

วัสดุรูพรุนคืออะไร Porous Materials?

ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร

Pesak Rungrojchaipon

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

บทคัดย่อ

วัสดุรูพรุนมีประโยชน์มากมายทั้งในงานทางวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม เช่น เป็นตัวคะตะลิสต์ สารดูดซับ เซ็นเซอร์ หรืออาจนำไปใช้ในเครื่องมือไมโครอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากสัดส่วนระหว่างปริมาตรของโพรงในรูพรุนต่อปริมาตรของวัสดุ โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนจะมีความพรุนอยู่ระหว่าง 0.2-0.95 และรูพรุนนั้นสามารถแบ่งได้เป็นสองแบบคือ แบบแรกเป็นแบบที่เป็นรูพรุนแบบเปิดโดยที่รูพรุนมีการเชื่อมต่อไปที่ผิวของวัสดุ ส่วนแบบที่สองเป็นรูพรุนแบบปิดซึ่งรูพรุนจะปิดและแยกออกจากภายนอก ในบทความนี้มีความมุ่งหมายที่จะอธิบายถึงคำจำกัดความ ประโยชน์ และการจัดจำแนกประเภทของวัสดุรูพรุนในแบบต่างๆ ทั้งการจำแนกประเภทตามขนาดของรูพรุน และการจำแนกประเภทโดยองค์ประกอบของวัสดุรูพรุน และมีการอธิบายถึงภาพรวมของการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน

คำสำคัญ: วัสดุรูพรุน, คะตะลิสต์, สารดูดซับ, เซ็นเซอร์

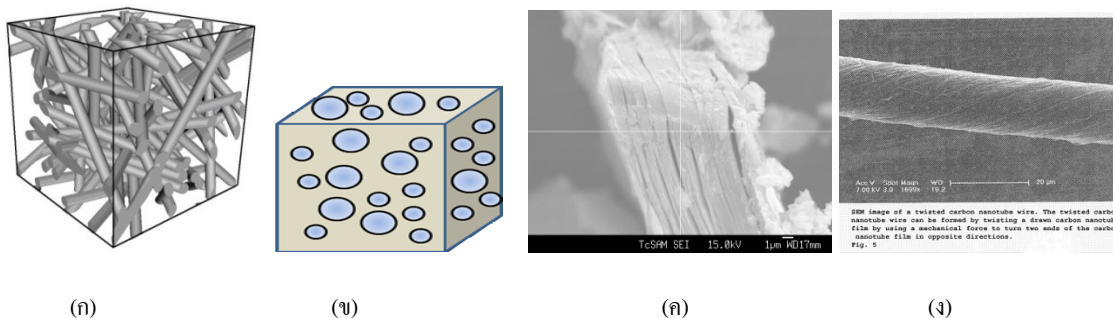
Abstract

Porous materials are useful in both science and industrial applications such as catalyst, adsorbent, sensor or microelectronic device etc. In general, porous materials have porosity between 0.2-0.95 in terms of the volume ratio of pore space to the total volume of the material. Pores are divided into two types: open pores which connect to the surface of the material, and closed pores which isolate from the outside. In this manuscript, the definition, application and classification of the porous materials either by pore size or by chemical composition are described. Also, an overview of the synthesis of these materials is provided.

Keywords: porous materials, catalyst, adsorbent, sensor

บทนำ

วัสดุรูพรุน (Porous Materials) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าตัวคัดแยก โมเลกุล (Molecular sieve) ได้มีการนำวัสดุรูพรุนมาใช้ประโยชน์มากมายหลายด้าน โดยนอกเหนือจากการใช้เพื่อเป็นตัวคัดแยกโมเลกุลแล้ว วัสดุรูพรุนยังสามารถนำไปใช้ในวัตถุประสงค์ที่แตกต่างจากการเป็นตัวคัดขนาดของโมเลกุล เช่น เป็นตัวกักเก็บสาร สารดูดซับ เซ็นเซอร์ หรืออาจนำไปใช้ในเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ เมื่อพิจารณาจากสัดส่วนระหว่างปริมาตรของที่ว่างในรูพรุนต่อปริมาตรของวัสดุ โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนจะมีความพรุนอยู่ระหว่าง 0.2-0.95 และรูพรุนนั้นสามารถแบ่งได้เป็นสองแบบคือ แบบแรกเป็นแบบที่เป็นรูพรุนแบบเปิดโดยที่รูพรุนมีการเชื่อมต่อไปที่ผิวของวัสดุ ส่วนแบบที่สองเป็นรูพรุนแบบปิดซึ่งรูพรุนจะปิดและแยกออกจากภายนอก ดังนั้นในการนำวัสดุรูพรุนไปใช้งานด้านต่างๆ เช่น เป็นตัวดูดซับ เป็นกักเก็บสาร และเซ็นเซอร์นั้น จะสามารถใช้งานได้เฉพาะในวัสดุที่มีรูพรุนเป็นแบบเปิดเท่านั้น ส่วนวัสดุที่มีรูพรุนแบบปิดจะไม่สามารถนำมาใช้ในงานตามที่กล่าวมาข้างต้นได้ วัสดุรูพรุนที่เป็นแบบปิดสามารถนำมาใช้ในงานจำพวก การใช้เป็นวัสดุในการเก็บเสียง การเป็นฉนวนกันความร้อน หรือเป็นวัสดุสำหรับโครงสร้างที่ต้องการน้ำหนักเบา วัสดุรูพรุนมีโครงสร้างและสัณฐาน แบ่งได้หลายแบบ เช่น รูพรุนแบบทรงกระบอก แบบทรงกลม และแบบที่เป็นแผ่น เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีรูพรุนแบบที่เป็นทรงที่ซับซ้อน เช่น รูพรุนแบบหกเหลี่ยม ในรูพรุนอาจเป็นแบบเส้นตรง หรือ โค้ง หรือ เป็นรูพรุนแบบที่บิดเป็นเกลียว ดังแสดงในรูปที่ 1

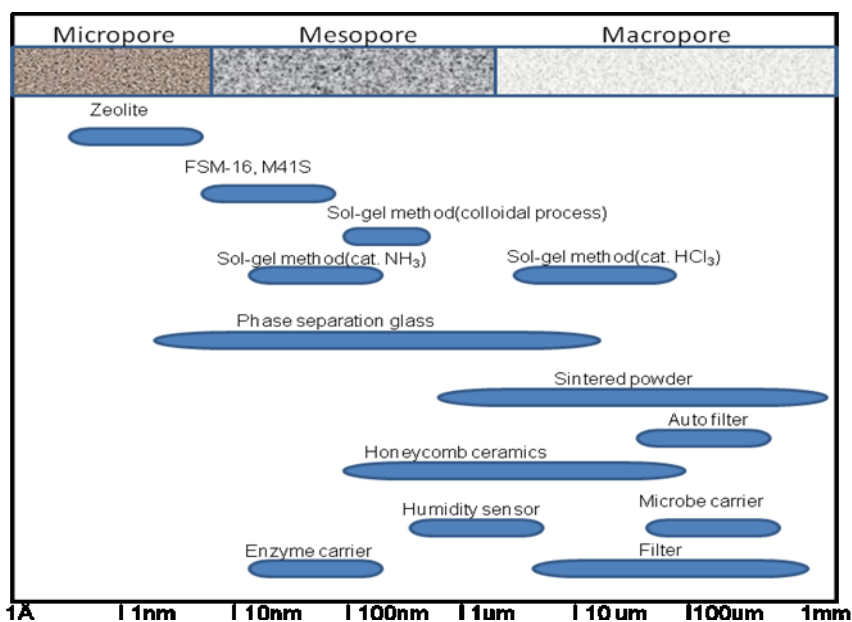


รูปที่ 1. รูพรุนรูปแบบต่างๆ (ก) แบบทรงกระบอก (ข) แบบทรงกลม (ค) แบบที่เป็นแผ่น และ (ง) แบบที่บิดเป็นเกลียว [1-2]

วัสดุรูพรุนสามารถแบ่งได้ตามขนาดของรูพรุนตามนิยามของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry) หรือที่มีชื่อย่อเรียกว่า IUPAC โดยจัดแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ

1. ไมโครพอร์ส (Microporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 2 นาโนเมตร
2. เมโซพอร์ส (Mesoporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2 – 50 นาโนเมตร
3. แมคโครพอร์ส (Macroporous) เป็นรูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 50 นาโนเมตรขึ้นไป

เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นความแตกต่างระหว่างขนาดของรูพรุนทั้ง 3 แบบ โดยยกตัวอย่างวัสดุประเภทเซรามิกส์ที่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงต่าง ๆ กัน พร้อมทั้งแสดงเป็นแผนภาพขนาดรูพรุนพร้อมตัวอย่างประกอบดังในรูปที่ 2 จะเห็นว่าซีโอไลต์ส่วนใหญ่มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของไมโครพอร์สจนถึงช่วงเมโซพอร์ส ส่วน FSM-16 และ M41S มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของเมโซพอร์ส ส่วนพวกตัวกรอง (filter) จะมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงที่เป็นแมคโครพอร์ส ซึ่งเป็นกลุ่มที่มีขนาดรูพรุนใหญ่ที่สุด

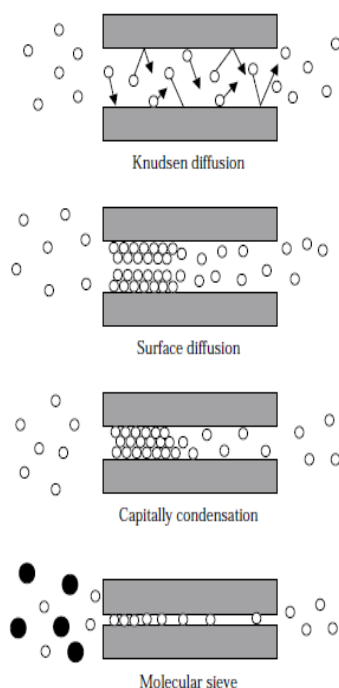


รูปที่ 2. แผนภูมิขนาดรูพรุนพร้อมตัวอย่างวัสดุประเภทเซรามิกส์ที่อยู่ในช่วงต่าง ๆ กัน [3]

สารที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุรูพรุนมีอยู่มากมายหลายประเภท โดยสามารถจัดแบ่งได้ตามองค์ประกอบที่อยู่ในโครงสร้าง เช่น เป็นวัสดุรูพรุนที่เป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ ซึ่งในกลุ่มของวัสดุรูพรุนที่เป็นสารอนินทรีย์ยังแบ่งได้เป็นกลุ่มวัสดุรูพรุนที่เป็นโลหะกับกลุ่มวัสดุรูพรุนที่เป็นอโลหะ ดังแสดงในรูปที่ 3

หรืออยู่ในช่วงเมโซพอร์สขึ้นไปจนถึงแมโครพอร์สพื้นที่ผิวหรือความพรุนของวัสดุพรุนจะมีค่าต่ำ หากพิจารณาถึงความสามารถในการแพร่ผ่านว่ามีค่าสูงหรือต่ำปัจจัยสำคัญอยู่ที่ขนาดของรูพรุนของวัสดุ โดยพบว่าในวัสดุประเภทกระจกและโลหะจะมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ยิ่งทั้งการเรียงตัวของโครงสร้างของพื้นผิวภายในรูพรุนค่อนข้างเป็นระเบียบ จึงทำให้ความสามารถในการแพร่ผ่านภายในรูพรุนของวัสดุทั้งสองมีค่าสูง เมื่อพิจารณาจากกลไกการแพร่ผ่านของแก๊สภายในรูพรุน มัสซาคาตะ [7] จัดแบ่งกลไกการแพร่ผ่านเป็น 4 ประเภท (รูปที่ 4) เมื่อขนาดรูพรุนมีความกว้าง 10 ไมโครเมตรขึ้นไป กลไกการแพร่ของแก๊สจะเป็นแบบการไหลผ่านเข้าไปในรูพรุนแบบ packed bed แต่เมื่อขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.1-10 ไมโครเมตร กลไกการแพร่ผ่านของโมเลกุลจะเป็นการแพร่แบบ Knudsen diffusion โดยกลไกการแพร่แบบนี้จะเกิดเมื่อระยะอิสระเฉลี่ย (Mean free path) ของการเคลื่อนที่ของแก๊สมีค่ามากกว่าขนาดของรูพรุนมาก ทำให้เมื่อแก๊สแพร่ผ่านรูพรุนโมเลกุลของแก๊สจะมีการชนกับผนังของรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 4 และเมื่อขนาดของรูพรุนเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรการแพร่ของแก๊สจะเริ่มมีอันตรกิริยาต่อพื้นผิวของรูพรุนของวัสดุ ทำให้การแพร่แบบนี้เรียกว่าการแพร่แบบพื้นผิวหรือ Surface diffusion เมื่อรูพรุนของวัสดุเริ่มมีขนาดเล็กกว่าเดิม พบว่าจะเกิดกลไกการแพร่ที่สามารถทำให้แก๊สเช่น ไอน้ำ ควบแน่นภายในรูพรุนของวัสดุ และเรียกกลไกนี้ว่า Capillary condensation และเมื่อขนาดรูพรุนมีขนาดที่เล็กกว่าเดิมอีกจะพบกลไกการแพร่ที่สามารถคัดขนาดของโมเลกุลของแก๊สได้และเรียกกลไกแบบนี้ว่า Molecular sieve effect ซึ่งจะพบว่าสมบัติของความพรุน ขนาดของรูพรุน โครงข่ายภายในรูพรุน การเป็นรูพรุนแบบปิดหรือแบบเปิด ส่งผลถึงการเลือกนำวัสดุพรุนมาใช้งาน

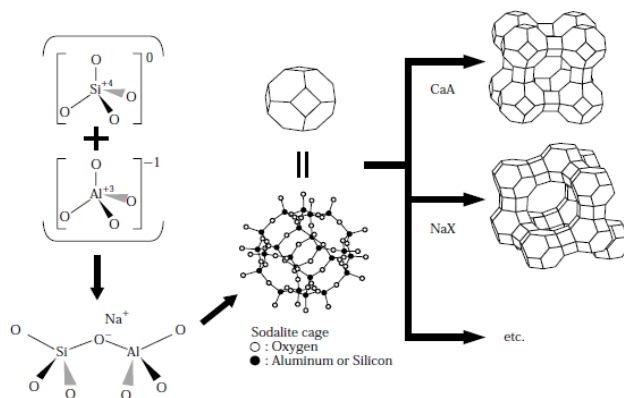
ส่วนความแข็งแรงของวัสดุพรุนจะขึ้นอยู่กับพันธะทางเคมีของวัสดุ จากตารางที่ 1 พบว่าในวัสดุประเภทโลหะและกระจกเมื่อทำเป็นวัสดุพรุนความแข็งแรงมีค่าสูง ซึ่งตรงกับพันธะทางเคมีของแข็งของวัสดุประเภทนี้ ความเป็นฉนวนและการทนต่อสารเคมีนั้นก็ขึ้นอยู่กับพันธะทางเคมีเช่นกัน ส่วนราคาและอายุของวัสดุพรุนนั้นมีหลายปัจจัยด้วยกัน โดยส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับวัสดุพรุนในแต่ละประเภทที่ใช้



รูปที่ 4. กลไกการแพร่ผ่านของแก๊สเข้าไปภายในวัสดุรูพรุน [7]

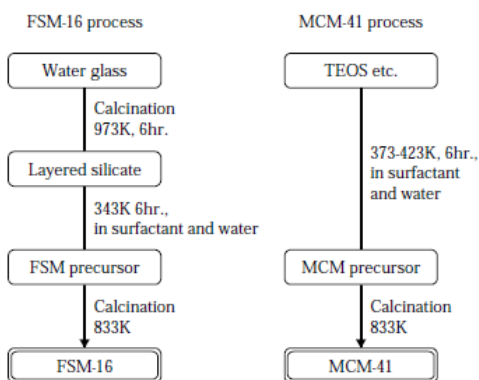
สำหรับตัวอย่างของวัสดุรูพรุนที่เป็นสารอนินทรีย์ที่รู้จักกันทั่วไปคือ วัสดุรูพรุนจำพวกซีโอไลต์ซึ่งมีพบอยู่มากมายทั้งตามธรรมชาติและที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate Compound) และส่วนใหญ่เป็นสารอนินทรีย์จำพวกโลหะออกไซด์ของเตตราไฮดรา SiO_4 และ AlO_4 โดยโมเลกุลทั้งสองจะมีการร่วมใช้ออกซิเจนระหว่างกันและประกอบกันเป็นโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์และมีองค์ประกอบทางเคมีดังนี้ $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ โดย x และ y เป็นเลขจำนวนเต็ม อัตราส่วนของ y/x จะมีค่าเท่ากับหรือมากกว่า 1 ส่วน n เป็นจำนวนวาเลนซ์ของไอออนบวกของ M สำหรับ z จะเป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำในแต่ละเซลล์หน่วยหรือที่เรียกว่า unit cell ที่ภายในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์จะมีความพรุนสูง ซึ่งจัดอยู่ในจำพวกที่มีความพรุนของโมเลกุลแบบไมโครพอร์ส (Microporous Molecules) สำหรับวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนจำพวกซีโอไลต์จะสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และใช้สารที่มีส่วนประกอบของอะลูมิเนียมและซิลิกาเป็นองค์ประกอบ โดยผสมสารทั้งสองในรูปของสารละลาย จากนั้นจึงใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลในการทำให้เกิดการตกผลึก (recrystallization) กลับมาเป็นซีโอไลต์ ซึ่งเป็นกระบวนการของการสังเคราะห์จนเกิดเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ดังแสดงในรูปที่ 5 ในการสังเคราะห์จนเกิดเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์ในแบบต่าง ๆ นั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารตั้งต้นระหว่างอะลูมิเนียม ซิลิกา และ

สารอินทรีย์แม่แบบ (Organic template) ที่ใช้ และยังมีตัวแปรอื่นอีกเช่น อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ เป็นต้น



รูปที่ 5. กลไกการสังเคราะห์ซีโอไลต์และการเกิดโครงสร้างของซีโอไลต์ [7]

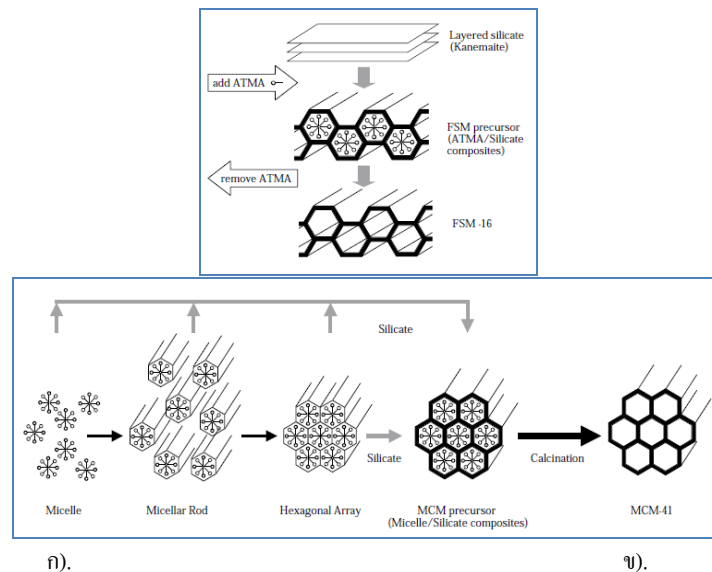
สำหรับวัสดุพูนซึ่งจัดอยู่ในจำพวกที่มีความพูนของโมเลกุลแบบเมโซพอร์ส (Mesoporous Molecules) ตัวอย่างเช่น MCM-41 และ FSM-16 ซึ่งมีการรายงานของการสังเคราะห์ในเวลาไล่เลี่ยกันแต่เป็นคนละประเทศ โดย MCM-41 สังเคราะห์โดยนักวิทยาศาสตร์ประเทศสหรัฐอเมริกา ส่วน FSM-16 นั้นสังเคราะห์โดยนักวิทยาศาสตร์ญี่ปุ่น



รูปที่ 6. กระบวนการสังเคราะห์ FSM-16 และ MCM-41 [8-9]

รูปที่ 6 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ FSM-16 และ MCM-41 ความแตกต่างระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์ FSM-16 และ MCM-41 อยู่ที่การใช้สารตั้งต้นของซิลิกาคนละประเภท ในแบบแรกของการสังเคราะห์ FSM-16 ใช้สารละลายของโซเดียมซิลิเกตหรือที่เรียกว่า water glass ส่วนในขั้นตอนการ

สังเคราะห์ MCM-41 นั้นจะใช้เตตระเอทิลอโทซิลิเกต หรือที่เรียกว่า TEOS และมีการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่างกันในแต่ละกระบวนการ

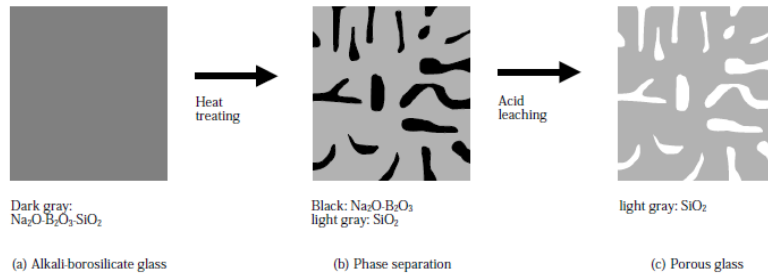


รูปที่ 7. กลไกการเกิดเป็นโครงสร้างของ FSM-16 และ MCM-41 [8-9]

รูปที่ 7 แสดงกลไกการเกิดเป็นโครงสร้างของ FSM-16 และ MCM-41 กลไกการเกิดของโครงสร้างของ FSM-16 นั้นเกิดจากการเผาแคลไซด์ด้วยความร้อนสูงทำให้เกิดเป็นชั้นของซิลิเกต จากนั้นจึงเติมสารอินทรีย์แม่แบบพร้อมกับให้ความร้อนอีกครั้ง โครงสร้างที่เป็นชั้นของซิลิเกตจึงรวมตัวกันเป็นโครงสร้างล้อมรอบสารอินทรีย์แม่แบบ จนเกิดเป็นโครงสร้างของซิลิเกตที่ยังมีสารอินทรีย์แม่แบบอยู่ จากนั้นทำการเผาแคลไซด์ด้วยความร้อนสูงเพื่อไล่สารอินทรีย์แม่แบบออกจากโครงสร้างของ FSM-16 ส่วนกลไกการเกิดของโครงสร้างของ MCM-41 เกิดจากการรวมตัวกันของสารอินทรีย์แม่แบบ ที่เรียกว่า ไมเซลล์ micelle และมีการพอลิเมอร์ไลเซชันของ TEOS จนเกิดเป็นโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมในแบบของ MCM-41 จากนั้นทำการเผาแคลไซด์ด้วยความร้อนสูงเพื่อไล่สารอินทรีย์แม่แบบออกจากโครงสร้างเช่นเดียวกับของ FSM-16

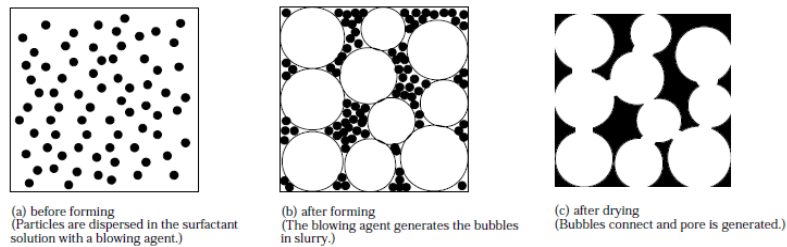
สำหรับการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนแก้วนั้น มีการสังเคราะห์โดยการเริ่มจากสารที่เป็นองค์ประกอบของแก้วคือ บอโรซิลิเกต ด้วยการให้ความร้อนหลายร้อยองศาจนเกิดการแยกเป็นวัฏภาค จากนั้นทำการไล่สารที่เป็นโบรอนและโซเดียมออกจากโครงสร้างของซิลิคอน ด้วยการใช้กรดในการทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของโซเดียมและโบรอน และจากนั้นก็กลายเป็นช่องว่างภายในโครงสร้างของ

ซิลิกอน ในรูปที่ 8 การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนแบบแก้วจะสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางถึงขนาดใหญ่ หรือที่อยู่ในช่วงเมโซพอร์สจนถึงแมโครพอร์ส



รูปที่ 8. กลไกการเกิดเป็นโครงสร้างของวัสดุรูพรุนแก้ว [10]

การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนแบบสุดท้ายที่จะกล่าวถึง เป็นการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ที่สุดหรือที่เรียกว่า วัสดุรูพรุนแมโครพอร์ส ซึ่งหลักการของการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนประเภทนี้จะทำขึ้นโดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นของแข็งเพื่อเป็นโครงสร้างของวัสดุรูพรุนและทำการผสมสารอินทรีย์ที่สามารถสร้างโฟมหรือฟองแก๊สภายในวัสดุ จากนั้นทำการเผาด้วยความร้อนเพื่อไล่สารอินทรีย์ เพื่อทำให้เกิดเป็นรูพรุนภายในโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9. กลไกการเกิดเป็นโครงสร้างของวัสดุรูพรุนแบบแมโครพอร์ส [11]

เนื่องจากวัสดุรูพรุนมีอยู่ด้วยกันหลายแบบ ดังนั้นการที่เราจะเลือกใช้วัสดุรูพรุนประเภทใดนั้น ควรจะมีการพิจารณาในแง่ของวัสดุที่จะใช้ ความเหมาะสมของขนาดของรูพรุน ความสามารถในการแพร่ผ่าน และ ความแข็งแรง รวมถึงราคาและอายุของการใช้งาน

สรุป

ในบทความนี้ได้มีการอธิบายถึงคำจำกัดความ ประโยชน์ และ การจัดจำแนกประเภทของวัสดุรูพรุนในแบบต่างๆ ทั้งการจำแนกประเภทตามขนาดของรูพรุน และ การจำแนกประเภทโดยองค์ประกอบของวัสดุรูพรุน และได้มีการอธิบายถึงภาพรวมของการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนในแบบต่างๆ ได้แก่ (1) วัสดุ

รูปทรงจำพวกซีโอไลต์ ซึ่งมีรูพรุนอยู่ในช่วงไมโครพอร์ส (2) วัสดุรูพรุนที่อยู่ในช่วงเมโซพอร์ส เช่น FSM-16 และ MCM-41 (3) วัสดุรูพรุนที่อยู่ในช่วงเมโซพอร์สจนถึงแมโครพอร์ส เช่น วัสดุรูพรุนแก้ว (4) การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ที่สุดหรือที่เรียกว่าวัสดุรูพรุนแมโครพอร์ส

เอกสารอ้างอิง

- [1] Rungrojchaipon, P., Anokhina, E. V., and Jacobson J. A., 2005. Crystal structure and characterization of $Ta_2WO(PO_4)_4$ " Midwest Solid-State Chemistry Conference, May 26-28.
- [2] Nano Patents and Innovations. [online] Available at:
< <http://nanopatentsandinnovations.blogspot.com/2009/12/chinese-researchers-fire-up-first.html>>
[Access 16 May 2011]
- [3] Toray Research Center, Japan. "New Development of Porous Ceramics." p.5 (1998).
- [4] TAISEI KOGYO CO.,LTD. [online] Available at: <http://www.aisei-kogyo.com/en/takousitu/tokuchou.html>. [Access 16 May 2011]
- [5] School of Chemical Engineering and Advanced Materials online] Available at:
<http://research.ncl.ac.uk/pim/PolyHIPE.html>. [Access 16 May 2011]
- [6] Lu, G.Q., Zhao, X.S. 2004. Nanoporous materials: science and engineering, London : Imperial College Press,
- [7] Matsukata, M. 1996. *Surface*, 15, 385.
- [8] Beck, J. S., et al. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.
- [9] Inagaki, S., et al. 1996. Syntheses of highly ordered mesoporous materials FSM-16, derived from kanemite. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 69, 1449-1457.
- [10] Makishima, A. 1983. *Surface*, 21, 104-105.
- [11] Nakajima, H. 2001. *Ferrum*, 6, 33.