นจะนำวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ทั้งแบบที่เจือและไม่เจือด้วยไนโอเบียมไปวิเคราะห์ลักษณะต่าง ๆ ได้แก่ โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ความพรุนของวัสดุโดยใช้การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDX

2.1 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5

ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5

- 1) ผสมน้ำ DI 30.42 กรัม กับ Aluminum isopropoxide 0.5 กรัม กวนสารโดยให้ความเร็วของเครื่องกวนสารเป็น 200 รอบต่อนาที และกวนให้สารเข้ากันเป็นเวลาประมาณ 30 นาที
- 2) ค่อยๆหยด Hydrogen peroxide 1.62 กรัมจนหมด กวนต่อประมาณ 30 นาที
- 3) ค่อยๆหยด TPAOH 35.91 กรัมจนหมด กวนต่อประมาณ 10 นาที จะได้สารใส ไม่มีสี
- 4) ค่อยๆหยด TEOS 15 กรัมจนหมด ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $70^\circ C$ และกวนต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 5) ละลาย Ammonium carbonate 2.04 กรัม กับน้ำ DI 9.10 กรัม จากนั้นค่อยๆหยดลงไปในการละลายข้อ 4) จนหมด กวนต่อโดยที่ยังให้ความร้อนอยู่ประมาณ 20 นาที
- 6) ค่อยๆลดอุณหภูมิจนอุณหภูมิประมาณ $40^\circ C$ จากนั้นเติม Commercial ZSM-5 0.1 กรัมลงไป กวนให้ Commercial ZSM-5 กระจายตัวสม่ำเสมอ
- 7) นำสารที่ได้ใส่ในกระบอกเทฟลอนแล้วนำไปใส่ในเครื่องพาร์ (Parr reactor) โดยให้อุณหภูมิ $170^\circ C$ ความเร็วประมาณ 70 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 วัน
- 8) กรองสารที่ได้ใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำตะกอนที่ได้มาล้างจนค่าสภาพความเป็นกรดต่างอยู่ที่ 6
- 9) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ จากนั้นนำมาบด

10) แบ่งสารออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน ส่วนแรกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C ส่วนที่สอง นำไปทำ Acid wash และนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 550°C

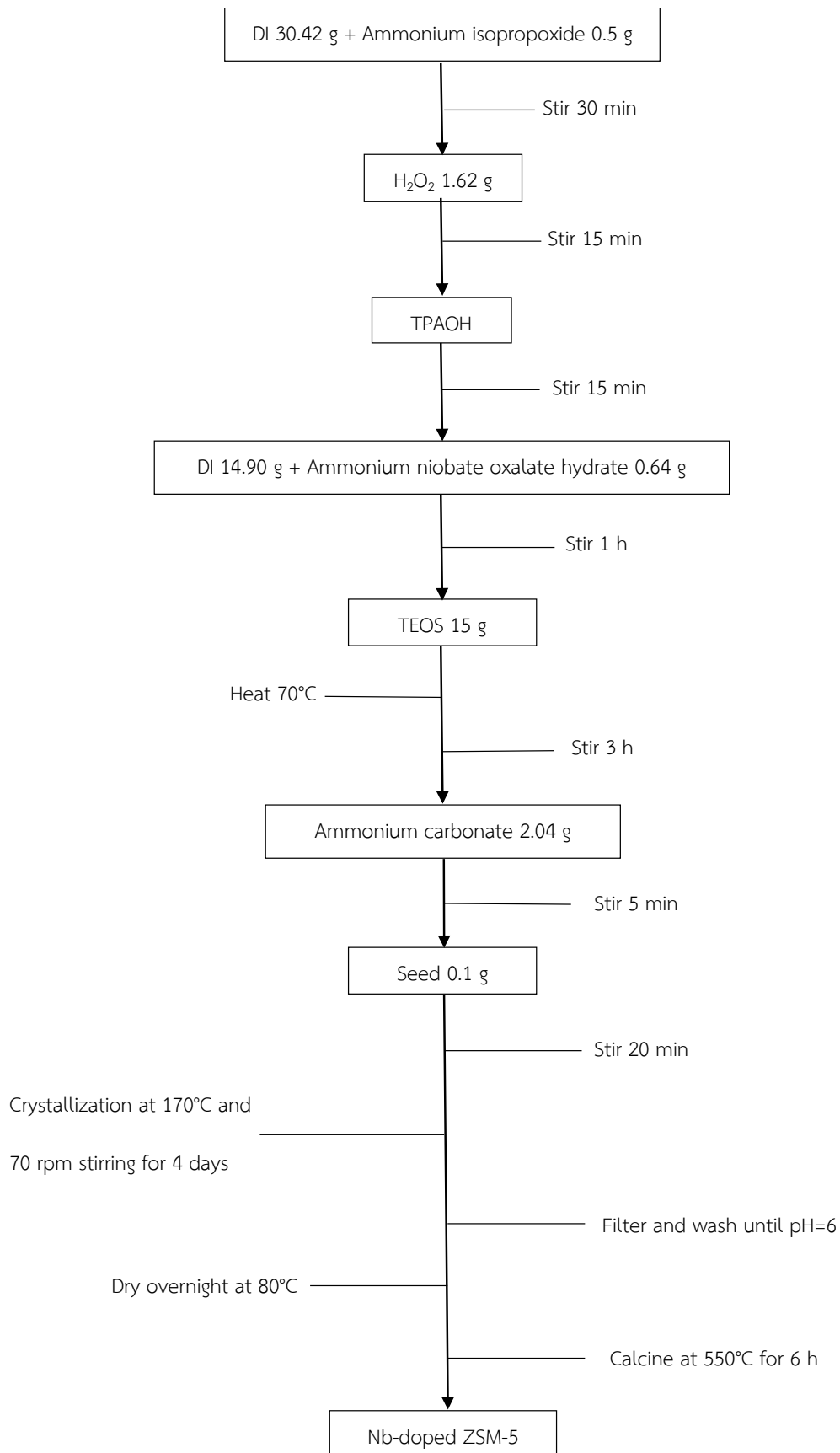


รูปที่ 3.2.1 ลำดับขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5

2.2 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม

ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม

- 1) ผสมน้ำ DI 30.42 กรัม กับ Aluminum isopropoxide 0.5 กรัม กวนสารโดยให้ความเร็วของเครื่องกวนสารเป็น 200 รอบต่อนาที และกวนให้สารเข้ากันเป็นเวลาประมาณ 30 นาที
- 2) ค่อยๆหยด Hydrogen peroxide 1.62 กรัม จนหมด กวนต่อประมาณ 15 นาที
- 3) ค่อยๆหยด TPAOH 35.91 กรัม จนหมด กวนต่อประมาณ 15 นาที
- 4) ผสม Ammonium niobate oxalate hydrate 0.64 กรัม กับน้ำ DI 14.90 กรัม จนเข้ากัน จากนั้นค่อยๆหยดลงไปในสารจากข้อ 3) จนหมด
- 5) ค่อยๆหยด TEOS 15 กรัม จนหมด ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70°C และกวนต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 6) เติม Ammonium carbonate 2.04 กรัม ลดอุณหภูมิจนอุณหภูมิประมาณ 40°C
- 7) เติม Commercial ZSM-5 0.1 กรัมลงไป กวนให้ Commercial ZSM-5 กระจายตัวสม่ำเสมอ โดยให้ความเร็วของเครื่องกวนสารเป็น 350 รอบต่อนาที
- 8) นำสารที่ได้ใส่ในกระบอกเทฟลอนแล้วนำไปใส่ในเครื่องพาร์ (Parr reactor) โดยให้อุณหภูมิ 170°C ความเร็วปรพมาณ 70 รอบต่อนาที เป็นเวลา 4 วัน
- 9) กรองสารที่ได้ใช้เครื่องกรองสุญญากาศ นำตะกอนที่ได้มาล้างจนค่าสภาพความเป็นกรดต่างอยู่ที่ 6
- 10) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C จากนั้นนำมาบด
- 11) แบ่งสารออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน ส่วนแรกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C ส่วนที่สอง นำไปทำ Acid wash และนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 550°C



รูปที่ 3.2.2 ลำดับขั้นตอนการสังเคราะห์ ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม

3. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางฟิสิกส์

3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึก

ในการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ทำการศึกษาด้วยเครื่อง Rigaku x-ray diffractometer รุ่น Ultimate III ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์จาก Cu K α ที่มีพลังงาน 40kV กระแสไฟฟ้า 30mA และความยาวคลื่น 1.5406 อดังตรอม ทำการวัดมุมวัดมุม 2 θ ตั้งแต่ 5 – 50 องศาและทำการเปลี่ยนมุมครั้งละ 0.02 องศา

3.2 การศึกษาความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption and desorption)

ในการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนได้ทำการศึกษาด้วยเครื่อง BET Surface Area Pore Size and Pore Volume Distribution Analyzer ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น Bel Sorp mini II โดยทำการเตรียมสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ประมาณ 0.04 กรัม และต้องนำไปทำ Pretreatment ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงสามารถนำไปทำการวิเคราะห์ได้

3.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM

ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM จำเป็นต้องทำการอบที่อุณหภูมิ 80°C การนำไปวิเคราะห์จะแบ่งใส่ขวดแก้วพันด้วยพาราฟิล์มแล้วใส่ในถุงซิปล็อคพร้อมกับสารดูดความชื้น ในการวิเคราะห์จะวางสารที่ต้องการวิเคราะห์บนคาร์บอนเทป จึงต้องเอาข้อมูลของคาร์บอนออกไปก่อนจึงจะนำปริมาณของธาตุต่าง ๆ มาวิเคราะห์

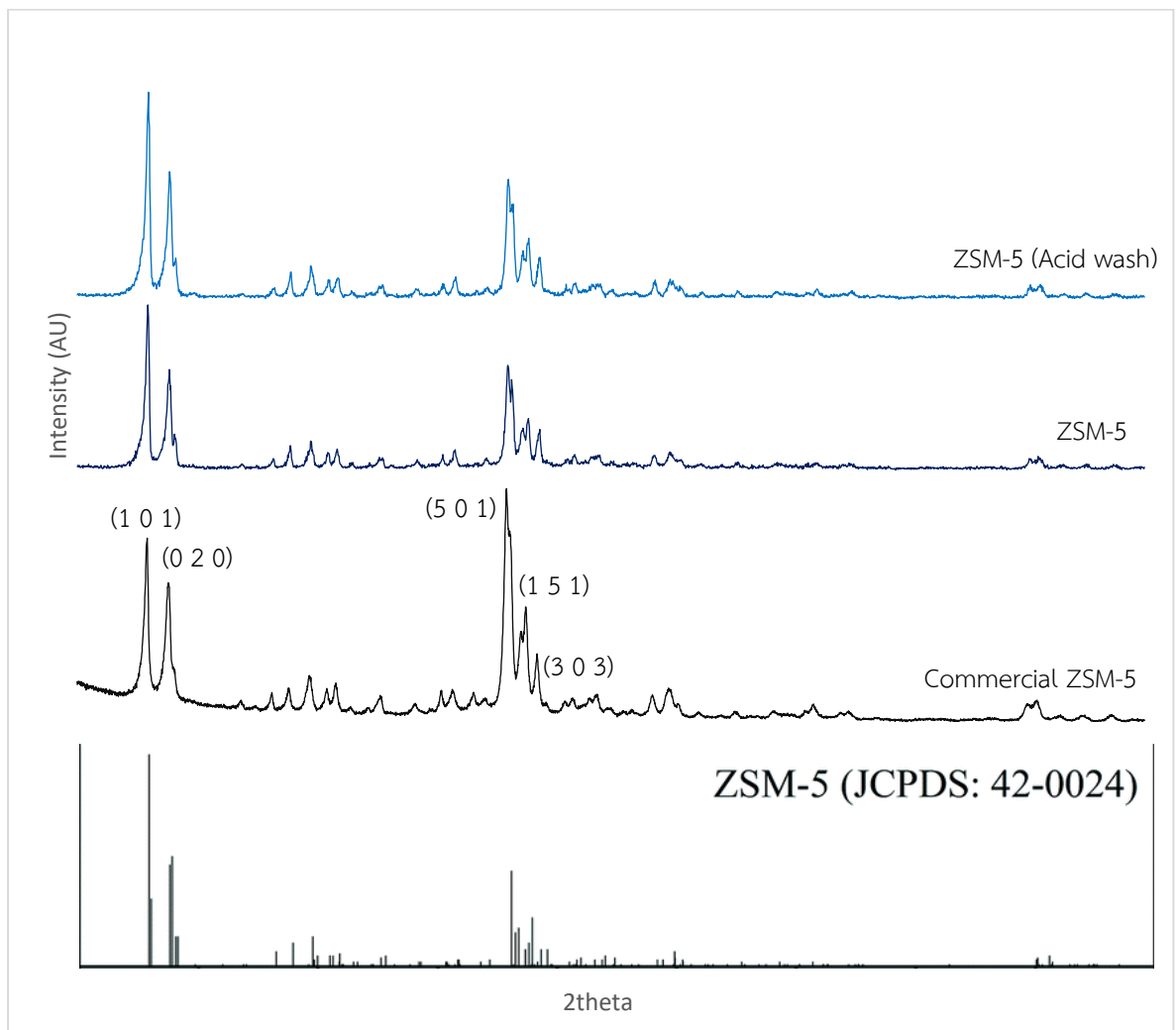
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

1.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5

ผลการวิเคราะห์ของการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ สามารถสรุปได้ว่า ขั้นตอนวิธีในการสังเคราะห์มีความน่าเชื่อถือเนื่องจากชุดตำแหน่งของยอดกราฟมีตำแหน่ง 2θ ใกล้เคียงกับ Commercial ZSM-5 ซึ่งเป็นตัวอ้างอิงอยู่ที่ประมาณ 7.9, 8.7, 23.1, 23.9 และ 24.4 ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101), (020), (501), (151) และ (303) ตามลำดับ^[10] ดังรูป 4.1.2



รูปที่ 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้

เปรียบเทียบกับ commercial ZSM-5 (ดูภาคผนวกเพิ่มเติม)

1.2 ขนาดของผลึกจากสมการเชอร์เรอร์

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของ as-synthesized ZSM-5

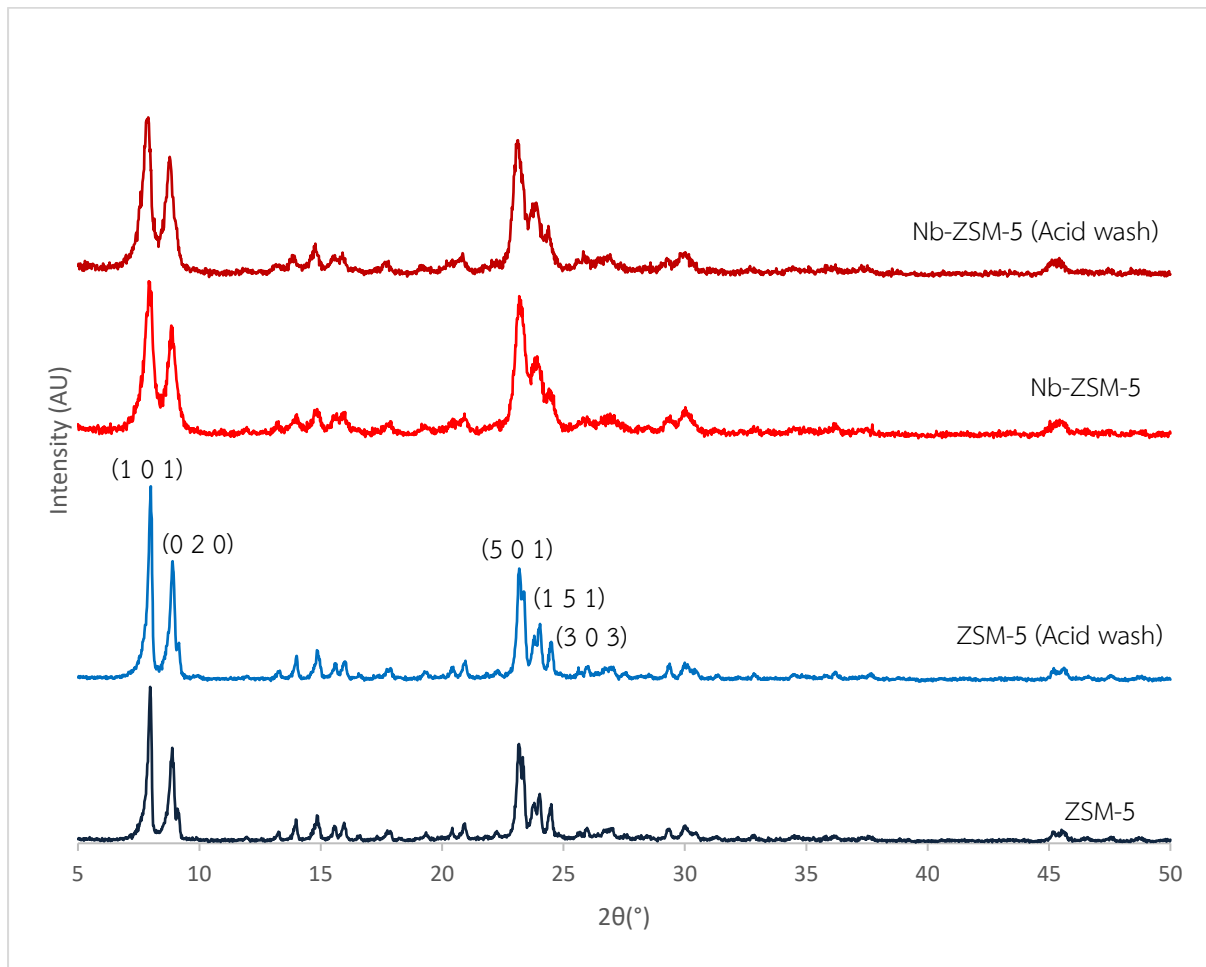
ระนาบ	Peak position (2Theta)	Peak position (Theta)	FWHM	Crystallite size (nm)
1 0 1	7.97	3.98	0.24	37.59
0 2 0	8.89	4.44	0.33	26.45
5 0 1	23.24	11.62	0.36	24.77
1 5 1	23.93	11.97	0.43	20.75
3 0 3	24.49	12.24	0.20	45.98

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกของ Commercial ZSM-5

ระนาบ	Peak position (2Theta)	Peak position (Theta)	FWHM	Crystallite size (nm)
1 0 1	7.90	3.95	0.34	25.67
0 2 0	8.82	4.41	0.45	19.56
5 0 1	23.15	11.58	0.38	23.90
1 5 1	23.83	11.92	0.42	21.17
3 0 3	24.39	12.19	0.22	41.87

จากตารางที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นว่าขนาดของผลึกเฉลี่ยที่คำนวณจากระนาบหลัก 5 ระนาบด้วย Scherrer's equation ของ ZSM-5 ที่สังเคราะห์และ Commercial ZSM-5 ได้มีค่าเท่ากับ 31 และ 26 นาโนเมตรตามลำดับ โดยขนาดของผลึกจะแปรผกผันความกว้างของกราฟที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (FWHM) ตาม Scherrer's equation ซึ่งขนาดของผลึกที่ต่างกันในแต่ละระนาบนี้ชี้ให้เห็นถึงความไม่สมมาตรของโครงผลึกแบบ MFI ของสาร ZSM-5

1.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม



รูปที่ 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZSM-5 และ Nb-ZSM-5

จากรูปที่ 4.1.3 แสดงให้เห็นว่า Nb-ZSM-5 มีตำแหน่งของยอดกราฟมีตำแหน่ง 2θ ตรงกับ ZSM-5 ซึ่งอยู่ที่ประมาณ 7.9, 8.7, 23.1, 23.9 และ 24.4 องศา ซึ่งแสดงถึงระนาบ (101), (020), (501), (151) และ (303) ตามลำดับ แต่ในกราฟไม่สามารถสังเกตยอดกราฟของไนโอเบียมออกไซด์ ซึ่งมีตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ 23, 28, 36, 46, 51 และ 56 องศาได้ เนื่องจากปริมาณของไนโอเบียมที่เจือเข้าไปมีปริมาณน้อยมากจนทำให้ไม่สามารถสังเกตเห็นยอดกราฟของไนโอเบียมออกไซด์ได้

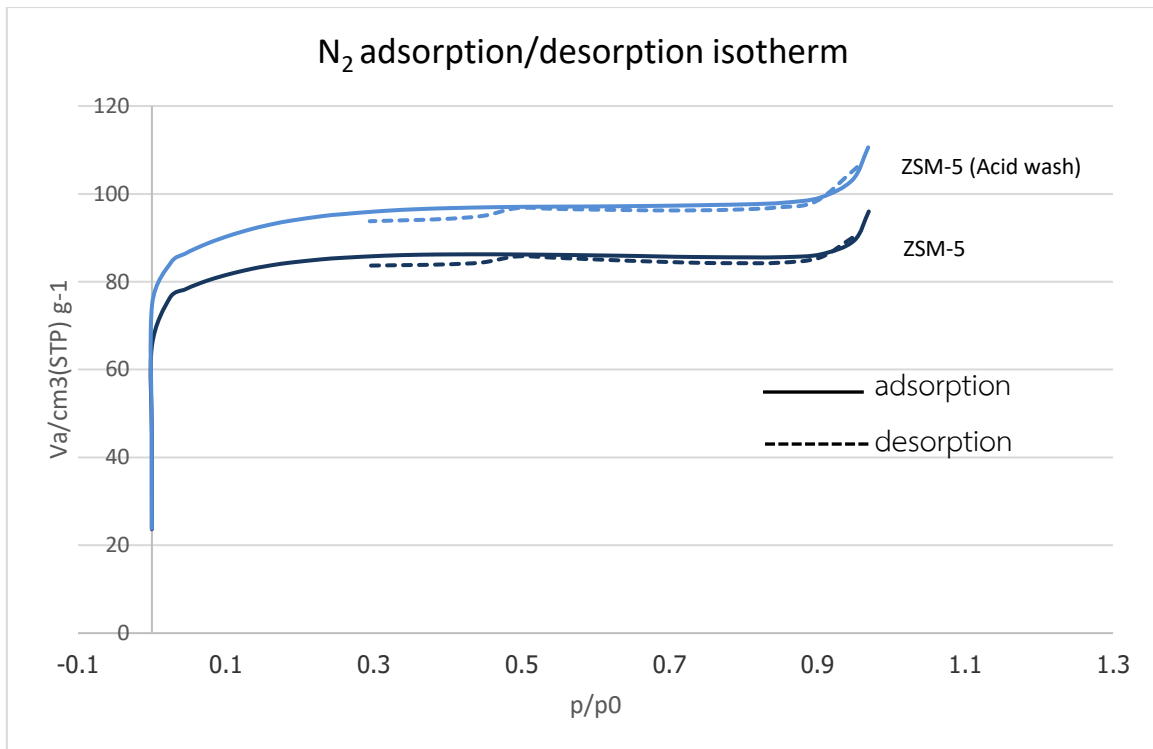
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกของ Nb-ZSM-5

ระนาบ	Peak position (2Theta)	Peak position (Theta)	FWHM	Crystallite size (nm)
1 0 1	7.83	3.91	0.52	16.95
0 2 0	8.77	4.39	0.50	17.78
5 0 1	23.13	11.56	0.49	18.25
1 5 1	23.82	11.91	0.53	17.11
3 0 3	24.40	12.20	0.41	21.97

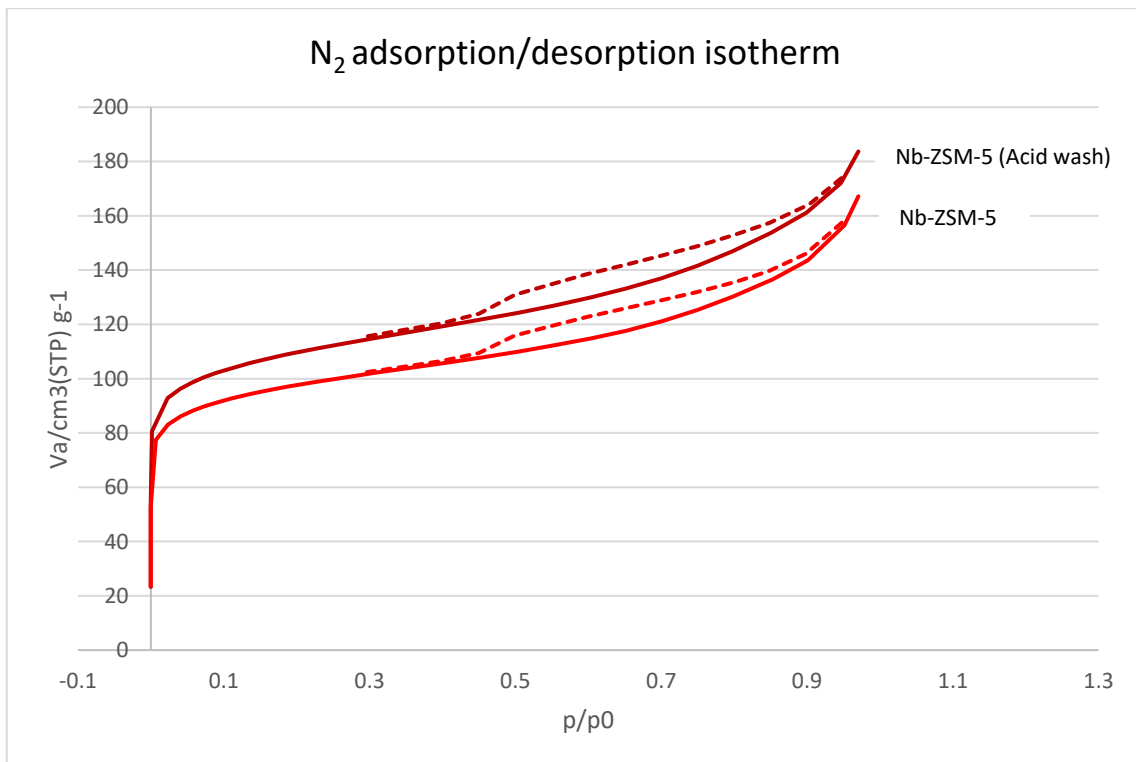
จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าขนาดของผลึกเฉลี่ยที่คำนวณจาก 5 ระนาบหลัก โดยใช้ Scherrer's equation มีค่าเท่ากับ 18 นาโนเมตร เมื่อทำการเจือด้วยไนโอเบียมจะสังเกตได้ว่าความกว้างของพีคของทุกระนาบจะมีค่ามากขึ้น ทำให้ขนาดของผลึกที่คำนวณได้มีค่าลดลง ซึ่งอาจจะเกิดจากการที่อะตอมไนโอเบียมที่มีเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมอะลูมิเนียมหรืออะตอมซิลิกอน เกิดการรบกวนการก่อตัวของโครงสร้างผลึก ทำให้ค่าคงที่ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงส่งผลให้มุมจากการเลี้ยวเบนและพีคของกราฟมีช่วงที่กว้างขึ้น เมื่อนำไปคำนวณหาขนาดของผลึกจะทำให้ขนาดของผลึกมีค่าลดลง

2. การศึกษาความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน (N₂ adsorption and desorption)

จาก adsorption/desorption isotherm ของวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 และ Nb-ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม ดังรูปที่ 4.2.1 และ 4.2.2 นั้นแสดงให้เห็นว่า isotherm ของการดูดซับไนโตรเจนของวัสดุรูพรุน ZSM-5 และ Nb-ZSM-5 มีลักษณะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรก ($P/P_0 < 0.05$) จากนั้นค่อนข้างคงที่และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อ P/P_0 มีค่าเข้าใกล้ 1 ตรงกับ isotherm ชนิด I และ hysteresis loop ชนิด H4 ที่จำแนกโดย IUPAC แสดงให้เห็นว่าวัสดุรูพรุนซีโอไลต์ ชนิด ZSM-5 มีขนาด 0.7 และ 0.9 นาโนเมตร แต่ Nb-ZSM-5 จะมีรูพรุนขนาด 0.7 0.9 และ 1.9 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.2.4

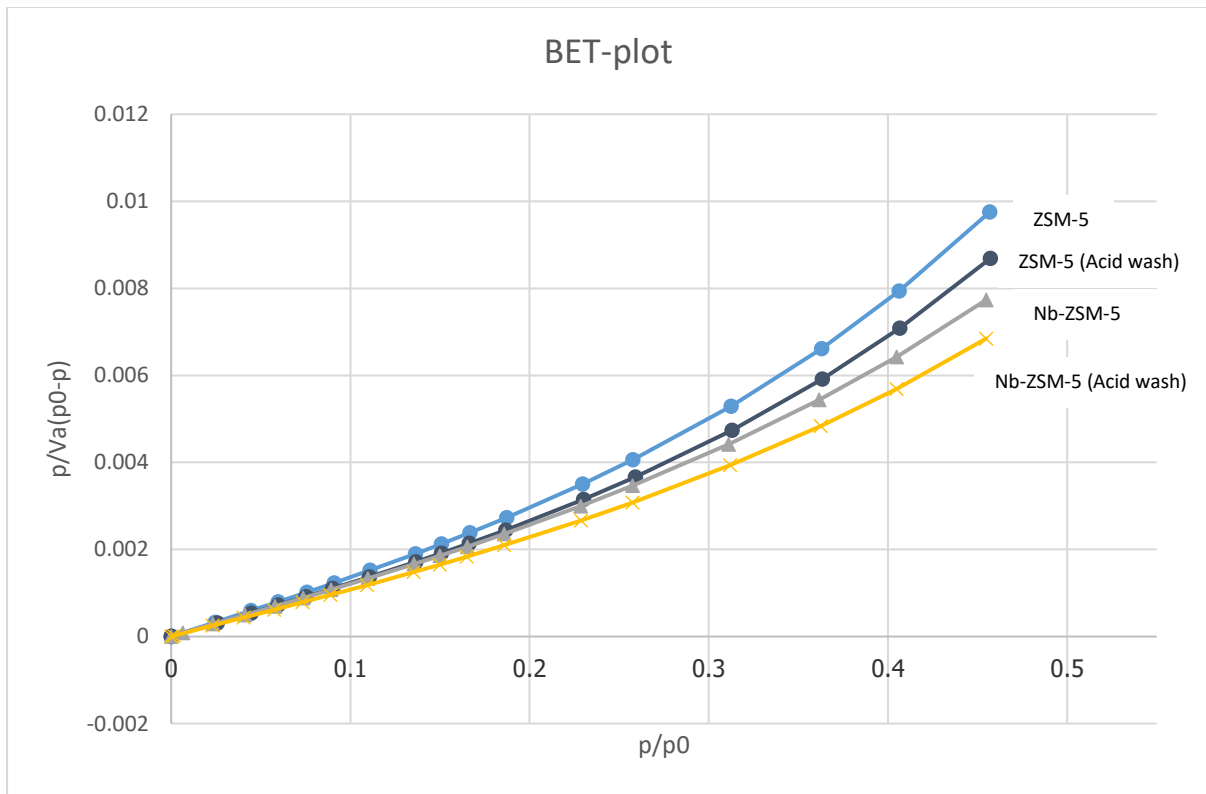


รูปที่ 4.2.1 N₂ adsorption/desorption isotherm ของวัสดุรูพรุน ZSM-5 ก่อนและหลังการทำ acid wash

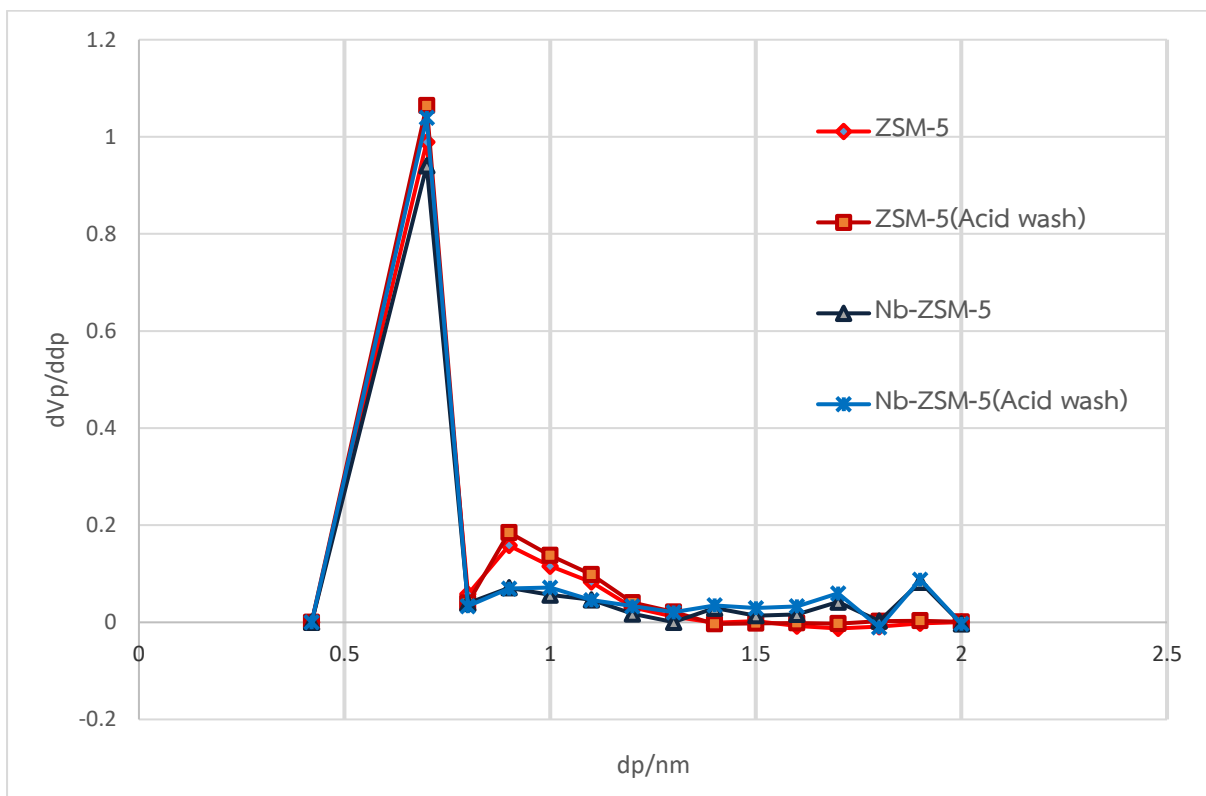


รูปที่ 4.2.2 N₂ adsorption/desorption isotherm ของวัสดุรูพรุน Nb-ZSM-5

ก่อนและหลังการทำ acid wash



รูปที่ 4.2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์กับปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ



dp คือ ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลาง, V_p คือ ปริมาตรของรูพรุน

รูปที่ 4.2.4 การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุรูพรุน ZSM-5 และ Nb-ZSM-5 ก่อนและหลังการทำ acid wash

ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุรูพรุน ZSM-5 และ ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม

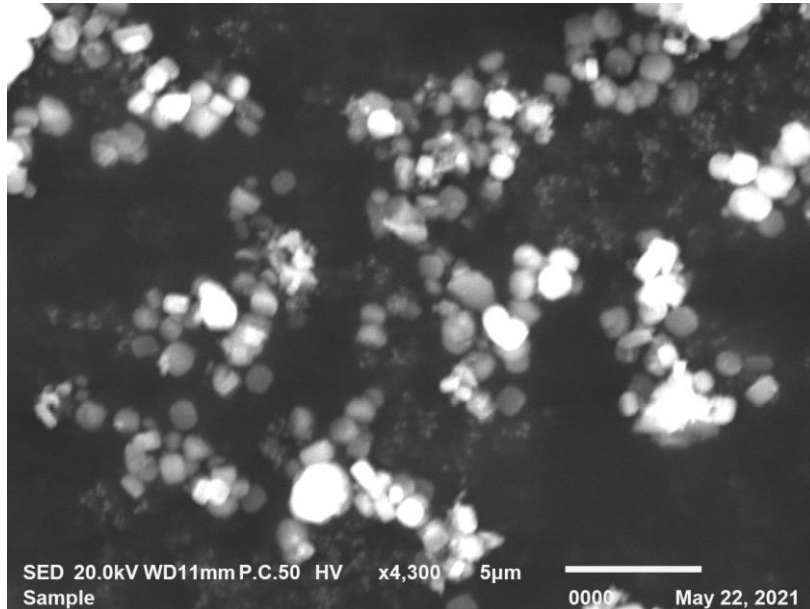
	Si/Al	N ₂ adsorption/desorption		
		พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² g ⁻¹) ^a	ปริมาตรของรูพรุน (cm ³ g ⁻¹) ^b	ขนาดของรูพรุน (nm) ^b
ZSM-5	30	321.0±0.8	0.14±0.01	0.70±0.01
ZSM-5 (Acid wash)	30	355.0±0.9	0.16±0.01	0.70±0.01
Nb-ZSM-5	30	364.0±0.9	0.14±0.01	0.70±0.01
Nb-ZSM-5 (Acid wash)	30	405.0±1.0	0.16±0.01	0.70±0.01

^a คำนวณจาก BET plot, ^b นำมาจาก MP plot

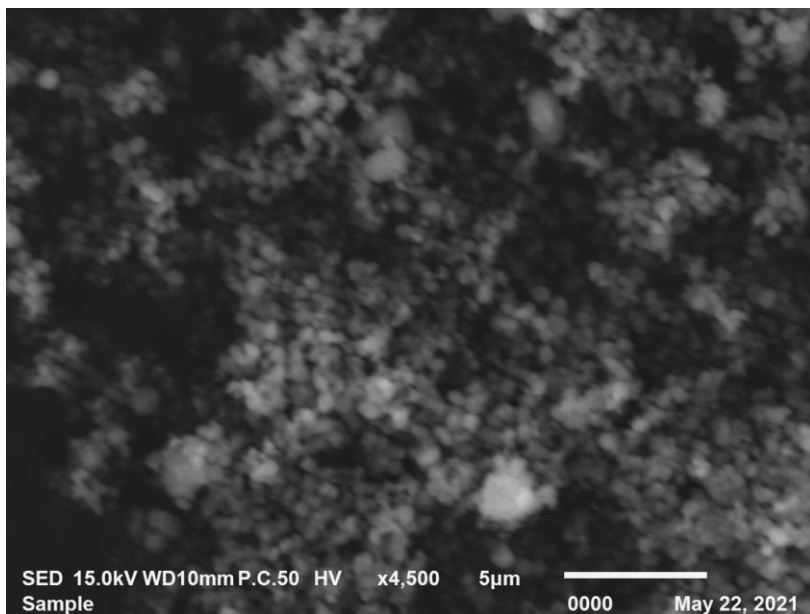
จากตารางที่ 4.3 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุรูพรุน ZSM-5 และ ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม จะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ Nb-ZSM-5 นั้นมากกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ ZSM-5 ซึ่งสอดคล้องกับการมี hysteresis loop ดังรูปที่ 4.2.2 hysteresis loop จะมีการกักเก็บแก๊สมากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ผิวมากขึ้นด้วย และการทำ Acid wash ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลดีกับการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะจะทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรของรูพรุนของ ZSM-5 และ Nb-ZSM-5 มีปริมาตรเท่า โดยมีปริมาตร 0.14 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และ 0.16 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมหลังจากทำ Acid wash

3. การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM EDX

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดเพื่อดูลักษณะของกลุ่มผลึก และลักษณะภายนอก ร่วมกับการวิเคราะห์ปริมาณธาตุต่าง ๆ เพื่อดูอัตราส่วนและร้อยละของไนโอเบียมที่เจือเข้าไปในวัสดุรูพรุน ZSM-5



รูปที่ 4.3.1 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุรูพรุน ZSM-5



รูปที่ 4.3.2 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียม

ตารางที่ 4.5 ปริมาณของธาตุและอัตราส่วนของซิลิกอน อะลูมิเนียมและไนโอเบียม

	ปริมาณของธาตุ (% at)				อัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอนกับ อะลูมิเนียม	อัตราส่วนระหว่าง ซิลิกอนกับ ไนโอเบียม
	Si	Al	O	Nb		
ZSM-5	9.74±0.01	0.43±0.01	89.89±0.03	-	22.5±0.01	-
Nb-ZSM-5	11.5±0.00	0.56±0.01	87.78±0.03	0.16±0.01	20.53±0.01	71.88±0.01

จากรูปที่ 4.3.1 และ 4.3.2 จะสังเกตได้ว่าขนาดกลุ่มผลึกของ Nb-ZSM-5 มีขนาดเล็กกว่าของ ZSM-5 โดยอาจเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคของ Nb-ZSM-5 ที่เล็กกว่า เมื่อรวมเป็นกลุ่มทำให้กลุ่มผลึกมีขนาดเล็กกว่า และจากตารางที่ 4.5 สามารถสรุปได้ว่าไนโอเบียมที่ทำการเจือเข้าไปสามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ ZSM-5 ได้ประมาณ 0.16 % at โดยประมาณ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

1. สรุปผลการทดลอง

โครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่มีรูพรุนขนาดเล็กได้สำเร็จ และทำการเจือด้วยไนโอเบียม (Nb-doping) ด้วยวิธีการ Direct synthesis เพื่อสร้างสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า วัสดุรูพรุน ZSM-5 ที่เจือด้วยไนโอเบียมยังคงรักษาโครงสร้างของ ZSM-5 ไว้ได้หลังจากทำการเจือไนโอเบียมเข้าไป แต่เนื่องจากไนโอเบียมที่ทำการเจือเข้าไปมีปริมาณที่น้อย (3% โดยโมล) จึงไม่สามารถสังเกตเห็นยอดกราฟของไนโอเบียมออกไซด์ได้ และการเจือไนโอเบียมจะทำให้ขนาดผลึกของ ZSM-5 ลดลง ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมไนโอเบียมเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ ZSM-5 แล้วทำให้ค่าคงที่ผลึกมีการเปลี่ยนแปลงส่งผลให้มุมจากการเลี้ยวเบนและพีคของกราฟมีช่วงที่กว้างขึ้น ผลจากการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนพบว่า Nb-ZSM-5 มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าและมี hysteresis loop ที่กว้างกว่า ZSM-5 แสดงให้เห็นว่ามีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาและมีการกักเก็บแก๊สได้มากขึ้น ซึ่งจะส่งผลดีต่อการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนปริมาตรของรูพรุนจะมีปริมาตรเท่ากันคือ 0.16 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัมและการเจือด้วยไนโอเบียมจะทำให้เกิดรูพรุนขนาด 1.9 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นมาจากเดิมที่ ZSM-5 มีรูพรุนขนาด 0.7 และ 0.9 นาโนเมตร และจากผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDX พบว่าขนาดของกลุ่มผลึกของ Nb-ZSM-5 มีขนาดเล็กกว่า ZSM-5 โดยอาจเป็นผลมาจากขนาดของอนุภาคที่เล็กกว่าของ Nb-ZSM-5 และไนโอเบียมที่ทำการเจือเข้าไปสามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ ZSM-5 0.16 % at โดยประมาณ

2. ข้อเสนอแนะ

- ควรบด Aluminum isopropoxide ให้ละเอียดทุกครั้งก่อนใช้งาน

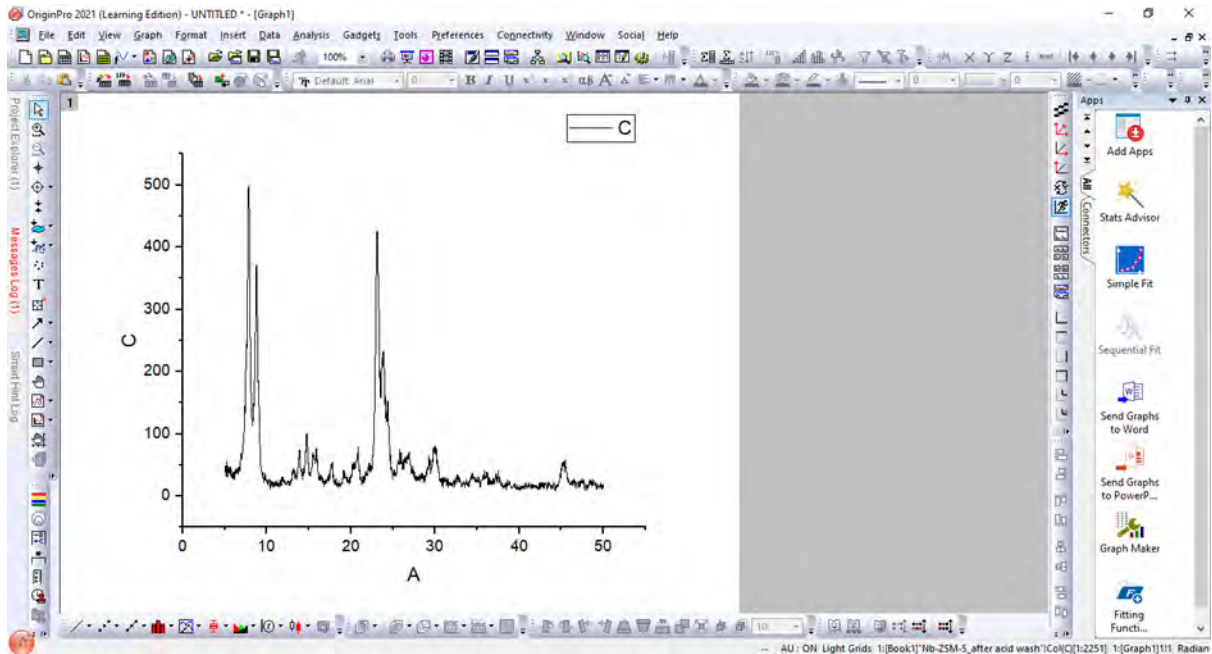
เอกสารอ้างอิง

- [1] ซีไอโอดี แร่ธาตุสารพัดประโยชน์ในชีวิตประจำวัน[ออนไลน์], 2551, แหล่งที่มา:
<http://oknation.nationtv.tv/blog/print.php?id=305253>
- [2] Database of Zeolite Structures. Framework Type MFI[ออนไลน์], 2007, แหล่งที่มา:
<https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>
- [3] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ, การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction, วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 194 (มกราคม 2557): 34-35.
- [4] พรพิมล วงศ์สุวรรณ, “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแทรนซิชันไทเทเนียมซิลิเกตสำหรับเบนซีนไฮดรอกซิเลชัน,” (วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2559) หน้า 27
- [5] Zeid A. AlOthman. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. Definition and Classification of Porous Materials, 2878-2880, 2012
- [6] Shan-Shan Chang., and others, Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees, Journal of Experimental Botany (May 2009): 1-8
- [7] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ, วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ 190 (พฤษภาคม 2555): 22-24
- [8] “t plot,” in BELSORP user’s manual (BELmaster™/BELsim™) Ver.2.3.1 (2013), p.77-78
- [9] อัจฉราพร ศรีอ่อน, หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง, วารสารเทคโนโลยีวัสดุ 81 (เมษายน – มิถุนายน 2559):77-80
- [10] Renna Li, Shijia Chong, Naveed Altaf, Yanshan Gao, Benoit Louis and Qiang Wang, Synthesis of ZSM-5/Siliceous Zeolite Composites for Improvement of Hydrophobic Adsorption of Volatile Organic Compounds, Frontiers in Chemistry 7 Article 505 (July 2019)

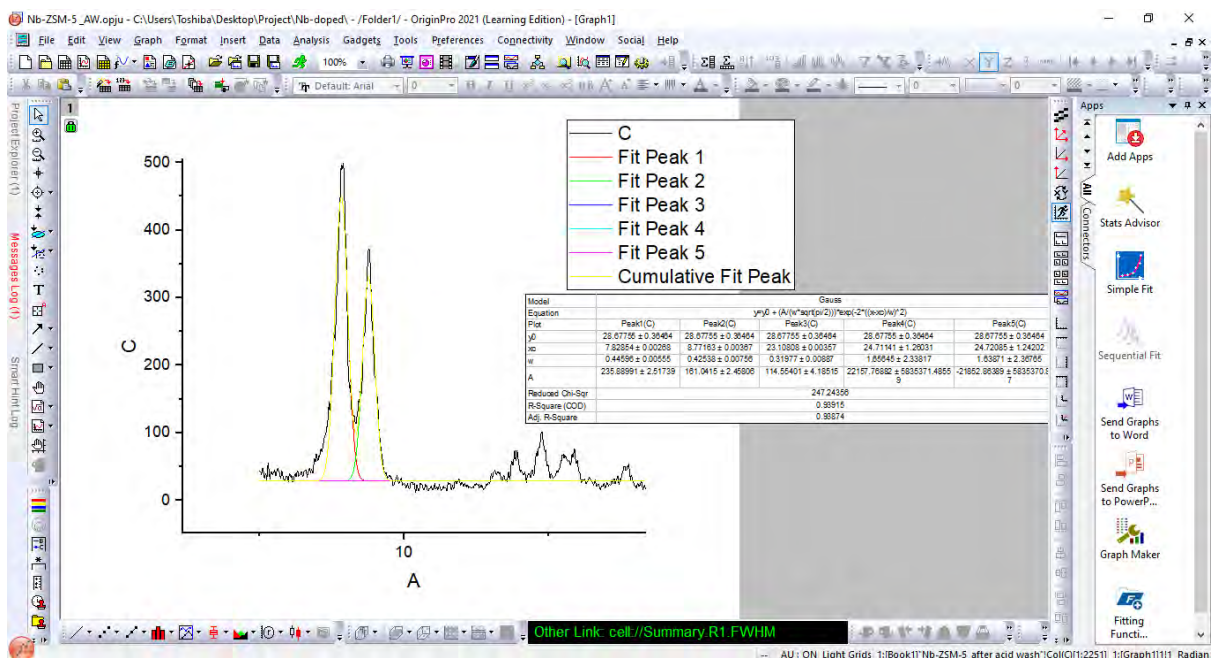
ภาคผนวก

- การหาค่า 2θ และ ความกว้างของกราฟที่ความสูงครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (FWHM)

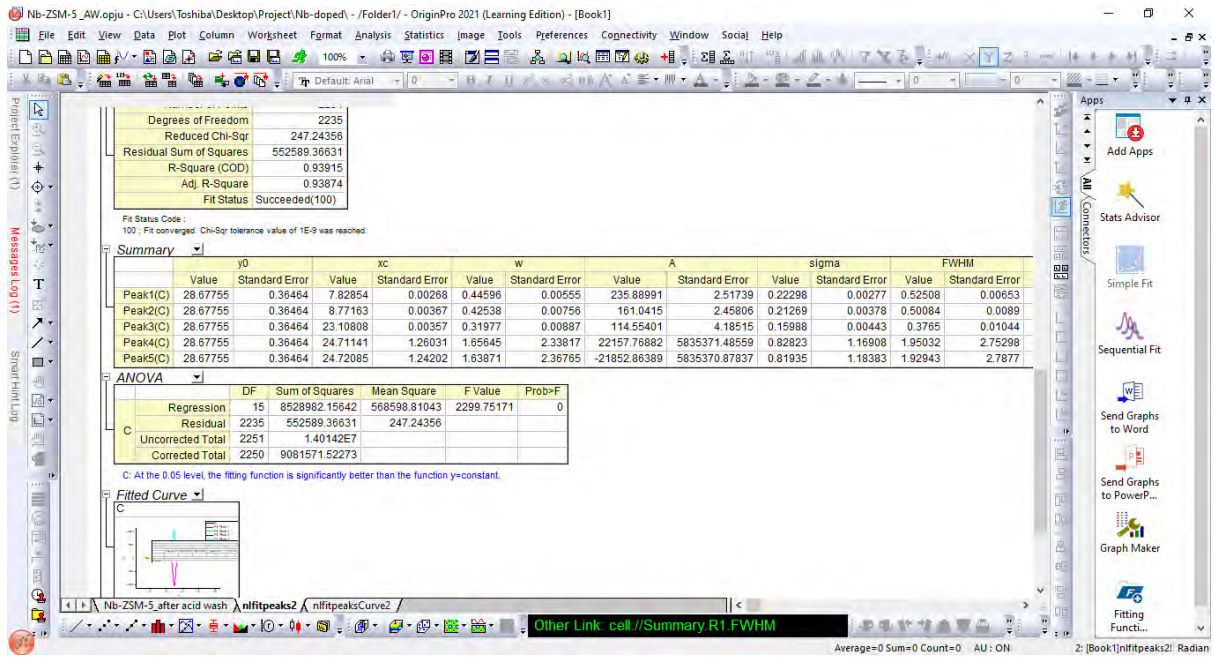
ของกราฟ XRD จากโปรแกรม OriginPro 2021



ขั้นตอนที่ 1 เปิดตารางข้อมูลและสร้างกราฟ XRD

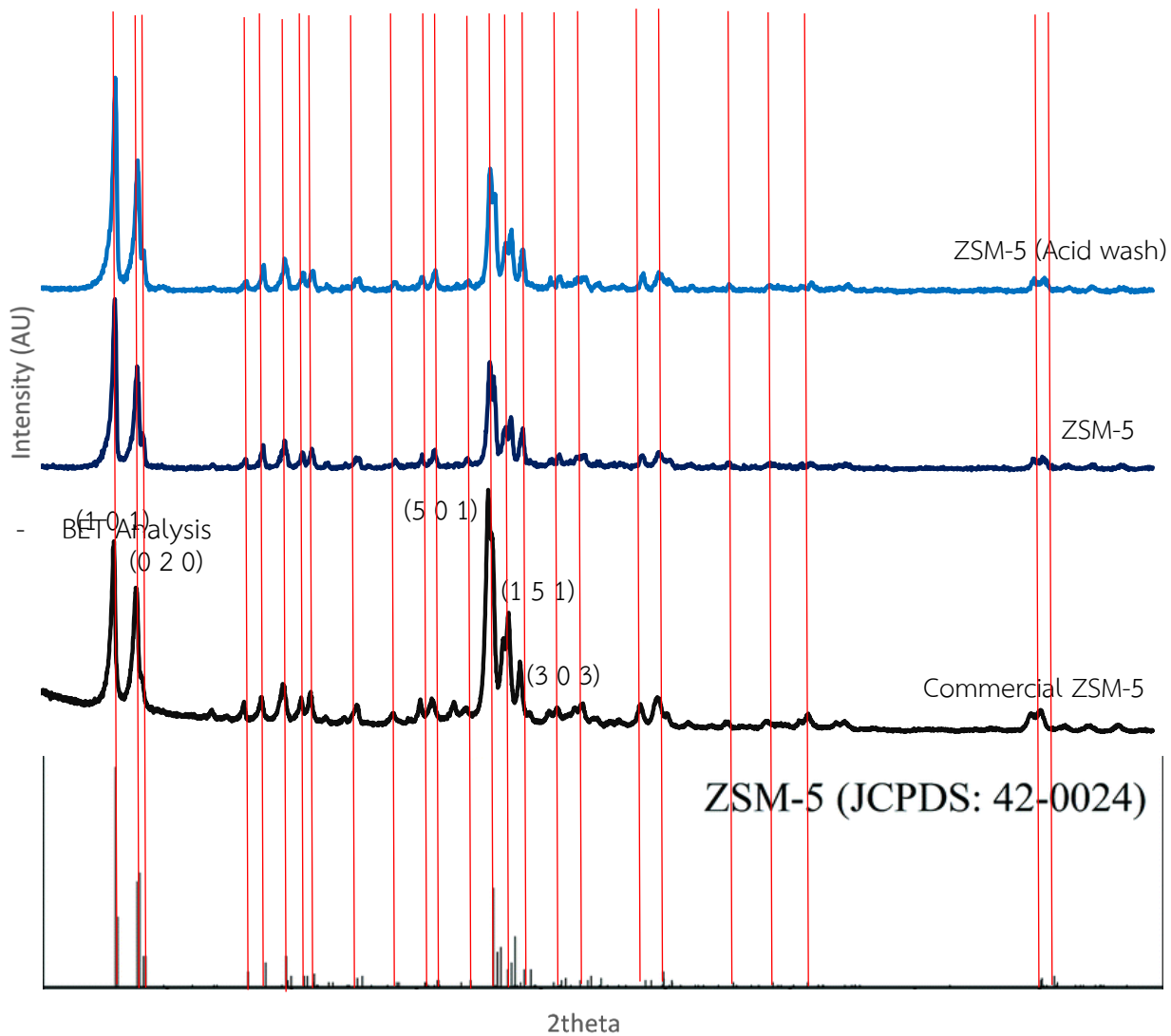


ขั้นตอนที่ 2 เลือกยอดกราฟของระนาบที่ต้องการนำไปคำนวณ (ในที่นี้คือระนาบ 101 และ 020)



ขั้นตอนที่ 3 นำค่า 20 และ FWHM ที่ได้ไปแทนนสมการเซอร์เรอร์เพื่อหาขนาดของอนุภาค

- เปรียบเทียบมุม 2θ ของ ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ Commercial ZSM-5 และ ข้อมูลจาก jcpds no.42-0024

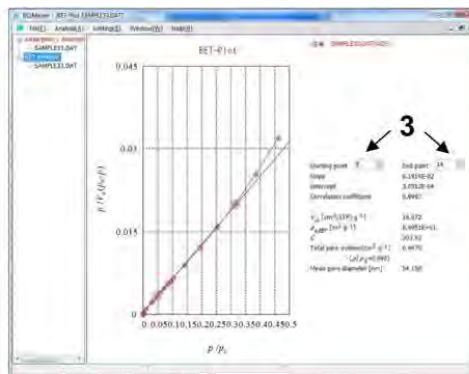


Analysis of measured data

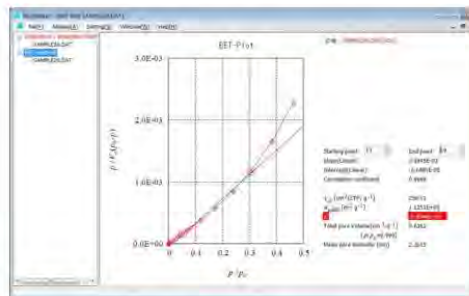
Operation

BET analysis

1. On the "Analysis" menu, select "BET plot". The following BET-plot will be displayed on the screen. The program will execute a BET plot from adsorption data of an isotherm.
2. The program automatically draws a straight line. As a default, two points are selected that are nearest to the pressure range specified on the "Analysis parameters".



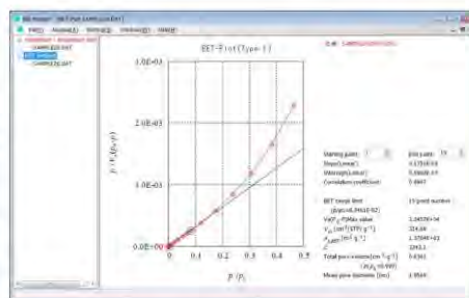
3. Select the starting and end points in order to produce a good straight line within a relative pressure range of 0.05 to 0.30.
4. The figure on the right is a BET plot of nitrogen adsorption measurements on silica with micropores. The monomolecular adsorption volume ($V_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and C value can be obtained from the slope of the approximate curve and intercept. In addition, the correlation coefficient of this approximate curve is shown.



BET-plot of active carbon ($p/p_0=0.05-0.3$)

5. You can obtain a specific surface area ($a_{s,BET}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) from the monolayer volume ($V_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) for the adsorption of nitrogen, argon, and krypton. In nitrogen adsorption when C is 100 to 200, it is believed that a reliable specific surface area can be obtained. The specific surface area obtained from the BET plot of micropore silica is $70.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and this value matches well the value of 70.1 obtained from a t-plot (page 77).
6. The figure on the right is a BET plot for activated carbon.

Regarding nitrogen adsorption on a sample with micropores, C is a negative value (indicated in red) in a relative pressure range of 0.05 to 0.03, which cannot provide a BET-plot with excellent linearity. In this case, an accurate specific surface area cannot be determined. However, if Type I (ISO9277) is selected in [Analysis parameters], BET specific surface area can be obtained. The specific surface area obtained from the BET-plot of this activated



BET-plot of active carbon (Type I, ISO9277)

Analysis of measured data

carbon is $1370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The specific surface area obtained from t -plot is $1519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (p. 80).

Since the amount of adsorption on a micropore surface is larger than that on non-porous surface, the specific surface area obtained from t -plot is considered to be larger than the actual area. Therefore, the specific surface area of this activated carbon is estimated at 1400 to 1500. As described above, it is difficult to determine the specific surface area of micropores exactly. However, we can obtain a proper value by using both methods of BET-plot and t -plot.

7. Select "Analysis parameters" from the "Settings" menu. The "Analysis parameters" window shown below will appear. Change the settings as needed.

Chapter 14:

Select whether or not to calculate the mean pore diameter and mean particle size.

You must enter a value here when you want to calculate the mean particle size. Even when you click on the mean particle size, the program cannot calculate the mean particle size unless a sample density is entered.

Specify default linear range. If you don't click on "Use pressure range setting", the analysis start point and end point will be the default linear range.

Select this item for Type I adsorption isotherm (for a sample with micropores).

Enter a relative pressure to calculate the total pore volume. If the relative pressure at the adsorption end point is lower than the relative pressure entered here, the program will calculate the total pore volume from the adsorption volume at the adsorption end point. Setting range: 0.001 to 0.999

You must enter this value when you want to calculate the total pore volume and mean pore diameter. Even if you don't click on "Calculate mean pore diameter", the program will not calculate the total pore volume and mean pore diameter unless an adsorbent density is entered.

Select this item to execute the 1-point analysis method. Enter relative pressure used for 1-point analysis method.

BET analysis

The screenshot shows the 'Analysis parameters' window with the following settings:

- Analysis Initial Value:** Interpolate curve (checked)
- Pressure Unit:** kPa (selected), Torr (unselected)
- Calculate mean pore diameter:** (checked)
- Calculate mean particle size:** (checked)
- Relative pressure for pore volume calculation:** 0.990
- Data setting:** Adsorbate: N2, MEAS. TEMP. [K]: 77, Molecular weight: 28.013, Density ρ_s [g cm⁻³]: 0.808
- Cross sectional area [nm²]:** 0.1620
- Sample density ρ_s [g cm⁻³]:** 0.000
- Use pressure range setting:** (unchecked)
- Single Point Method:** Type I (ISO 9277) (selected)