

การศึกษาการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการกักเก็บก๊าซมีเทนใน
MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) โดยการ
ปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



นายปองพล ธีระชวาลวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2565

CARBON DIOXIDE CAPTURE AND METHANE STORAGE IN
MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) AND MIL-101(Cr) BY
SURFACE MODIFICATION HEAT TREATMENT: EXPERIMENT
AND MOLECULAR SIMULATION STUDY



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2022

การศึกษาการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการกักเก็บก๊าซมีเทนใน MIL-53(Fe)
MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน
ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล


มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ดร.สมศักดิ์ สุทธิธรรมมงคล)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.เล็ก วันทา)

กรรมการ




(ผศ. ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติชูชาญ)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ปองพล ชีระชวลวงศ์ : การศึกษาการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการกักเก็บก๊าซมีเทนใน MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน (CARBON DIOXIDE CAPTURE AND METHANE STORAGE IN MIL-53 (Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) AND MIL-101(Cr) BY SURFACE MODIFICATION HEAT TREATMENT: EXPERIMENT AND MOLECULAR SIMULATION STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง

คำสำคัญ: เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล/การดูดซับ/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน/การปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน/แบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล/กลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล

ในปัจจุบันปัญหาภาวะโลกร้อนเกิดจากแก๊สเรือนกระจกสะสมในชั้นบรรยากาศ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน เป็นต้น โดยแก๊สทั้งหมดเหล่านี้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ เช่นใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมและพลังงานทางเลือก เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และกักเก็บแก๊สมีเทนโดยใช้ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล นอกจากนี้ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้สภาวะการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ลักษณะของผลึก) และทางเคมี (ความเสถียรทางความร้อนและชนิดของหมู่ฟังก์ชัน) โดยอาศัยข้อมูลการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนที่ 77 K พบว่า MIL-101(Cr) มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด รองลงมาคือ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-53(Fe) ตามลำดับ โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1852 1290 711 และ 28.26 m²/g ตามลำดับ อีกทั้งตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน (H₂-MILs) มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P-MILs) เนื่องด้วยการสลายตัวของสิ่งแปลกปลอมในรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จนถึงความดัน 1 bar พบว่าการดูดซับแก๊สทั้งคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทั้งสองอุณหภูมิมีผลเหมือนกันคือ MIL-100(Cr) มีปริมาณการดูดซับสูงที่สุด รองลงมาคือ MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกันและ MIL-53(Fe) มีปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด ถึงแม้ MIL-100(Cr) มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า MIL-101(Cr) แต่กลับให้ปริมาณการดูดซับสูงที่สุดเนื่องด้วยขนาดรูพรุนของ MIL-100(Cr) มีการกระจายตัวรูพรุนในช่วง 0.5-1.0 nm ซึ่งเหมาะสมสำหรับการดูดซับมากกว่า MIL-101(Cr) โดยดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละมีเทนมากถึง 2.76 และ 0.71 mmol/g ตามลำดับ นอกจากนี้อาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล

(Grand Canonical Monte Carlo) ในการทำนายไอโซเทอมการดูดซับ พฤติกรรมการคายความร้อนจากการดูดซับและเพื่อเข้าใจกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล โดยพบว่าสามารถอธิบายกลไกการดูดซับตามพฤติกรรมการคายความร้อนของตัวดูดซับแบ่งได้เป็น 5 บริเวณ ได้แก่ 1) ดูดซับในซูเปอร์เททราฮีดรอน (Supertetrahedron) 2) ดูดซับบริเวณโลหะไม่อิ่มตัว (Open-metal sites) 3) ดูดซับบริเวณหน้าต่างห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยม 4) ถูกดูดซับจนเกือบเต็มรูพรุนขนาดเล็กก่อนรูพรุนขนาดใหญ่ และ 5) โมเลกุลของแก๊สถูกจัดเรียงตัวใหม่ภายในรูพรุน (Re-structure)



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา ปอพง ชัยชวงค์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิพนธ์ กลานนท์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ณัฐศักดิ์ รัตนอักษรวิวัฒน์

PONGPON TEERACHAWANWONG: CARBON DIOXIDE CAPTURE AND METHANE STORAGE IN MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) AND MIL-101(Cr) BY SURFACE MODIFICATION HEAT TREATMENT: EXPERIMENT AND MOLECULAR SIMULATION STUDY. THESIS ADVISOR: Assoc.Prof.Dr. NIKOM KLOMKLIAG, THESIS CO-ADVISOR: SOMSAK SUPASITMONGKOL

Keyword: hydrothermal/adsorption/carbon dioxide/methane/heat treatment/grand Canonical Monte Carlo simulation/adsorption mechanism in the molecular level

Currently, the global warming effect is caused by the accumulation of greenhouse gases, primarily carbon dioxide and methane. However, these gases can also be used for other purposes such as raw materials in industrial processes and alternative energy sources. So, this work studies carbon dioxide and methane adsorption in MIL-53(Fe), MIL-100(Cr), MIL-100(Fe), and MIL-101(Cr), which were synthesized by the hydrothermal method and surface-modified by heat treatment under a flow of hydrogen at 473 K for 2 hours. The prepared MILs were analyzed for physical properties (surface area, pore size distribution, and crystal shape) and chemical properties (thermal stability and functional group). The results of N₂ adsorption/desorption at 77 K showed that the modified MILs (H2-MILs) had a higher surface area than the MILs (P-MILs). The highest surface area was observed in MIL-101(Cr), and the surface area decreased in the order of MIL-100(Cr), MIL-100(Fe), and MIL-53(Fe), respectively. Moreover, the results of carbon dioxide and methane adsorption at 273 K and 298 K showed that MIL-100(Cr) had the highest amount of adsorption, and the quantity of adsorption decreased in the order of MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), and MIL-53(Fe), respectively. Although MIL-100(Cr) had a lower surface area than MIL-101(Cr), it had the highest surface area because the pore size distribution ranges from 0.5 to 1.0 nm, which is suitable for CO₂ and CH₄ adsorption. The highest amount of carbon dioxide and methane adsorption was 2.76 and 0.71 mmol/g, respectively. The Grand Canonical Monte Carlo method was used to examine the adsorption isotherm, isosteric heat, and adsorption mechanism in the molecular level.

The results of isosteric heat were used to explain the adsorption mechanism of carbon dioxide and methane based on the variation implying five regions as 1) adsorbed in supertetrahedron, 2) adsorbed on open-metal sites, 3) adsorbed on windows of both small and large cages, 4) filled small cages before large cages, and 5) re-structured.



School of Chemical Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature... *Pangpan Teerachonwong*

Advisor' Signature... *Nikom Klomkiang*

Co-advisor's Signature... *Somsak Supasitpongke*

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาในการให้คำปรึกษา แนะนำ และ ความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้โอกาสทางศึกษา ให้แนวคิด คอยช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน และ ให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียนและช่วยตรวจทานแก้ไข วิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด หัวหน้าสาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา และให้กำลังใจมาโดยตลอดอาจารย์ ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาด้านวิชาการ และชี้แนะแนวทางการเขียน

ดร.สมศักดิ์ สุภสิทธิ์มงคล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ แห่งชาติสวทช กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้โอกาสทางศึกษา ให้แนวคิด คอยช่วยเหลือใน ทุก ๆ ด้าน และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด ตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียนและช่วยตรวจทาน แก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) หรือ National Science and Technology Development Agency (NSTDA) และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ แห่งชาติ (MTEC) สัญญาทุน TGIST ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science ที่ได้ให้ใช้โครงสร้างพื้นฐาน ทางด้านการคำนวณสมรรถนะสูง ได้แก่ ระบบคอมพิวเตอร์ ระบบจัดเก็บข้อมูล เครือข่ายคอมพิวเตอร์ และฐานข้อมูลในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการ ใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ ในการทำวิจัยครั้งนี้

ปองพล ธีระชวาลวงศ์

สารบัญ

หน้า

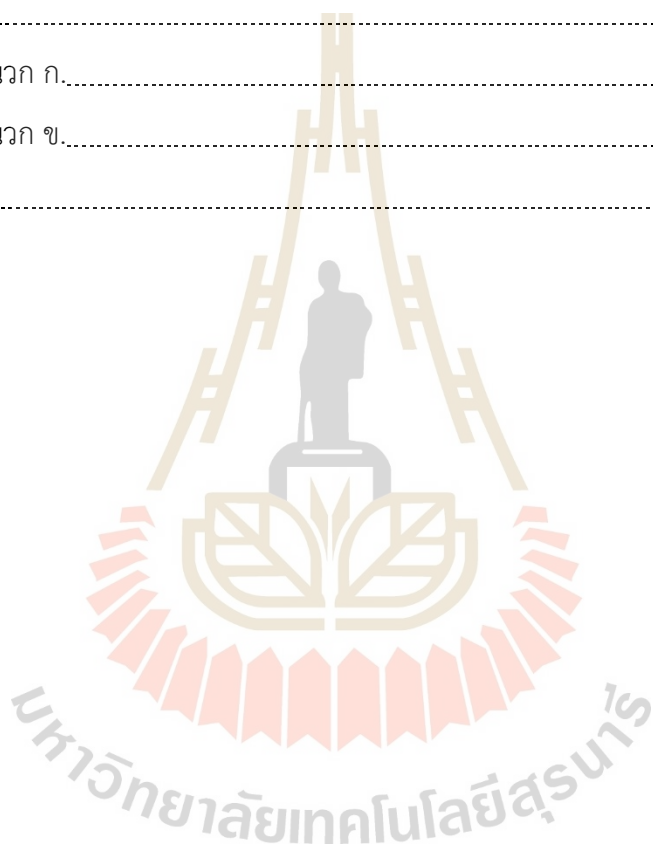
บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 จุดประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
2 ปฏิทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 สมบัติของตัวดูดซับ.....	7
2.2 ความเสถียรภายใต้ความชื้นของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์.....	8
2.3 สัณฐานรูพรุน.....	9
2.4 การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์.....	10
2.5 การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MILs.....	12
2.6 การคำนวณความร้อนจากการดูดซับ.....	14
2.7 แบบจำลองเชิงโมเลกุล.....	15
2.7.1 หลักการของแบบจำลองโมเลกุล GCMC.....	17
2.7.2 การคำนวณพารามิเตอร์จากการดูดซับโดยใช้ แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC.....	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8 โครงสร้างโมเลกุลของ MILs.....	21
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	27
3.1 สารเคมีและเครื่องมือ.....	27
3.2 วิธีการทดลอง.....	28
3.2.1 การสังเคราะห์ As-MILs.....	28
3.2.2 การกำจัดสิ่งแปลกปลอมใน As-MILs.....	31
3.2.3 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน.....	31
3.2.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ/เคมี และการดูดซับก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์.....	32
3.2.5 การดูดซับก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล.....	37
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	43
4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน.....	43
4.2 การวิเคราะห์ความเสถียรของผลึกต่อความร้อน.....	50
4.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ.....	54
4.4 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกของตัวดูดซับ.....	58
4.5 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับโดยอาศัยการทดลอง.....	68
4.6 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับโดยอาศัย แบบจำลองเชิงโมเลกุล.....	75
4.6.1 ไอโซเทอมและความร้อนจากการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนโดยอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC.....	75
4.6.2 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล.....	93
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	125
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	125

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	126
เอกสารอ้างอิง.....	127
ภาคผนวก.....	141
ภาคผนวก ก.....	141
ภาคผนวก ข.....	159
ประวัติผู้เขียน.....	174



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ปริมาณโมเมนต์โมเลกุลซ้ำคู่และโมเมนต์โมเลกุลซ้ำของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน	12
2.2 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MILs	13
2.3 ปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนของ MILs	14
2.4 พารามิเตอร์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน	21
2.5 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-53(Fe)	25
2.6 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-100(Cr)	25
2.7 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-100(Fe)	26
2.8 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-101(Cr)	26
4.1 สมบัติความเป็นรูพรุนของตัวดูดซับ P-MILs และ H2-MILs	50
4.2 ชนิดของหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ P-MILs และ H2-MILs	58
4.3 อัตราความสูงของพีค	67
4.4 ข้อมูลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความดัน 1bar	73

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ชนิดของอีสเตอร์เรซีสลูบแบ่งโดย IUPAC.....	10
2.2 แผนภาพสำหรับการคำนวณความร้อนจากการดูดซับโดยอาศัยสมการ Clausius–Clapeyron.....	15
2.3 ระบบของการจำลองโมเลกุล.....	16
2.4 แผนผังการดำเนินงานตามหลักการ GCMC.....	16
2.5 ระบบเริ่มต้นของแบบจำลองโมเลกุล.....	17
2.6 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในแบบจำลอง.....	18
2.7 โครงสร้างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน.....	20
2.8 การเกิดโครงสร้างผลึกรูปตาข่ายของ Metal-organic framework.....	21
2.9 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-53(Fe).....	23
2.10 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100(M).....	24
2.11 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-101(Cr).....	24
2.12 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลซูเปอร์เทรธาอีตรอนของ MIL-100 และ MIL-101.....	24
3.1 ขั้นตอนการเตรียม As-MILs.....	28
3.2 ขั้นตอนการกำจัดสิ่งแปลกปลอมภายในรูพรุนของ MILs.....	31
3.3 ขั้นตอนการบำบัดด้วยความร้อน.....	32
3.4 อุปกรณ์ stub และเทปคาร์บอนสำหรับเตรียมตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ SEM.....	33
3.5 เครื่อง Zeiss AURIGA FE-SEM/FIB/EDX.....	33
3.6 เครื่อง Bruker D8 PHASER.....	34
3.7 เครื่องมือวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Mettler Toledo TGA/DSC).....	35
3.8 เครื่อง Bruker Tensor 27 และอุปกรณ์เสริม Attenuated Total Reflectance (ATR).....	36
3.9 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับแก๊ส (Micromeritics ASAP 2020).....	37
3.10 ตัวอย่างไฟล์ NIKO.f90.....	38

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5 เครื่อง Zeiss AURIGA FE-SEM/FIB/EDX.....	33
3.6 เครื่อง Bruker D8 PHASER.....	34
3.7 เครื่องมือวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Mettler Toledo TGA/DSC).....	35
3.8 เครื่อง Bruker Tensor 27 และอุปกรณ์เสริม Attenuated Total Reflectance (ATR).....	36
3.9 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับแก๊ส (Micromeritics ASAP 2020).....	37
3.10 ตัวอย่างไฟล์ NIKO.f90.....	38
3.11 ตัวอย่างไฟล์ input.text.....	39
3.12 ตัวอย่างไฟล์ (a) co2.txt และ (b) ch4.txt.....	40
3.13 ตัวอย่างไฟล์ Solid.txt.....	41
3.14 ตัวอย่างหน้าโปรแกรม WinSCP.....	41
3.15 ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ผ่านโปรแกรม PuTTY.....	42
3.16 ไฟล์ที่แสดงผลการการคำนวณจาก GCMC.....	42
4.1 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 77 K.....	45
4.2 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 77 K.....	46
4.3 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 77 K.....	46
4.4 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 77 K.....	46
4.5 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe)	47
4.6 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr).....	47
4.7 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe).....	48
4.8 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr).....	48

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของ (a) P-MILs และ (b) H2-MILs.....	49
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-53(Fe).....	52
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-100(Cr).....	53
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-100(Fe).....	53
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-101(Cr).....	54
4.14 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe)	56
4.15 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr)	56
4.16 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe)	57
4.17 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr)	57
4.18 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-53(Fe) และ (b) H2-MIL-53(Fe).....	59
4.19 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-100(Cr) และ (b) H2-MIL-100(Cr).....	60
4.20 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-100(Fe) และ (b) H2-MIL-100(Fe).....	61
4.21 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-101(Cr) และ (b) H2-MIL-101(Cr).....	62
4.22 กราฟ XRD ของ (a) MIL-53(Fe) (b) MIL-101(Cr) เปรียบเทียบกับแบบจำลองเชิงโมเลกุล ◆ หมายถึง MIL-53(Fe) ▼ หมายถึง Cr ₂ O ₃ และ * หมายถึง FeCl ₃ .6H ₂ O.....	65
4.23 กราฟ XRD ของ (a) MIL-100(Cr) (b) MIL-100(Fe) เปรียบเทียบกับแบบจำลองเชิง โมเลกุล ■ หมายถึง MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ▼ หมายถึง Cr ₂ O ₃ และ * หมายถึง FeCl ₃ .6H ₂ O.....	66
4.24 Miller index ระบุระนาบตั้งฉากกับเวกเตอร์ที่กำหนดสำหรับโครงสร้างลูกบาศก์.....	67

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.25 กราฟปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298K โดยสัญลักษณ์ไม่เติมสีบ่งบอกตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนและสัญลักษณ์เติมสีบ่งบอกตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....	71
4.26 กราฟปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298K โดยสัญลักษณ์ไม่เติมสีบ่งบอกตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนและสัญลักษณ์เติมสีบ่งบอกตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน.....	72
4.27 กราฟเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับ (a) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนของ H2-MILs และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่อุณหภูมิ 298K และความดัน 1 bar.....	74
4.28 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-53(Fe) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	76
4.29 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Cr) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	77
4.30 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Fe) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	78
4.31 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-101(Cr) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	79
4.32 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-53(Fe) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	80
4.33 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-100(Cr) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	81
4.34 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-100(Fe) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	82
4.35 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-101(Cr) ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K.....	83

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.49 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	91
4.50 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	92
4.51 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	92
4.52 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO ₂ - CO ₂ CO ₂ -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	93
4.53 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K.....	95
4.54 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO ₂ - CO ₂ CO ₂ -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	96
4.55 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K.....	97
4.56 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO ₂ - CO ₂ CO ₂ -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	98
4.57 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K.....	99
4.58 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO ₂ - CO ₂ CO ₂ -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมด และความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	100
4.59 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH ₄ - CH ₄ CH ₄ -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	101
4.60 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K.....	102

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.61 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH_4 - CH_4 CH_4 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	103
4.62 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K.....	104
4.63 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH_4 - CH_4 CH_4 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	105
4.64 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K.....	106
4.65 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH_4 - CH_4 CH_4 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมด และความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K.....	107
4.66 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน...109	109
4.67 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน...110	110
4.68 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน...111	111
4.69 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-53(Fe) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน...112	112
4.70 (a) ภาพไอเรเนียนเทชันของคาร์บอนไดออกไซด์และ (b) กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและไอเรเนียนเทชันของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) ที่ปริมาณการดูดซับ 0.5844 mmol/g.....	113
4.71 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง ได้แก่ รูพรุนขนาดเล็ก รูพรุนขนาดใหญ่ หน้าต่างห้าเหลี่ยมและไตรเมอร์ของโครเมียม.....	114

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.72 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับมีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็กขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	115
4.73 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	115
4.74 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	116
4.75 หน้าต่างห้ำเหลี่ยมของรูพรุนขนาดเล็ก (a) รูปแบบที่ 1 (b) รูปแบบที่ 2 (c) รูปแบบที่ 3 และ (d) หน้าต่างห้ำเหลี่ยมของรูพรุนขนาดใหญ่.....	117
4.76 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูพรุนขนาดเล็ก รูพรุนขนาดใหญ่ หน้าต่างห้ำเหลี่ยม และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	118
4.77 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูพรุนขนาดเล็ก รูพรุนขนาดใหญ่ หน้าต่างห้ำเหลี่ยม และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	119
4.78 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูพรุนขนาดเล็ก รูพรุนขนาดใหญ่ หน้าต่างห้ำเหลี่ยม และหน้าต่างห้ำเหลี่ยม.....	120
4.79 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 4.....	121
4.80 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 4.....	122
4.81 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 4.....	123
4.82 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด	123

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.83 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด	124
4.84 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด	124
4.85 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรดดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-53(Fe) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด	124



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันปัญหาภาวะโลกร้อนเกิดจากการสะสมแก๊สเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศมากกว่าปกติ องค์ประกอบหลักของแก๊สเรือนกระจก ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน เป็นต้น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศส่วนเกิดจากกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ โดยกิจกรรมที่ก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด คือ การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในด้านการขนส่งและในด้านการอุตสาหกรรม การเพิ่มขึ้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศก่อให้เกิดผลกระทบต่างๆตามมามากมาย เช่น ฝนกรด ภาวะโลกร้อน มลพิษต่อมนุษย์ เป็นต้น ในประเทศไทยมีอัตราการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทุก ๆ ปี การลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศจึงเป็นปัญหาสำคัญที่ควรเร่งแก้ไขและให้ความสนใจศึกษา (Choi, Drese et al. 2009, D'Alessandro, Smit et al. 2010, Sangchoom and Mokaya 2015) นอกจากนี้แก๊สมีเทนในชั้นบรรยากาศเกิดในระหว่างกระบวนการผลิตและขนส่งถ่านหิน แก๊สธรรมชาติและน้ำมัน อีกทั้งการปล่อยแก๊สมีเทนเป็นผลจากการทำปศุสัตว์ การเกษตร และการย่อยสลายขยะอินทรีย์ เป็นต้น ถึงแม้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเป็นแก๊สเรือนกระจกอย่างไรก็ตามสามารถนำแก๊สเหล่านี้มาใช้ประโยชน์ได้ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในโรงงานอุตสาหกรรมและแก๊สมีเทนสามารถใช้เป็นพลังงานทางเลือก เป็นต้น

การใช้แก๊สธรรมชาติแทนที่เชื้อเพลิงเหลวแบบดั้งเดิมเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเนื่องจากสามารถลดปริมาณการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงถึง 25-30% (Bouguessa, Tarabet et al. 2020) พลังงานสะอาดจากแก๊สมีเทนเป็นทางเลือกอีกทางหนึ่งเนื่องจากค่าความร้อนของสสารสูง และเมื่อเกิดการเผาไหม้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น้อย เนื่องจากการเผาไหม้ของแก๊สมีเทน ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เพียง 1 โมล ซึ่งมีสัดส่วนที่น้อยเมื่อเทียบกับการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลทั่วไป (Wang, Luo et al. 2011, Makal, Li et al. 2012, Wu, Chen et al. 2018) ในปัจจุบันมีการพัฒนาเทคโนโลยีการกักเก็บแก๊สมีเทนแทนที่การกักเก็บแบบดั้งเดิมโดยการใช้วัสดุที่มีรูพรุนในการดูดซับหรือเรียกว่า ANG (Adsorbed natural gas) เป็นที่รู้ว่า ANG เป็นเทคนิคที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายโดยการทำการดูดซับแก๊สมีเทนที่ความดันสูง (Men'shchikov, Shiryayev et al.

2021) นอกจากนี้ ANG ทำการกักเก็บแก๊สมีเทนในช่วงความดัน 35-40 bar ที่อุณหภูมิโดยรอบ (Ambient temperature) อย่างไรก็ตามปริมาณการกักเก็บของ ANG ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุดูดซับ

ด้วยเหตุนี้สามารถกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเพื่อนำมาใช้ประโยชน์ได้โดยงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการดูดซับเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ต้นทุนต่ำ อีกทั้งยังสามารถใช้ตัวดูดซับหลากหลายชนิด ซึ่งมีการพัฒนาตัวดูดซับมากมาย เช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks MOFs) ซิลิกา (Silica) และวัสดุคาร์บอน (Carbonaceous materials) เป็นต้น (Marco-Lozar, Kunowsky et al. 2012, Wang, Ercan et al. 2012, Castro-Muñiz, Suárez-García et al. 2013) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันเนื่องด้วยเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง งานวิจัยของเราจึงสนใจศึกษาวัสดุนี้เพื่อดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) เป็นวัสดุที่เกิดจากการสร้างพันธะระหว่างไอออนของโลหะและสารประกอบอินทรีย์ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึก (Crystalline structure) ที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง วัสดุ MOFs ชนิด NU-109E และ NU-110E มีพื้นที่ผิวสูงถึง 7000 m²/g (Farha, Eryazici et al. 2012, Yu, Xie et al. 2017) ซึ่งมีค่าสูงมากกว่าสองเท่าของวัสดุแบบดั้งเดิม เช่น ถ่านกัมมันต์ และ ซีโอไลต์ เป็นต้น (Furukawa, Cordova et al. 2013) เนื่องด้วยคุณสมบัติพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง ทำให้ในปัจจุบัน MOFs เป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย เช่น การดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อลดภาวะโลกร้อน การกักเก็บแก๊สเชื้อเพลิง เช่น แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทน นอกจากนี้ยังสามารถถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ขนส่งยาเข้าสู่ร่างกาย (Drug delivery) เป็นต้น (Ma and Zhou 2010, Long, Wu et al. 2011, Sumida, Rogow et al. 2012, Qian, Yadian et al. 2013, Oar-Arteta, Wezendonk et al. 2017) อีกทั้ง MOFs เป็นวัสดุที่มีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวดูดซับ (Yaghi, O'Keeffe et al. 2003, Férey, Mellot-Draznieks et al. 2005) ถึงแม้จะมีวัสดุดั้งเดิม เช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) ซิลิกา (Silica) และวัสดุคาร์บอน (Carbonaceous materials) วัสดุแบบดั้งเดิมถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ แต่ถ่านกัมมันต์มีการกระจายตัวของรูพรุนสูง (Pore size distribution) สิ่งนี้อาจมีผลเสียต่อความสามารถในการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจง ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่ใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ มีการกระจายตัวของรูพรุนน้อยแต่พื้นที่ผิวต่ำส่งผลให้สามารถกักเก็บตัวถูกดูดซับได้น้อย ขณะที่วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีพื้นที่ผิวสูง สามารถปรับแต่งขนาดและรูปร่างของรูพรุนโดยการปรับเปลี่ยนสารอินทรีย์และไอออนของโลหะ และมีการกระจายขนาดของรูพรุนน้อย สิ่งเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจงของ วัสดุ

โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เตรียมได้ แต่อย่างไรก็ตามวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่ไม่เสถียรภายใต้สภาวะที่มีความชื้น สิ่งนี้จึงเป็นข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้งานแต่จากงานวิจัยบางส่วนชี้ให้เห็นถึงความเสถียรภายใต้สภาวะที่มีความชื้นของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ บางชนิด เช่น ZIF-8 MOF-74 MIL-100 (Cr และ Fe) MIL-101 (Cr Fe และ Al) และ MIL 53 (Cr และ Al) เป็นต้น (Liu, Thallapally et al.)

Materials of Institute Lavoisier (MILs) (Férey, Serre et al. 2004, Férey, Mellot-Draznieks et al. 2005) เป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์อีกชนิดหนึ่งที่ถูกอ้างถึงมากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากการให้ปริมาณจากการสังเคราะห์ (Yield) ที่สูงได้ถึง 90% (Han, Qi et al. 2017) และพื้นที่ผิวที่สูงถึง 4230 m²/g (Llewellyn, Bourrelly et al. 2008) รวมทั้งมีโครงสร้างที่ยืดหยุ่น และมีความเสถียรมากกว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดอื่น ภายใต้สภาวะที่มีความชื้น ทั้งนี้ความชื้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่มีน้ำในระบบ (Qian, Yadian et al. 2013, Burtch, Jasuja et al. 2014, Lian and Yan 2016) ดังนั้น MILs จึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการศึกษาการกักเก็บแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ จากการศึกษาวัสดุ MILs ชนิดต่างๆ พบว่า MIL-101(Cr) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีค่าพื้นที่ผิวสูง (3360-3483 m²/g) แต่กลับพบว่าให้ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1.61 mmol/g ซึ่งใกล้เคียงกับ MIL-53 (961-1197 m²/g) และ MIL-100 (1716-2400 m²/g) ให้ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 2.16-3.11 และ 1.6-3.11 mmol/g ตามลำดับ ที่อุณหภูมิประมาณ 298 K และความดัน 1 bar เป็นที่น่าสนใจอย่างยิ่งเมื่อพบว่า MIL-101(Cr) ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าประมาณ 2-3 เท่าของ MIL-53 และ MIL-100 กลับให้ปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกัน อันคาดการณ์ว่าการกระจายขนาดรูพรุนของ MIL-53 และ MIL-100 มีการกระจายตัวที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า MIL-101 อย่างไรก็ตาม อิทธิพลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับมีอิทธิพลสูงกว่าพื้นที่ผิวเพียงช่วงความดันต่ำเนื่องด้วยเมื่อความดันสูงขึ้นแก๊สเริ่มเติมเต็มในส่วนของรูพรุนที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับจนเต็ม จากนั้นแก๊สจะถูกเติมเต็มบริเวณอื่นอันส่งผลให้เมื่อความดันสูงขึ้นอิทธิพลของพื้นที่ผิวซึ่งหมายถึงสมบัติในการกักเก็บแก๊สจะมีอิทธิพลมากกว่าการกระจายขนาดของรูพรุน ด้วยสาเหตุนี้ถึงแม้การกระจายขนาดของรูพรุน MIL-53 และ MIL-100 เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าแต่เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับที่ความดันสูง (ประมาณ 35 bar) MIL-101 (22.9 mmol/g) ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าให้ปริมาณการดูดซับสูงกว่า MIL-100 (15.04-16.28 mmol/g)

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการกักเก็บแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MIL-53 MIL-100 และ MIL-101 โดยเลือกใช้โลหะเหล็กและโครเมียม (Fe และ Cr) เพื่อเป็นวัสดุทางเลือกในการใช้งาน และศึกษาผลของการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเปลี่ยนไอออนของโลหะ โดยทำการสังเคราะห์ MOFs ชนิด MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ด้วยวิธีแบบดั้งเดิม คือการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) โดยปราศจากการใช้สารเติมแต่งกรดไฮโดรฟลูออริก จากนั้นทำการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุ MILs ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีการการบำบัดด้วยความร้อน (Heat treatment) ภายใต้อุณหภูมิของแก๊สไฮโดรเจน สำหรับการลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่สัมพันธ์กับการลดความเป็นขั้วหรือเพิ่มความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) บนพื้นผิว (Oliveira, Silva et al. 2004) โดยคาดหวังให้มีประสิทธิภาพการดูดซับแก๊ส CO₂ เพิ่มขึ้นไม่น้อยกว่า (4.27 wt%) และ CH₄ ไม่น้อยกว่า (0.58 wt%) ที่แรงดัน 1 bar (เทียบเท่างานงานวิจัยส่วนใหญ่ ภายใต้อุณหภูมิเดียวกัน) อีกทั้งคาดหวังให้เกิดการเพิ่มการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจงกับแก๊ส CH₄/CO₂ selectivity จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ (พื้นที่ผิว การกระจายขนาดรูพรุน และโครงสร้างผลึก) และสมบัติทางเคมี (ชนิดของหมู่ฟังก์ชัน) ตลอดจนศึกษาการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลองและอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุล Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) เพื่อศึกษากลไกการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ใน MILs โดยพฤติกรรมการดูดซับของโมเลกุลในระดับจุลภาคที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC ช่วยอธิบายผลการทดลองได้ละเอียดมากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks MOFs) ชนิด MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) และปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน
3. เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน
4. เพื่อศึกษาการพัฒนาแบบจำลองเชิงโมเลกุล สำหรับทำนายไอโซเทอมและความร้อนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของตัวดูดซับ MILs เปรียบเทียบกับผลทดลอง
5. เพื่อศึกษากลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก ดังนี้

1.3.1 การสังเคราะห์ตัวดูดซับ

เพื่อสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks MOFs) ชนิด MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 433-493 K เป็นเวลา 12-72 ชั่วโมง

1.3.2 การปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนตัวดูดซับ

เพื่อศึกษาผลของการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนตัวดูดซับด้วยวิธีการบำบัดด้วยความร้อนภายใต้สภาวะที่มีเพียงแก๊สไฮโดรเจน (Heat treatment) ที่อุณหภูมิ 493 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

1.3.3 วัตถุประสงค์ของตัวดูดซับ

เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวดูดซับ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจาก Powder X-ray powder diffraction (PXRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายตัวรูพรุนโดยอาศัยข้อมูลการดูด/คายซับของ แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K โดยใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2020 PLUS การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) และวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

1.3.4 การเปรียบเทียบพฤติกรรมการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ระหว่างผลที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล

เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP2020PLUS ในช่วงอุณหภูมิ 273 และ 298 K และพัฒนาแบบจำลองเชิงโมเลกุลสำหรับทำนายพฤติกรรมการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MILs โดยอาศัยโปรแกรม Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) ด้วยการศึกษาไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับระหว่างผลที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. องค์ความรู้ทางด้านการเตรียมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MILs) และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน (H₂-MIL) ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ/ทางเคมี และความสามารถในการดูดซับแก๊ส CO₂ และ CH₄
2. องค์ความรู้ทางด้านการพัฒนาแบบจำลองเชิงโมเลกุลสำหรับทำนายไอโซเทอมการดูดซับ และพฤติกรรมการดูดซับแก๊สในระดับโมเลกุลของ MOFs



บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติของตัวดูดซับ

กระบวนการดูดซับโดยใช้วัสดุดูดซับเป็นวิธีที่มีข้อดีในการกักเก็บพลังงาน (Energy storage) อีกทั้งยังสามารถพัฒนาเพื่อดักจับแก๊สอันตรายที่เกิดจากอุตสาหกรรมและกิจกรรมของมนุษย์ได้อีกด้วย ดังนั้นการพัฒนาตัวดูดซับจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ในปัจจุบันมีวัสดุดูดซับหลายชนิดได้แก่ ซีโอไลต์ (Zeolite) ซิลิกา (Silica) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) และวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) เป็นต้น

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นวัสดุรูพรุนที่เหมาะสมในการใช้งานในด้านการดูดซับ เนื่องจากถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุน พื้นผิวสูง มีความเสถียรในสถานะชื้นและสถานะที่มีอุณหภูมิสูง แต่เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีการกระจายตัวของรูพรุนสูงทำให้ไม่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจงหรือการแยกแก๊สได้นิ่ง (Gas separation)

ซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นวัสดุรูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดรูพรุน $< 2\text{nm}$) นิยมใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีการกระจายตัวของรูพรุนน้อย มีความเสถียรในสภาวะกรด สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้สูง มีความเสถียรในสถานะที่มีความชื้นและอุณหภูมิสูง แต่ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวน้อย ทำให้ไม่สามารถดูดซับได้เป็นปริมาณมาก

ซิลิกา (Silica) เป็นอีกวัสดุหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูง และมีสมบัติเด่นคือมีขนาดของรูพรุนที่สม่ำเสมอเท่ากับโครงสร้าง ขนาดรูพรุนของซิลิกาสามารถออกแบบให้มีขนาดตามต้องการตั้งแต่ 2 -30 nm อย่างไรก็ตามการนำซิลิกามาใช้สำหรับดูดซับไม่เป็นที่แพร่หลายมากนักเมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอน เนื่องจากวัสดุซิลิกา มีพื้นที่ผิวไม่สูงมากเมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอน

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) เป็นโคออร์ดิเนชันพอลิเมอร์ (Coordination polymers) ชนิดหนึ่งที่เป็นผลึกที่ประกอบด้วยกลุ่มโลหะ (Metal cluster) และกิ่งก้านของสารอินทรีย์ (Organic linkers) ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย (Network structures) เนื่องจากตัวผลึกของวัสดุ MOFs มีโครงสร้างเป็นตาข่ายทำให้ตัวผลึกมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง อีกทั้งยังมีคุณสมบัติที่มีการกระจายตัวของรูพรุนน้อย (Uniform pore size) และ

สามารถออกแบบโครงสร้างตามการเปลี่ยนสารประกอบโลหะหรือสารอินทรีย์ เพื่อเพิ่มการดูดซับสารแบบเฉพาะเจาะจงได้ ถึงแม้ MOFs มีข้อดีหลากหลายประการแต่ MOFs ส่วนใหญ่มีความเสถียรของโครงสร้างต่ำในสถานะที่มีความชื้น

Materials of Institute Lavoisier (MILs) (Férey, Serre et al. 2004, Férey, Mellot-Draznieks et al. 2005) เป็นวัสดุ MOFs ที่ถูกอ้างถึงมากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากการให้ปริมาณจากการสังเคราะห์ (Yield) ที่สูงได้ถึง 90% (Han, Qi et al. 2017) และพื้นที่ผิวที่สูงได้ถึง 4230 m²/g (Llewellyn, Bourrelly et al. 2008) รวมทั้งมีโครงสร้างที่ยืดหยุ่น และมีความเสถียรมากกว่า MOFs ชนิดอื่น ภายใต้สภาวะที่มีความชื้น ซึ่งการเจือปนด้วยความชื้นมีผลทำให้การดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงอีกด้วย (Qian, Yadian et al. 2013, Burtch, Jasuja et al. 2014, Lian and Yan 2016) การสังเคราะห์ MILs สามารถทำได้โดยวิธี Conventional electrical heating โดยในวารสารการสังเคราะห์แรกของ MILs โดย Férey และคณะ มีการเติมกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 493 K เป็นเวลา 8 ชั่วโมง (Férey, Serre et al. 2004) ต่อมา Bromberg และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ MIL-101 โดยปราศจากการเติมกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) แต่ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณน้ำเป็น 4 เท่าของปริมาณจากการสังเคราะห์ด้วยการเติมกรดไฮโดรฟลูออริกและใช้เวลาในการสังเคราะห์ประมาณ 20 ชั่วโมง (Bromberg, Diao et al. 2012) ซึ่งวิธีการนี้ถึงแม้จะใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่นานกว่า แต่สามารถลดความเป็นอันตรายจากกรดไฮโดรฟลูออริก อีกทั้งในการสังเคราะห์ครั้งแรกโดย Férey และคณะ ได้ทำการใช้สารประกอบโลหะโครเมียม Cr/CrO₃ (Férey, Serre et al. 2004) แต่ในงานวิจัยของ YingMao และคณะได้ทำการเปลี่ยนมาใช้โครเมียม(III) คลอไรด์ (Chromium(III) chloride hexahydrate, CrCl₃·6H₂O) สามารถลดเวลาในการสังเคราะห์เป็น 15 ชั่วโมง (Mao, Qi et al. 2019) จากงานวิจัยเหล่านี้พบว่ากรดไฮโดรฟลูออริกและสารประกอบโลหะโครเมียมมีผลช่วยลดเวลาในการสังเคราะห์ได้เนื่องด้วยสารประกอบโลหะโครเมียมมีความสามารถแตกตัวโลหะไอออนในสารละลายได้ดีส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี

2.2 ความเสถียรภายใต้ความชื้นของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

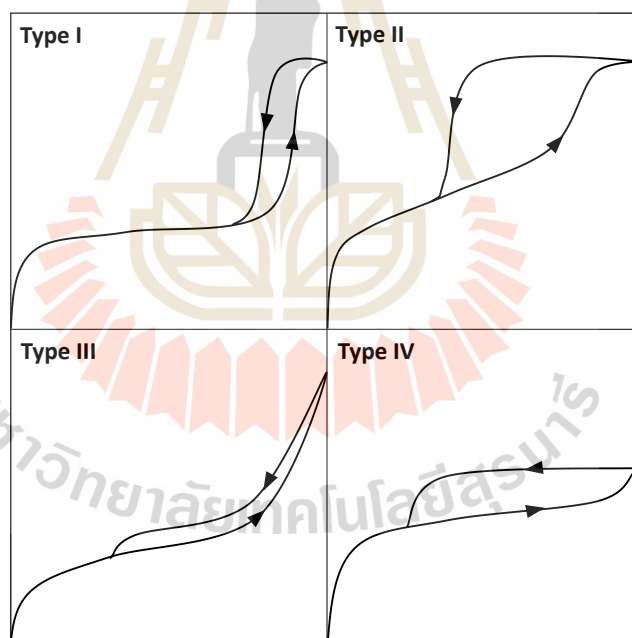
ความเสถียรของโครงสร้างภายใต้สภาวะที่มีความชื้นและการใช้งานร่วมกับสารละลายเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่จำเป็นต้องพิจารณาสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง สำหรับการดูดซับแก๊สและการแยกแก๊สภายใต้สภาวะการใช้งานทั่วไปที่มีความชื้นเกี่ยวข้อง รวมถึงการใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในสารละลาย ทั้งนี้โดยทั่วไปวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) มีความเสถียรต่อ

ความชื้นต่ำ ทั้งในสภาวะที่มีไอน้ำปนเปื้อนในตัวกลางที่เป็นน้ำ และสารละลายกรดและเบส สิ่งนี้เกี่ยวข้องกับพันธะที่ไม่แข็งแรงระหว่างโลหะและสารอินทรีย์ในโครงสร้าง ดังในงานวิจัยของ John J. Low และคณะศึกษาผลกระทบของการบำบัดด้วยไอน้ำ (High-throughput steam treatment) ที่มีต่อความเสถียรของ MOFs บ่งชี้ให้เห็นว่า วัสดุ MOFs ชนิด MIL-101 (Cr) MOF-74 (Mg) MIL-53 (Al) และ ZIF-8 (Zn) มีความเสถียรต่อสภาวะที่มีปริมาณไอน้ำเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก ขณะที่ MOFs ชนิด HKUST-1 MOF-5 และ MOF-508 มีความเสถียรต่อสภาวะที่มีปริมาณไอน้ำผสมจำนวนเล็กน้อย (Low, Benin et al. 2009) นอกจากนี้ยังชี้ให้เห็นถึงความเสถียรต่อน้ำเป็นอย่างดี แม้อยู่ในสภาวะที่วัสดุ MOFs สัมผัสน้ำโดยตรง เช่น ชนิด ZIF-8 MOF-74 MIL-100 (Cr, Fe) MIL-101 (Cr, Fe, Al) MIL-53 (Cr, Al) และ MOFs ที่ใช้เซอร์โคเนียม (Zirconium) เป็นส่วนประกอบ (Low, Benin et al. 2009, Lan, Zhang et al. 2016)

2.3 ลักษณะรูพรุน (Pore morphology)

ปรากฏการณ์ควบแน่น (Capillary condensation) และการระเหย (evaporation) มีส่วนเกี่ยวข้องกับฮิสเตอร์เรซิสลูป (Hysteresis loop) ในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (ประมาณ 2-50 nm สำหรับแก๊สไนโตรเจนและอาร์กอน) ได้รับความสนใจเป็นเวลาหลายทศวรรษ (Horikawa, Do et al. 2011) เนื่องจากปรากฏการณ์เหล่านี้สามารถใช้วิเคราะห์คุณสมบัติการกระจายตัวของรูพรุน (Pore size distribution) ในวัสดุที่มีรูพรุน โดยฮิสเตอร์เรซิสลูปเป็นต้นแบบในการวิเคราะห์การกระจายตัวของรูพรุนของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้การเชื่อมต่อระหว่างรูพรุนที่มีขนาดต่างกันสามารถวิเคราะห์ได้จากไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับ (Nicholson 1968, Liu, Zhang et al. 1993, Orbey, Bokis et al. 1998, Kondratiev and Ivanchev 2005, Costa, Guerrieri et al. 2009, Zhang, Su et al. 2013, Klomkliang, Do et al. 2014, Fang, Wang et al. 2015, Klomkliang, Do et al. 2015) แต่อย่างไรก็ตาม ณ อุณหภูมิเดียวกัน วัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนต่างกันสามารถเกิดฮิสเตอร์เรซิสลูปลักษณะเดียวกันได้ (Fan, Do et al. 2013, Nguyen, Fan et al. 2013) และรูปร่างรูพรุนสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (Ravikovitch and Neimark 2002, Morishige 2008, Reichenbach, Kalies et al. 2011, Klomkliang, Do et al. 2014) การศึกษาผ่านลูบฮิสเตอร์เรซิส (Scanning across) เป็นวิธีการศึกษารายละเอียดภายในโครงสร้างรูพรุน โดยสามารถทำได้ทั้งการศึกษาผ่านการดูดซับและคายซับ นอกจากนี้วิธีการนี้มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างรูพรุนที่มีประสิทธิภาพ

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่านิยามกล่าวถึงทฤษฎีโดเมนอิสระ (independent domain theory) ของอีสเตอร์เรซิสลูป โดยทฤษฎีนี้สามารถประยุกต์ใช้กับการทดลองศึกษาอีสเตอร์เรซิสลูป หลักการคือ รูพรุนทั้งหมดสามารถถูกเติมเต็มและทำให้ว่างเปล่าอย่างอิสระกับรูพรุนข้างเคียง ด้วยเหตุนี้เส้นโค้งที่เกิดจากการศึกษาผ่านอีสเตอร์เรซิสลูปของการดูดซับและคายซับควรจะตัดผ่านภายในไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับ ในปัจจุบันนิยมใช้ระบบ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) เพื่อระบุชนิดของอีสเตอร์เรซิสลูปแสดงดังรูปที่ 2.1 อีกทั้งวัสดุเมโซพอร์รัส (Mesoporous materials) เช่น MIL-100 และ MIL-101 โดยส่วนมากเกิดอีสเตอร์เรซิสลูปชนิดที่ 4 แต่สำหรับวัสดุที่มีรูพรุนขนาดอื่นอาจเกิดอีสเตอร์เรซิสลูปได้ทั้ง 1 2 และ 3 (Avgul, Berezin et al. 1961, J.M. Esparza and F. Rojas 2004, Tompsett, Krogh et al. 2005, Rasmussen, Vishnyakov et al. 2010, Cychosz, Guo et al. 2012, Monson 2012, Cimino, Cychosz et al. 2013, Hitchcock, Lunel et al. 2014), นอกจากนี้มีแบบจำลองเชิงโมเลกุลยังถูกพัฒนาเพื่อศึกษา Scanning curves (Puibasset 2007, Puibasset 2009).



รูปที่ 2.1 ชนิดของอีสเตอร์เรซิสลูปแบ่งโดย IUPAC

2.4 การปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

เนื่องด้วยขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) จำเป็นต้องใช้สารละลายหลายชนิด เช่น เมทานอล (Methanol) เอทานอล (Ethanol) และไดเมทิลฟอร์มามไรด์ (N, N - Dimethylformamide anhydrous, DMF) เป็นต้น จึงเป็นไปได้ที่สารละลายและสารอินทรีย์ที่ไม่ทำ

ปฏิกิริยาหลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MOFs และมีโอกาสตกค้างอยู่ภายในรูพรุนของผลึกภายหลังการสังเคราะห์ โมเลกุลของสารเหล่านี้ไปขัดขวางการดูดซับของของไหล อันส่งผลให้ปริมาณการดูดซับได้น้อยลง ดังนั้นการกระตุ้น (Activation) จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาด้วยการขจัดโมเลกุลของสารปนเปื้อนเหล่านี้ออกจากรูพรุนของผลึกหรือเป็นการเปิดรูพรุนของผลึกด้วยวิธีการแตกต่างกัน เช่น Thermal treatment, On-stream activation และ Solvent exchange เป็นต้น ดังเช่นงานวิจัยของ Li และคณะ ได้ทำการกระตุ้น $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ (Activated $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$) ด้วยตัวทำละลาย DMF ภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 423 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าปริมาณการดูดซับแก๊ส H_2 และ H_2/CO_2 เพิ่มขึ้น 3.30 และ 5.46 เท่าของตัวผลึกก่อนการทำให้บริสุทธิ์ (Purification) อีกทั้งการกำจัดโมเลกุลที่หลงเหลืออยู่ภายในรูพรุนวัสดุออกส่งผลให้พื้นที่ผิวของผลึกมีค่าสูงขึ้น (Li, Su et al. 2015) อย่างไรก็ตามเป็นที่รู้กันดีว่าความเสถียรทางโครงสร้างของ MOFs ต่ำ (Tan and Cheetham 2011, Wu, Yildirim et al. 2013) ดังนั้นจึงมีโอกาสเกิดการแตกหักของโครงสร้าง (Crack formation) ได้ระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์หรือการกระตุ้น นอกจากนี้วิธีการกระตุ้นสำหรับการทำให้ MOFs ภายหลังการสังเคราะห์มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอันสัมพันธ์กับค่าพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุ การปรับปรุงพื้นผิว (Surface modification) ด้วยวิธีการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิววัสดุ เช่น การบำบัดด้วยความร้อน (Heat treatment) และการเจือไนโตรเจน (N-substitution) บนพื้นผิววัสดุ เป็นอีกแนวทางสำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซับ

การบำบัดด้วยความร้อนสามารถทำได้ที่สภาวะการไหลของแก๊สไฮโดรเจน, ไนโตรเจน หรือฮีเลียม การใช้แก๊สไฮโดรเจนในการบำบัดด้วยความร้อนส่งผลอย่างมากในการทำลายหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบและสำหรับถ่านกัมมันต์ยังสามารถรักษาพื้นผิวคาร์บอนให้คงที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยหยุดการทำงานของตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) (Menéndez, Illán-Gómez et al. 1995, Menéndez, Phillips et al. 1996, Menéndez, Radovic et al. 1996, Dastgheib and Karanfil 2004) มีงานวิจัยหลายฉบับได้ทำการศึกษาการบำบัดด้วยความร้อนบนตัวอย่างถ่านกัมมันต์ (Menéndez, Illán-Gómez et al. 1995, Menéndez, Phillips et al. 1996, Muñiz, Herrero et al. 1998, Koh and Nakajima 2000, Pereira, Soares et al. 2003, Dastgheib and Karanfil 2004, Dastgheib, Karanfil et al. 2004) ภายหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนสามารถลดความเป็นขั้วภายในรูพรุนของตัวดูดซับหลังการลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันอันส่งผลให้ภายหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยวิธีนี้สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับโมเลกุลไม่มีขั้วได้ดีขึ้น (Non-polarized) ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนซึ่งทั้งสองแก๊สถึงแม้เป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว

สำหรับโมเมนต์โพลีเมอร์คู่ (Dipole moment) ก็ตามแต่เมื่อเปรียบเทียบความเป็นขั้วสำหรับโมเมนต์โพลีเมอร์สี่ขั้ว (Quadrupole moment) (Zhou, Zhang et al. 2018) โพลีเมอร์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับมีขั้ว แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณโมเมนต์โพลีเมอร์คู่และโมเมนต์โพลีเมอร์สี่ขั้วของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ของไหล	Dipole moment $\times 10^{26}$ (esm.cm ²)	Quadrupole moment $\times 10^{18}$ (esm.cm)
CO ₂	0	4.3
CH ₄	0	0

2.5 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MILs

การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ใน MILs มีงานวิจัยหลายฉบับได้ทำการศึกษาดังตารางที่ 2.2 จากข้อมูลในตารางพบว่า MIL-101(Cr) มีพื้นที่ผิวสูงสุดที่สุด (3360-3483 m²/g) รองลงมาคือ MIL-100 (1716-2400 m²/g) และ MIL-53 มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด (961-1197 m²/g) อย่างไรก็ตามถึงแม้ MIL-101(Cr) มีพื้นที่ผิวสูงกว่าประมาณ 2-3 เท่าของ MIL-53 และ MIL-100 กลับพบว่าที่อุณหภูมิ 303 K และความดัน 30 bar ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-101 (22.9 mmol/g) ใกล้เคียงกับ MIL-100 (15.04-16.28 mmol/g) อีกทั้งพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 298 K และความดัน 1 bar ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-101(Cr) (1.61 mmol/g) น้อยกว่า MIL-53 (2.16-3.11 mmol/g) และ MIL-100 (1.6-3.11 mmol/g) คาดการณ์ว่าเนื่องด้วยที่ความดันต่ำ (ประมาณ 1 bar) อิทธิพลของขนาดรูพรุนส่งผลต่อการดูดซับมากกว่าพื้นที่ผิวโดยสันนิษฐานว่าการกระจายขนาดรูพรุนของ MIL-100 และ MIL-53 เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า MIL-101 อย่างไรก็ตามอิทธิพลขนาดรูพรุนต่อการดูดซับส่งผลเพียงที่ความดันต่ำเท่านั้นเนื่องด้วยเมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเต็มเต็มรูพรุนในส่วนรูพรุนที่เหมาะสมจนเต็ม ตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวสูงจะสามารถกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อยด้วยสาเหตุนี้ที่ความดันต่ำตัวดูดซับ MIL-101 จึงมีปริมาณการดูดซับน้อยกว่า MIL-53 และ MIL-100 และที่ความดันสูง MIL-101 จึงมีปริมาณการดูดซับสูงที่สุด นอกจากนี้การดูดซับแก๊สมีเทน (ตารางที่ 2.3) พบว่าพฤติกรรมการดูดซับแก๊สมีเทนคล้ายการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 298-303 K และความดัน 1 bar พบว่า MIL-101 ที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด (1.61

mmol/g) ให้ปริมาณการดูดซับน้อยกว่ากับ MIL-53 (2.16-2.4 mmol/g) และ MIL-100 (1.6-3.11 mmol/g) แต่ที่อุณหภูมิประมาณ 298-303 K และความดัน 30 bar MIL-101 (22.9 mmol/g) ให้ปริมาณการดูดซับมากกว่า MIL-100 (15.04-16.28 mmol/g) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MIL-53 MIL-100 และ MIL-101

ตารางที่ 2.2 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MILs

MOFs	S _{BET} (m ² /g)	CO ₂ uptake (mmol/g)	T (°C)	P (Bar)	Ref.
MW-MIL-53(Al)	961	2.16	25	1	(Sun, Yin et al. 2022)
MIL-53(Cr)	1197	2.4	25	1	(Zhou, Huang et al. 2017)
MIL-100(Fe)	2400	3.11	30	1	(Wiersum, Giovannangeli et al. 2013)
MIL-100(Fe)	2400	16.28	30	30	(Wiersum, Giovannangeli et al. 2013)
MIL-100(Fe)	2381	3.02	30	1	(Billemont, Heymans et al. 2017)
MIL-100(Fe)	2381	16.09	30	30	(Billemont, Heymans et al. 2017)
MIL-100(Cr)	1716	1.6	35	1	(Cabello, Berlier et al. 2015)
MIL-100(Cr)	1750	2.15	25	1	(Vo, Kim et al. 2022)
MIL-100(Cr)	1900	1.9	30	1	(Llewellyn, Bourrelly et al. 2008)
MIL-100(Cr)	1900	15.04	30	30	(Llewellyn, Bourrelly et al. 2008)
MIL-101(Cr)	3483	1.61	25	1	(Zhong, Yu et al. 2018)
MIL-101(Cr)	3360	22.9	25	30	(Zhang, Huang et al. 2011)

MW บ่งบอกถึง Microwave

ตารางที่ 2.3 ปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนของ MILs

MOFs	S_{BET} (m^2/g)	CH_4 uptake (mmol/g)	T ($^{\circ}\text{C}$)	P (Bar)	Ref.
MIL-53(Cr)	1197	0.89	25	1	(Zhou, Huang et al. 2017)
MIL-100(Fe)	2381	3.28	30	30	(Billemont, Heymans et al. 2017)
MIL-100(Fe)	2381	3.54	30	35	(Billemont, Heymans et al. 2017)
MIL-100(Cr)	1900	0.56	30	1	(Llewellyn, Bourrelly et al. 2008)
MIL-100(Cr)	1900	7.16	30	35	(Llewellyn, Bourrelly et al. 2008)
MIL-100(Cr)	1900	6.46	30	35	(Hamon, Serre et al. 2009)
MIL-101(Cr)	2600	0.54	30	1	(Hamon, Serre et al. 2009)
MIL-101(Cr)	2600	7.17	30	35	(Hamon, Serre et al. 2009)
MIL-101(Fe)- NH_2	915	4.45	25	35	(Mahdipoor, Halladj et al. 2021)
MIL-101(Fe)- NH_2	915	0.7	25	1	(Mahdipoor, Halladj et al. 2021)

2.6 การคำนวณความร้อนจากการดูดซับ

เนื่องด้วยในการทดลองการดูดซับทำการทดลองที่ความดันถึง 1 bar จึงตั้งสมมติฐานแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเป็นแก๊สในอุดมคติ ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาศัยสมการ Clausius–Clapeyron (Lin, Lin et al. 2014) เพื่อคำนวณหาความร้อนจากการดูดซับแก๊ส โดยอาศัยข้อมูลไอโซเทอมการดูดซับของแก๊สนั้นๆ ที่อุณหภูมิ 273 และ 298K (สมการที่ 2.1)

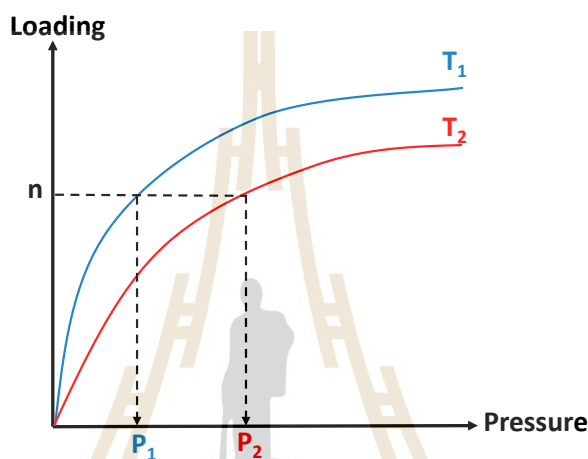
$$Q_{st} = -R \left[\frac{\Delta \ln P}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_n \quad (2.1)$$

เมื่อ	Q_{st}	คือ	ความร้อนจากการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับ n (J/mol)
	N	คือ	ปริมาณที่ถูกดูดซับ
	T	คือ	อุณหภูมิ (K)
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)

เมื่อพิจารณาปริมาณการดูดซับที่ n สามารถจัดรูปสมการดังสมการที่ 2.2

$$Q_{st \text{ at loading, } n} = -R \left[\frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right] \quad (2.2)$$

ที่ความปริมาณการดูดซับค่าหนึ่งของไอโซเทอมการดูดซับที่แตกต่างกัน 2 อุณหภูมิ (T_1 และ T_2) จะได้รับความดัน P_1 และ P_2 ที่ต่างกันด้วยแสดงดังรูปที่ 2.2 ค่า P_1 P_2 T_1 และ T_2 แทนในสมการ Clausius–Clapeyron ในสมการที่ 2.2

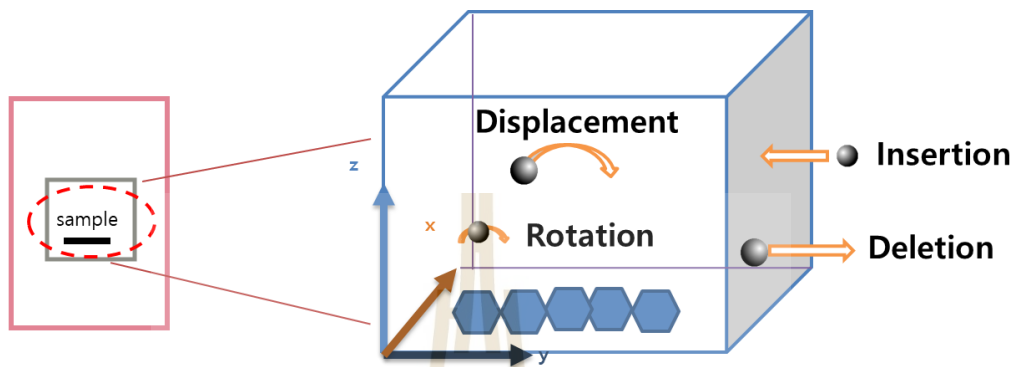


รูปที่ 2.2 แผนภาพสำหรับการคำนวณความร้อนจากการดูดซับโดยอาศัยสมการ Clausius–Clapeyron

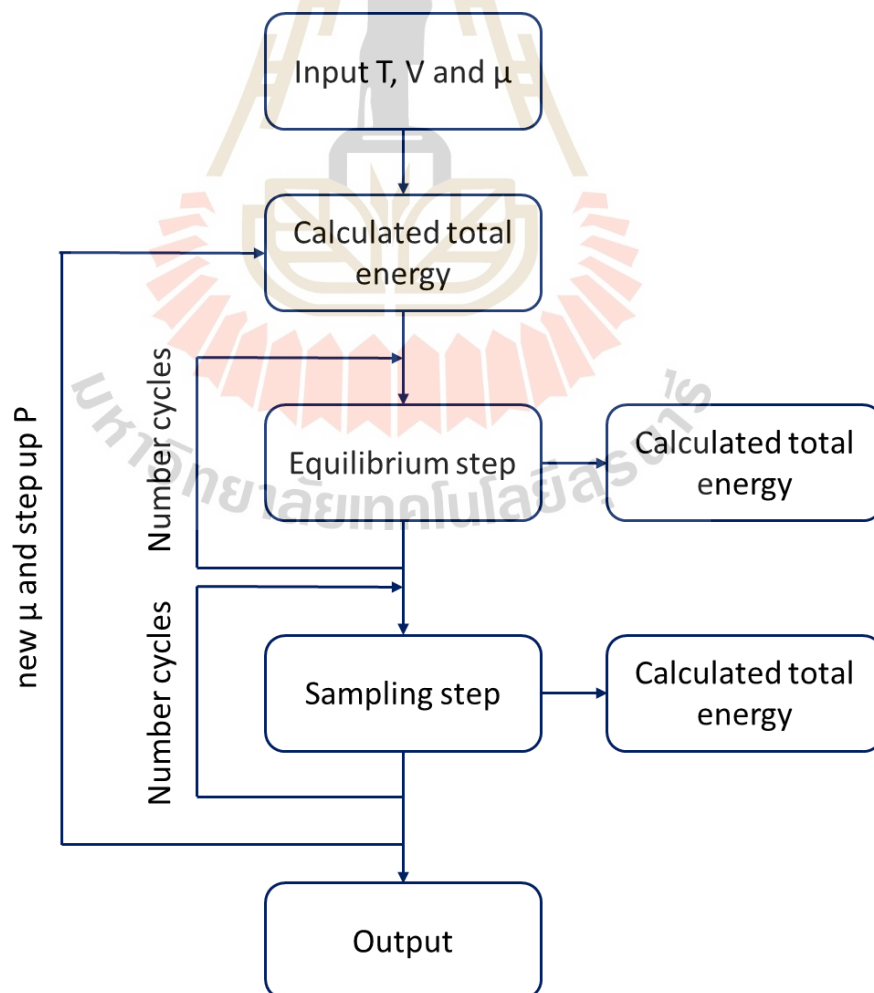
2.7 แบบจำลองเชิงโมเลกุล

เพียงการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) ไม่สามารถเข้าใจพฤติกรรมของการดูดซับในระดับโมเลกุล ดังนั้นในงานวิจัยอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์แคนอนิคอลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) เพื่อเข้าใจกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ซึ่งนำหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (Statistical Thermodynamics) มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับบนพื้นผิวของตัวดูดซับซึ่งจำลองมาจากการทดลองการดูดซับแก๊สของตัวดูดซับในระบบวัดปริมาตร โดยเริ่มแรกจะทำการวัดปริมาตรค่าเริ่มต้นหลังจากนั้นทำการป้อนแก๊สเข้ามาที่ความดันหนึ่งแล้วแก๊สก็เริ่มเคลื่อนที่เข้าไปในภายในของตัวดูดซับและเกิดการดูดซับจนระบบเข้าสู่สมดุลที่วัดค่าปริมาตรสุดท้ายของระบบที่ความดันนั้นทำให้สามารถทราบปริมาณการดูดซับได้ โดยแบบจำลองโมเลกุล GCMC ในงานวิจัยนี้ออกแบบแบบจำลองเชิงโมเลกุลนี้คล้ายการทดลองจริง โดยการทดลองจริงโมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่ 4 รูปแบบ คือ (1)

โมเลกุลเคลื่อนที่เข้า (Insertion) (2) โมเลกุลเคลื่อนที่ออก (Deletion) (3) การย้ายตำแหน่งของโมเลกุล (Displacement Move) และ (4) การหมุนของโมเลกุล (Rotation) แสดงดังรูปที่ 2.3 อีกทั้งขั้นตอนการคำนวณตามหลักการของ GCMC แสดงดังแผนผังในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 ระบบของการจำลองโมเลกุล

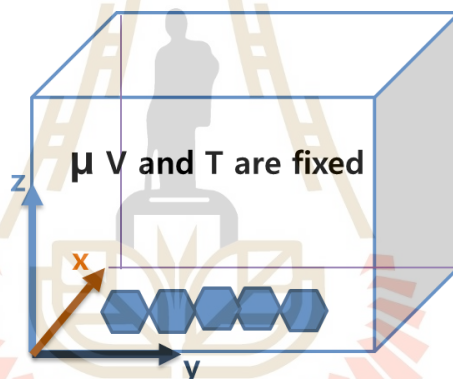


รูปที่ 2.4 แผนผังการดำเนินงานตามหลักการ GCMC

2.7.1 หลักการของแบบจำลองโมเลกุล GCMC

แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC ในงานวิจัยนี้ มีหลักการการคำนวณพลังงานและความน่าจะเป็นมาเกี่ยวข้อง เพื่อให้แบบจำลองเชิงโมเลกุลสมจริงใกล้เคียงกับการทดลองที่สุด มีการออกแบบให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลมีการเคลื่อนที่คล้ายการทดลองจริง 4 รูปแบบ ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น อีกทั้งเพื่อให้แน่ใจว่าระบบในแบบจำลองนี้เข้าสู่สมดุลและค่าที่ได้รับจากแบบจำลองนี้มีความเสถียร ในงานวิจัยนี้ใช้จำนวนรอบการคำนวณ (Number cycles) 10000 รอบ มีขั้นตอนการดำเนินการดังต่อไปนี้

2.7.1.1 ในตอนเริ่มต้นของการดำเนินการ ระบบเข้าสู่ความดันเริ่มต้นและป้อนค่าพลังงานศักย์เคมี (Chemical Potential, μ) ปริมาตร (Volume, V) และอุณหภูมิ (Temperature, T) ดังรูปที่ 2.5 จากนั้นระบบจะทำการคำนวณพลังงานเริ่มต้นของระบบไว้



รูปที่ 2.5 ระบบเริ่มต้นของแบบจำลองโมเลกุล

2.7.1.2 ต่อมาเพื่อให้มั่นใจว่าแบบจำลองเชิงโมเลกุลนี้อยู่ในช่วงสมดุลที่ความดันนั้นๆ ระบบจะเข้าสู่ขั้นสมดุล (Equilibrium step) ในขั้นนี้ระบบสุ่มการเคลื่อนที่ 4 รูปแบบเท่ากัน ดังรูปที่ 2.6 โดยเมื่อโมเลกุลแก๊สภายในระบบเคลื่อนที่ระบบจะคำนวณพลังงาน ถ้าพลังงานหลังการเคลื่อนที่มีน้อยกว่าพลังงานก่อนการเคลื่อนที่ระบบจะยอมรับการเคลื่อนที่นั้น แต่ถ้าพลังงานหลังการเคลื่อนที่มีมากกว่าระบบยังไม่ปฏิเสธการเคลื่อนที่แต่ระบบจะคำนวณความน่าจะเป็นของการเคลื่อนที่นั้น (สมการที่ 2.1-2.4) และสุ่มตัวเลขระหว่าง 0-1 ถ้าตัวเลขที่สุ่มอยู่ระหว่าง 0 ถึงความน่าจะเป็นที่คำนวณได้ระบบจะยอมรับการเคลื่อนที่นั้น แต่ถ้าไม่อยู่ในช่วงระบบจะปฏิเสธการเคลื่อนที่นั้น ซึ่งในขั้นตอนนี้ระบบจะทำซ้ำตามจำนวนรอบการคำนวณเพื่อให้มั่นใจว่าระบบเข้าสู่สมดุล

$$\text{Insertion: } P = \min \left\{ 1, \Lambda \frac{V}{N+1} \exp \left[\frac{\mu - U(N+1) + U(N)}{k_b T} \right] \right\} \quad (2.1)$$

$$\text{Deletion: } P = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[\frac{\mu - U(N-1) + U(N)}{k_b T} \right] \right\} \quad (2.2)$$

$$\text{Displacement: } P = \min \{ 1, \exp(-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})) \} \quad (2.3)$$

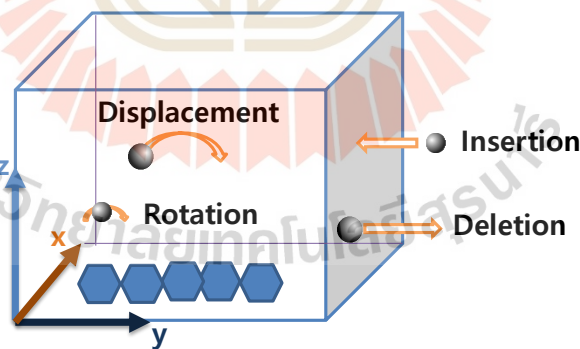
$$\text{Rotation } i \rightarrow j: P = \min \left\{ 1, \exp \left[-\frac{U_{\text{new}} - U_{\text{old}}}{k_b T} \right] \right\} \quad (2.4)$$

เมื่อ

P	คือ	ความน่าจะเป็น
N	คือ	จำนวนอนุภาค
μ	คือ	พลังงานศักย์เคมี
k_b	คือ	ค่าคงที่ของ Boltzmann
V	คือ	ปริมาตรของกล่องแบบจำลองเชิงโมเลกุล MILs
Λ	คือ	ค่าความยาวคลื่นของ de Broglie โดยคำนวณจาก

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot MW \cdot k_b T}} \quad (2.5)$$

h	คือ	ค่าคงที่ของ Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)
U_{new}	คือ	พลังงานของระบบหลังยอมรับการเคลื่อนที่
U_{old}	คือ	พลังงานของระบบก่อนยอมรับการเคลื่อนที่



รูปที่ 2.6 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในแบบจำลอง

2.7.1.3 ต่อมาเมื่อมั่นใจว่าระบบเข้าสู่สมดุล ระบบเข้าสู่ขั้นสุ่มตัวอย่าง (Sampling step) ในขั้นนี้คล้ายขั้นสมดุลคือระบบจะคำนวณพลังงานหลังการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแก๊ส หลังจากระบบยอมรับการเคลื่อนที่นั้น ระบบจะเก็บค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ความถี่นั้นๆไว้ ซึ่งจะนำค่าต่างๆเหล่านี้ไปวิเคราะห์หลักการการดูดซับ เช่น จำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ปริมาณการดูดซับของโมเลกุลต่อปริมาตรรูพรุน ความร้อนจากการดูดซับระหว่างโมเลกุลแก๊สด้วยกันเอง ความร้อนจากการดูดซับ

ระหว่างของแข็งกับแก๊ส ความร้อนจากการดูดซับทั้งหมด ตำแหน่งของโมเลกุลที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน การกระจายความหนาแน่นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ เป็นต้น โดยในขั้นนี้ทำการคำนวณตามจำนวนรอบการคำนวณ 10000 รอบ และทำการหาค่าเฉลี่ยจากจำนวนรอบการคำนวณทั้งหมด

2.7.1.4 สุกท้ายระบบเก็บค่าพลังงานศักย์เคมีไว้ ซึ่งพลังงานศักย์เคมีนี้แทนที่พลังงานศักย์เคมีเก่า เพื่อใช้ในการคำนวณต่อไป หลังจากนั้นระบบเข้าสู่เข้าต้นถัดมาและทำตามขั้นตอนที่ 2.8.1.2-2.8.1.4 อีกครั้ง

2.7.2 การคำนวณพารามิเตอร์จากการดูดซับโดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC

การจำลองการดูดซับในระบบของของไหลกับของแข็งโดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC มีการคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหล-ของไหล และของไหล-ตัวดูดซับ เพื่อช่วยในการอธิบายกลไกการดูดซับของของไหลในตัวดูดซับ การคำนวณแรงดึงดูดระหว่างของไหล-ของไหล นั้นพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองโมเลกุลโดยใช้สมการของ Lennard-Jones 12-6 และกฎของคูลอมป์ (Coulumb's law) (Potoff and Siepmann 2001) เพื่อคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแสดงดังสมการ 2.6

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^2} \quad (2.6)$$

เมื่อ $U_{ij}(r)$	คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยกันเอง
σ_{ij}	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลในระยะที่ปะทะ (Collision diameter)
ε_{ij}	คือ พลังงานของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล
r	คือ ระยะห่างระหว่างศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสอง
ε_0	คือ ค่า Permittivity ของสุญญากาศ ($8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$)
q_i, q_j	คือ ค่าความเป็นประจุบนโมเลกุล (Coulombic Charge)

ความร้อนของการดูดซับทั้งระบบ (Total Heat of Adsorption: Q_t) สามารถคำนวณได้จากผลรวมของค่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลและค่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของไหลกับของแข็งแสดงดังสมการ 2.7

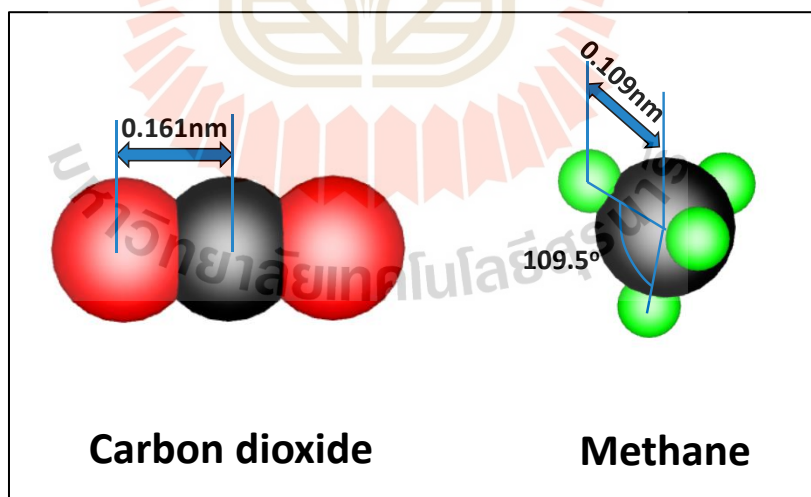
$$Q_t = Q_{F-S} + Q_{F-F} + k_B T \quad (2.7)$$

อีกทั้งงานวิจัยนี้คำนวณความร้อนจากการดูดซับระหว่างอะตอมแต่ละชนิดภายในโครงสร้างโมเลกุลของของแข็งตามชนิดของของแข็งที่ใช้ในการดูดซับกับโมเลกุลของไหล ยกตัวอย่างสมการการคำนวณความร้อนจากการดูดซับระหว่างอะตอมแต่ละชนิดของโมเลกุล MIL-100(Cr) กับโมเลกุลของของไหล ดังสมการที่ 2.8

$$Q_{F-S} = Q_{F-C1} + Q_{F-C2} + Q_{F-C3} + Q_{F-O1} + Q_{F-O2} + Q_{F-O3} + Q_{F-Cr1} + Q_{F-(Cr2+F)} + Q_{F-H} \quad (2.8)$$

นอกจากนี้ในการคำนวณจำเป็นต้องอาศัยแบบจำลองโมเลกุลโดยอาศัย Density functional theory (DFT) Lennard–Jones (LJ) พารามิเตอร์ (ϵ และ σ) ได้รับจากการคำนวณโดย Classical universal force field (UFF) และประจุของอะตอมแต่ละอะตอมของตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับนั้นๆ อาศัยวิธี EEM (Electronegativity Equalization Method) โดยงานวิจัยนี้อาศัยแบบจำลองโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเป็นตัวถูกดูดซับและใช้ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr)

โมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อาศัยแบบจำลองของ TraPPE-UA นำเสนอโดย Siepmann (Martin and Siepmann 1998) และแบบจำลองโมเลกุลของแก๊สมีเทนอาศัยแบบจำลองซึ่งถูกนำเสนอโดย Kollman (Cornell, Cieplak et al. 1995) แสดงดังรูปที่ 2.7 โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ออกแบบให้โมเลกุลเป็น 3 ไซต์ (Site) ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 1 ไซต์และอะตอมออกซิเจน 2 ไซต์และโมเลกุลของมีเทนออกแบบให้โมเลกุลเป็น 5 ไซต์ (Site) ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 1 ไซต์และอะตอมมีเทน 4 ไซต์ โดยแสดงค่า LJ พารามิเตอร์ (ϵ และ σ) และค่าประจุ แสดงดังตารางที่ 2.4



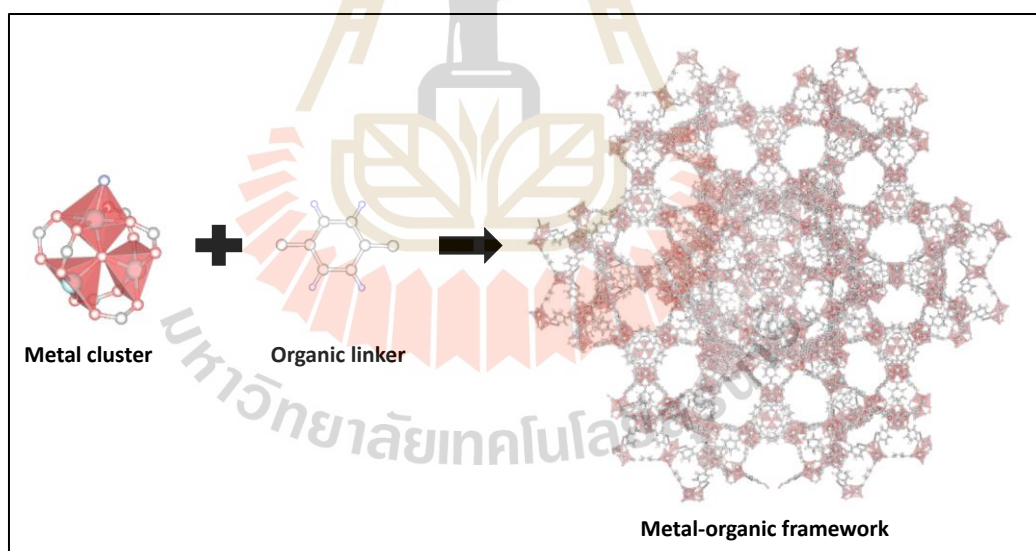
รูปที่ 2.7 โครงสร้างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ตารางที่ 2.4 พารามิเตอร์ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

แก๊ส	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
Carbon dioxide			
O	79.0	0.305	-0.35
C	27.0	0.280	+0.70
Methane			
C	55.055	0.340	-0.660
H	7.901	0.265	0.165

2.8 โครงสร้างโมเลกุลของ MILs

โครงสร้างโมเลกุลของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks, MOFs) เกิดจากการเชื่อมต่อระหว่างกลุ่มโลหะ (Metal cluster) และกิ่งก้านของสารอินทรีย์ (Organic linkers) จนเกิดเป็นโครงสร้างผลึกตาข่ายแสดงดังรูปที่ 2.8



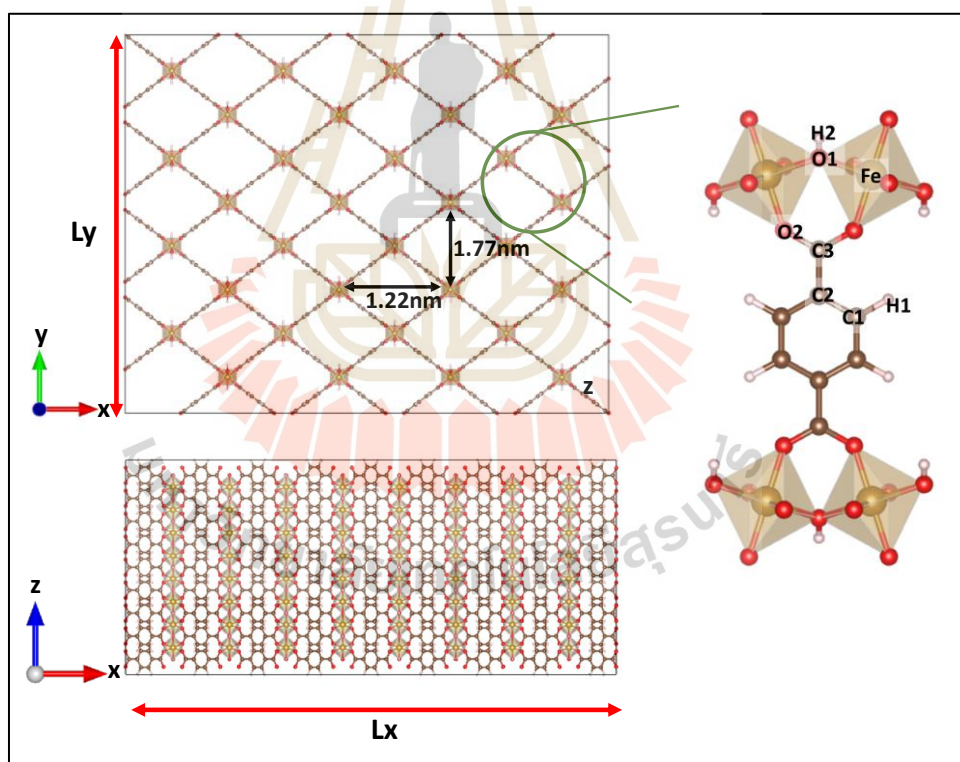
รูปที่ 2.8 การเกิดโครงสร้างผลึกรูปตาข่ายของ Metal-organic framework

ในงานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของ Materials of Institute Lavoisier (MILs) ชนิด MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ในการศึกษาพบว่า MIL-53 มีลักษณะโครงสร้างซับซ้อนน้อยที่สุด (ดังรูปที่ 2.9a) โดยมีขนาดรูพรุน 1.22 และ 1.71 nm (Chen, Zhang et al. 2018) สำหรับโครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100 และ MIL-101 มีลักษณะโครงสร้างซับซ้อนมากกว่า MIL-53 (รูปที่ 2.9) ภายในโครงสร้างของ MILs ทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดจากกลุ่มโลหะ (Trimer of

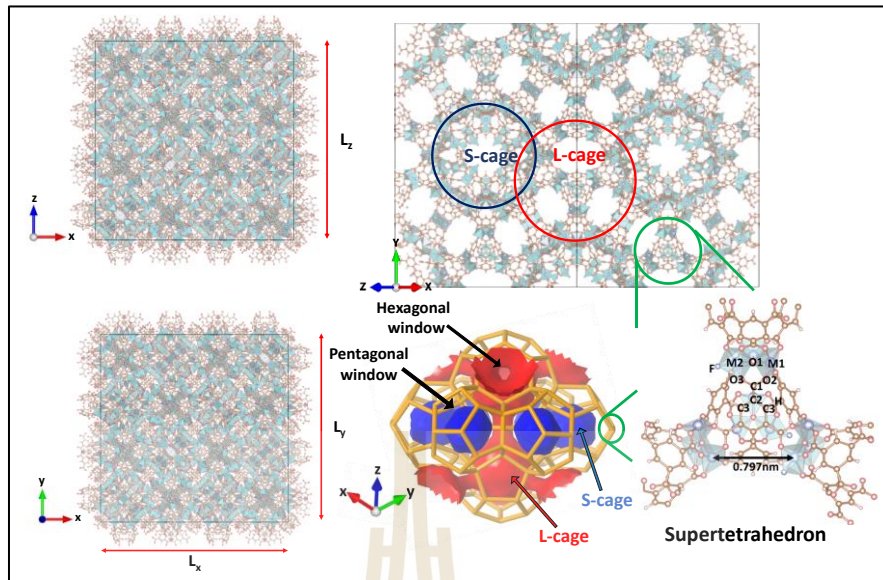
metal) เชื่อมต่อเข้าด้วยกันโดยอาศัยกึ่งก้านสารอินทรีย์ (Organic ligand) เป็นรูปทรงพีระมิดฐานสามเหลี่ยมเรียกโครงสร้างนี้ว่าซูเปอร์เททราฮีดรอน (Supertetrahedron) หลังจากนั้นโครงสร้างซูเปอร์เททราฮีดรอนเชื่อมต่อเข้าด้วยกันจนเกิดโครงสร้างผลึกรูปตาข่ายส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100 และ MIL-101 มีลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุลคล้ายกัน แสดงดังรูปที่ 2.10-2.11 อย่างไรก็ตามถึงแม้ MIL-100 และ MIL-101 มีการเกิดโครงสร้างคล้ายคลึงกันแต่กลับแตกต่างกันตรงการเชื่อมต่อระหว่างกลุ่มโลหะด้วยกันด้วยกึ่งก้านสารอินทรีย์ จากรูปที่ 2.12 พบว่ากึ่งก้านสารอินทรีย์ของ MIL-100 เชื่อมต่อกับกลุ่มก้อนโลหะ 3 กลุ่มแต่ MIL-101 มีการเชื่อมต่อระหว่างกลุ่มโลหะเพียง 2 กลุ่ม นอกจากนี้กลุ่มโลหะและกึ่งก้านสารอินทรีย์ของ MIL-100 และ MIL-101 แตกต่างกัน อันเป็นผลให้ซูเปอร์เททราฮีดรอนมีขนาดและความหนาแน่นทางโครงสร้างแตกต่างกันโดยซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-100 และ MIL-101 มีขนาด 0.797 และ 1.71 nm ตามลำดับ เนื่องด้วยสมบัติการปรับเปลี่ยนขนาดรูพรุนและโครงสร้างตามสารตั้งต้นโลหะหรือสารอินทรีย์ส่งผลให้ MILs มีการสังเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และการกระจายตัวรูพรุน (Pore size distribution) ได้หลากหลายเหมาะสมต่อการเลือกใช้งาน อันเป็นสิ่งสำคัญที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ลักษณะการกระจายตัวรูพรุนควรมีขนาดและรูปร่างเหมาะสมกับโมเลกุลของแก๊สมีเทนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อให้แรงดึงดูดระหว่างผนังรูพรุนกับโมเลกุลแก๊สมีเทนหรือคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นอย่างเหมาะสม ขนาดโมเลกุล (Kinetic diameter) ของแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.38 และ 0.33 nm ตามลำดับ จากการคำนวณพบว่าการดูดซับโมเลกุลของแก๊สมีเทนเกิดได้ดีเมื่อตัวดูดซับมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนในช่วง 1.12-1.14 nm และการดูดซับโมเลกุลของแก๊สมีเทนเกิดได้ดีเมื่อตัวดูดซับมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนในช่วง 1.30-1.32 nm เนื่องด้วยขนาดรูพรุนประมาณ 3 เท่าเหมาะสมสำหรับการดูดซับ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิมีผลต่อการดูดซับเช่นกัน

แบบจำลองโมเลกุลของตัวดูดซับออกแบบให้ตัวดูดซับถูกบรรจุภายในกล่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดกล่องของ MIL-53(Fe) มียาวด้านแกน x y และ z แตกต่างกัน โดยมีความยาวเท่ากับ 7.2554 5.6350 และ 3.1730 nm ตามลำดับ สำหรับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มียาวด้านแกน x y และ z เท่ากันทั้งสามด้าน ($L_x = L_y = L_z$) โดยแต่ละตัวดูดซับมีความยาวของกล่องเท่ากับ 7.2906 7.3340 และ 88.869 nm ตามลำดับ ชนิดของอะตอมต่างๆในโครงสร้างโมเลกุลถูกแบ่งตามประจุของอะตอมตัวนั้น โดย MIL-53(Fe) ถูกแบ่งออกเป็น 8 ชนิด ประกอบด้วยอะตอมโลหะ 1 ชนิด Fe (โลหะอิมตัว) อะตอมคาร์บอน 3 ชนิด C1 (C-H) C2 (C-C) และ C3 (C-O) อะตอมออกซิเจน 2 ชนิด O1 (Fe-O-Fe) และ O2 (Fe-O) และอะตอมไฮโดรเจน 2 ชนิด H1 (H-C) และ H2

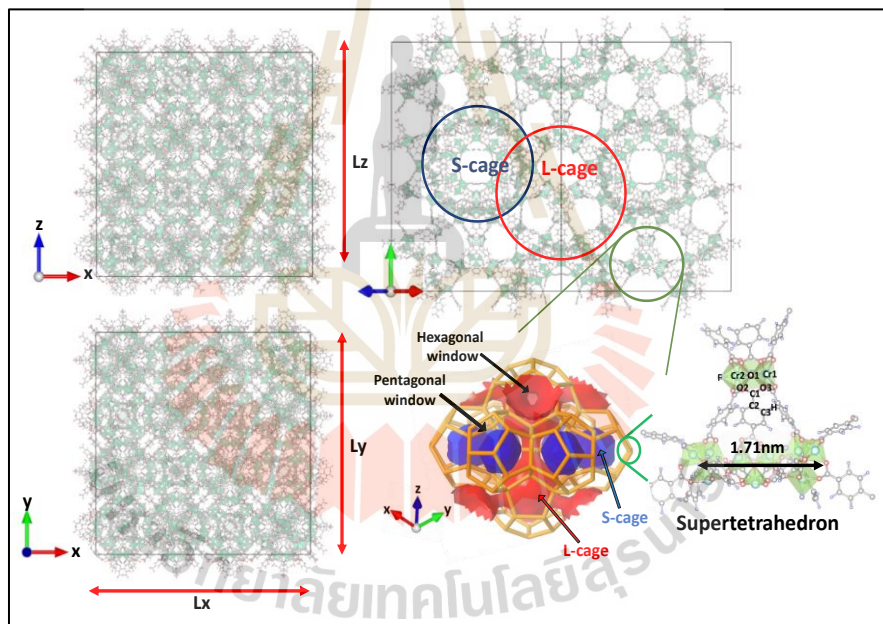
(H-O1) สำหรับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ถูกแบ่งเป็น 10 ชนิดเหมือนกัน ประกอบด้วยอะตอมโลหะ 2 ชนิด M1 (Metal (M); Cr และ Fe, โลหะไม่อิมตัว) และ M2 (โลหะอิมตัว) อะตอมคาร์บอน 3 ชนิด C1 (C-O) C2 (C-C) และ C3 (C-H) อะตอมออกซิเจน 3 ชนิด O1 (M1-O-M2) O2 (M1-O) และ O3 (M2-O) อะตอมไฮโดรเจน 1 ชนิด H1 (H-C) และอะตอมฟลูออรีน 1 ชนิด F (F-Cr2) ภายในแบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก (S-cage) และรูพรุนขนาดใหญ่ (L-cage) ทั้งสองรูพรุนนี้ประกอบด้วยหน้าต่างห้าเหลี่ยม (Pentagonal windows) และมีเพียงรูพรุนขนาดใหญ่มีหน้าต่างหกเหลี่ยม (Pentagonal windows) ซึ่งทั้งสองรูพรุนประกอบกันด้วยหน้าต่างห้าเหลี่ยม และสำหรับตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) แสดงค่า LJ พารามิเตอร์และประจุในตารางที่ 2.5-2.8



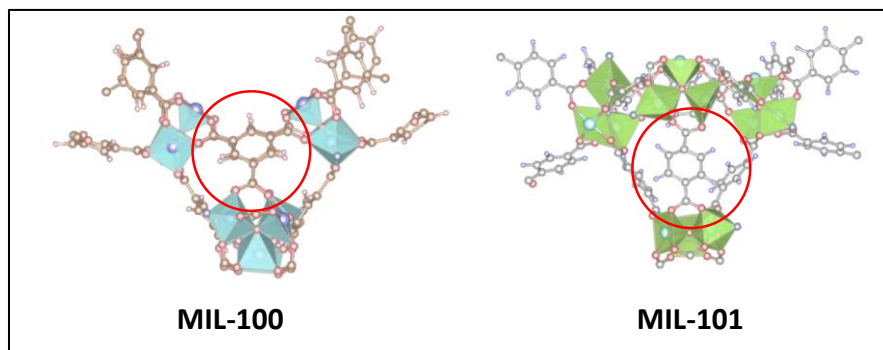
รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-53(Fe)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100(M)



รูปที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-101(Cr)



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-100 และ MIL-101

ตารางที่ 2.5 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) (Llewellyn, Horcajada et al. 2009)

MOFs	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
C1 (C-H)	47.8562	0.3473	-0.073
C2 (C-C)	47.8562	0.3473	-0.077
C3 (C-O)	47.8562	0.3473	0.572
Fe	27.6956	0.4404	1.21
H1 (H-C)	7.6489	0.2846	0.145
H2 (H-O1)	7.6489	0.2846	0.308
O1 (Fe-O-Fe)	48.1581	0.3033	-0.676
O2 (Fe-O)	48.1581	0.3033	-0.53

ตารางที่ 2.6 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) (De Lange, Gutierrez-Sevillano et al. 2013)

MOFs	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
C1 (C-O)	47.8562	0.3473	0.8480
C2 (C-C)	47.8562	0.3473	-0.2740
C3 (C-H)	47.8562	0.3473	-0.1100
Cr1 (ไม่อิมตัว)	7.5483	0.2693	1.859
Cr2 (อิมตัว)	7.5483	0.2693	1.620
O1 (Cr1-O-Cr2)	48.1581	0.3033	-1.280
O2 (Cr1-O)	48.1581	0.3033	-0.5870
O3 (Cr2-O)	48.1581	0.3033	-0.7310
H (H-C)	7.6489	0.2846	0.1000
F (F-Cr2)	36.4834	0.3093	-0.5660

โดย ϵ คือ energy well-depth

Σ คือ collision diameter

q คือ ประจุของอะตอม

k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

ตารางที่ 2.7 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) (Kolokathis, Pantatosaki et al. 2015)

MOFs	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
C1 (C-O)	47.8882	0.3473	0.5258
C2 (C-C)	47.8882	0.3473	-0.0437
C3 (C-H)	47.8882	0.3473	-0.0856
Fe1 (ไม่อิมตัว)	27.6956	0.4404	1.0456
Fe2 (อิมตัว)	27.6956	0.4404	1.1619
O1 (Fe1-O-Fe2)	48.1903	0.3303	-0.6455
O2 (Fe1-O)	48.1903	0.3303	-0.5127
O3 (Fe2-O)	48.1903	0.3303	-0.4562
H (H-C)	7.6540	0.2846	0.2296
F (F-Fe2)	5.7985	0.3093	-0.4378

ตารางที่ 2.8 พารามิเตอร์ของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) (Kolokathis, Pantatosaki et al. 2015)

MOFs	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
C1 (C-O)	47.8882	0.3473	0.496
C2 (C-C)	47.8882	0.3473	-0.07
C3 (C-H)	47.8882	0.3473	-0.058
Cr1 (ไม่อิมตัว)	7.5483	0.2693	1.619
Cr2 (อิมตัว)	7.5483	0.2693	1.35
O1 (Cr1-O-Cr2)	48.1581	0.33033	-0.853
O2 (Cr1-O)	48.1581	0.33033	-0.574
O3 (Cr2-O)	48.1581	0.33033	-0.438
H (H-C)	7.6489	0.2846	0.108
F (F-Cr2)	36.4834	0.3093	-0.547

บทที่ 3

วิธีดำเนินการศึกษาวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีและเครื่องมือ

การเตรียมตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) และปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน อีกทั้งในงานวิจัยนี้วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ และศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยแสดงรายละเอียดสารเคมี เครื่องมือและกระบวนการเตรียมตัวดูดซับดังต่อไปนี้

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวดูดซับ MILs ได้แก่ Chromium (III) nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99%) Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%) 1,4-benzene dicarboxylic acid (Terephthalic acid 98%) Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (Trimesic acid 95%) N, N-Dimethylformamide (DMF 99.8%) และ Ethanol (98%) โดยสารเคมีทั้งหมดสั่งซื้อจาก Sigma-aldrich

3.1.2 เครื่องมือสำหรับการสังเคราะห์ ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน (99.95%) แก๊สไฮโดรเจน (99.995%) เตาอบ Autoclave reactor ขนาด 200 mL เครื่องกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) และเตาเผาแบบท่อ (Furnace tube)

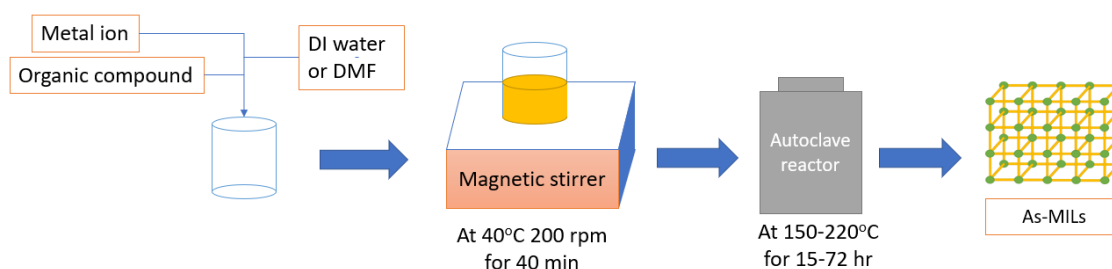
3.1.3 เครื่องมือวัดและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวดูดซับที่เตรียมได้ เช่น Micromeritics ASAP2020 PLUS Scanning Electron Microscope (SEM, zeiss AURIGA FE-SEM/FIB/EDX) Powder X-Ray Diffraction (PXRD, bruker D8 PHASER) Thermogravimetric analysis (TGA, Mettler Toledo TGA/DSC) และ Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, bruker Tensor 27) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (99.5%) แก๊สมีเทน (99.99%)

3.2 วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์ตัวดูดซับ MILs ในงานวิจัยนี้อาศัยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิ 423-493 K เป็นเวลา 15-72 ชั่วโมง (Abid, Rada et al. 2016, Li, Chen et al. 2018, Mei, Li et al. 2018, Mao, Qi et al. 2019, Seo, Yoon et al. 2012, Adhikari, Lin et al. 2016 และ Yang, Zhou et al. 2016) หลังการเสร็จสิ้นกระบวนการสังเคราะห์ตัวดูดซับ ภายในรูพรุนของตัวดูดซับมีสารตั้งต้นที่หลงเหลือจากกระบวนการสังเคราะห์ หลังจากนั้นดำเนินการกำจัดสารตั้งต้นหรือสิ่งปนเปื้อนภายในรูพรุนโดยอาศัยสารละลายนำสิ่งแปลกปลอมออกจากรูพรุน เช่น สารละลายไดเมทิลฟอร์มมาร์ไมด์ (N, N-Dimethylformamide, DMF) น้ำปราศจากไอออน และเอทานอล เป็นต้น เรียกตัวดูดซับที่ได้รับในกระบวนการนี้ว่า As-MILs อย่างไรก็ตามในกระบวนการกำจัดสิ่งแปลกปลอมโดยใช้สารละลายไม่เพียงพอต่อการกำจัดสิ่งแปลกปลอมทั้งหมด อีกทั้งสารละลายในกระบวนการนี้อาจหลงเหลือภายในรูพรุน งานวิจัยนี้ดำเนินการกำจัดสิ่งเจือปนดังกล่าวในตัวดูดซับโดยอาศัยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในกระบวนการนี้ได้รับตัวดูดซับเรียกว่า P-MILs นอกจากนี้ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 473K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ เรียกตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวว่า H2-MILs โดยมีวิธีการเตรียมโดยละเอียดดังต่อไปนี้

3.2.1 การสังเคราะห์ As-MILs

การสังเคราะห์ตัวดูดซับ As-MILs เกิดจากการรวมตัวของสารประกอบโลหะและสารอินทรีย์ผสมเข้าด้วยกันด้วยตัวทำละลาย หลังจากนั้นผสมสารละลายให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 40 นาที เมื่อสารละลายผสมกันจนสมบูรณ์ นำสารละลายที่ได้เข้าสู่ Autoclave reactor และนำไปอบที่อุณหภูมิ 423-493 K เป็นเวลา 15-72 ชั่วโมง หลังจากนั้นกรองสารละลายที่ได้รับในกระบวนการนี้ ตัวดูดซับที่ได้รับเรียกว่า As-MILs แสดงดังรูปที่ 3.1 โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์โดยละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียม As-MILs

3.2.1.1 การสังเคราะห์ As-MIL-53(Fe) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Abid, Rada et al. 2016, Li, Chen et al. 2018, Mei, Li et al. 2018)

1) ผสมไอออน (III) คลอไรด์ (Iron (III) chloride hexahydrate) น้ำหนัก 674 mg กรดเทเรพทาลิก (Terephthalic acid) น้ำหนัก 461.5 mg และไดเมทิลฟอร์มามิเด (N, N-Dimethylformamide) ปริมาตร 56 mL ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL จากนั้นกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 40 นาที

2) นำสารละลายที่ได้เข้าสู่ Autoclave reactor ที่อุณหภูมิ 443 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิลดลงถึง 298 K จากนั้นกรองสารละลายเพื่อได้รับผลิตภัณฑ์ดูดซับ MIL-53(Fe)

3) ล้างผลิตภัณฑ์ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) ปริมาตร 70 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อล้าง Fe^{+3} (เฟอร์ริกไอออน) ที่หลงเหลือจากการสังเคราะห์

4) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ล้างด้วยไดเมทิลฟอร์มามิเด (DMF) ปริมาตร 40 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อกำจัดกรดเทเรพทาลิกที่หลงเหลือจากการสังเคราะห์

5) สุดท้ายล้างด้วยเอทานอล (Ethanol) ปริมาตร 80 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดไดเมทิลฟอร์มามิเดและกรดเทเรพทาลิกที่อาจหลงเหลืออยู่ในรูพรุนของผลิตภัณฑ์

6) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้อบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิลดลงถึง 298 K จากนั้นบดผลิตภัณฑ์ให้ละเอียด ผงผลิตภัณฑ์ที่รับในกระบวนการนี้เรียกว่า As-MIL-53(Fe)

3.2.1.2 การสังเคราะห์ As-MIL-100(Cr) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Mao, Qi et al. 2019)

1) ผสม โครเมียม (III) ไนเตรต (Chromium (III) nitrate nonahydrate) น้ำหนัก 800 mg กรดไตรเมสิก (Trimesic acid) น้ำหนัก 210 mg และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 mL ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL จากนั้นกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 40 นาที

2) นำสารละลายที่ได้เข้าสู่ Autoclave reactor ที่อุณหภูมิ 493 K เป็นเวลา 15 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิลดลงถึง 298 K สารที่ได้ในขั้นตอนนี้มีลักษณะเป็นวุ้นสีเขียว

3) นำวุ้นที่ได้ไปละลายด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อละลายสารละลายที่จับตัวเป็นวุ้น จากนั้นทำการกรองสารละลายเพื่อได้รับผลิตภัณฑ์ดูดซับ MIL-100(Cr)

4) ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อล้าง Cr^{+3} (โครเมียมไอออน) ที่หลงเหลือจากการสังเคราะห์

5) นำผลึกที่ได้อบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิ ลดลงถึง 298 K จากนั้นบดผลึกที่ได้ให้ละเอียด ผงผลึกสีเขียวที่ได้รับในกระบวนการนี้เรียกว่า As-MIL-100(Cr)

3.2.1.3 การสังเคราะห์ As-MIL-100(Fe) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Seo, Yoon et al. 2012)

1) ผสม ไอรอน (III) คลอไรด์ (Iron (III) chloride hexahydrate) น้ำหนัก 272 mg กรดไตรเมสิก (Trimesic acid) น้ำหนัก 140 g และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 mL ใน ปีกเกอร์ขนาด 100mL จากนั้นนำสารละลายกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 40 นาที

2) นำสารละลายที่ผสมกันแล้วเข้าสู่ Autoclave reactor ที่อุณหภูมิ 433 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิ 298 K จากนั้นกรองสารละลายเพื่อได้รับผลึก ตัวดูดซับ MIL-100(Fe)

3) ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อล้าง Fe^{+3} ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการสังเคราะห์

4) จากนั้นล้างด้วยเอทานอลปริมาตร 80 mL ที่อุณหภูมิ 333 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดกรดไตรเมสิกที่อาจหลงเหลืออยู่ในรูพรุน

5) นำผลึกที่ได้อบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นรอจน อุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิ 298 K และนำผลึกที่ได้บดให้ละเอียด ผงผลึกสีส้มที่ได้เรียกว่า As-MIL-100(Fe)

3.2.1.4 การสังเคราะห์ As-MIL-101(Cr) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ (Adhikari, Lin et al. 2016, Yang, Zhou et al. 2016)

1) ผสม โครเมียม (III) ไนเตรต (Chromium (III) nitrate nonahydrate) น้ำหนัก 4000 mg กรดเทเรพทาลิก (Terephthalic acid) น้ำหนัก 1660 mg และน้ำปราศจาก ไอออนปริมาตร 50 mL ในปีกเกอร์ขนาด 100 mL จากนั้นกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบ แม่เหล็กเป็นเวลา 40 นาที

2) นำสารละลายที่ผสมจนเข้ากันแล้วเข้าสู่ Autoclave reactor ที่อุณหภูมิ 493 K เป็นเวลา 72 ชั่วโมง รอจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิ 298 K จะได้สารละลายสีเขียว จากนั้น กรองสารละลายเพื่อได้รับผลึกตัวดูดซับ MIL-101(Cr)

3) ล้างผลึกที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อล้าง Cr^{+3} ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา

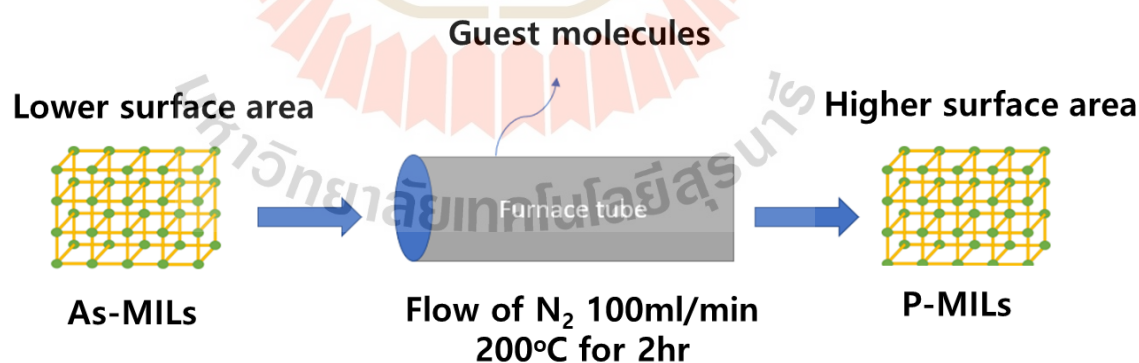
4) จากนั้นนำผลึกที่ได้ล้างด้วยไดเมทิลฟอร์มาไรด์ปริมาตร 40 mL ที่อุณหภูมิ 353 K เพื่อกำจัดกรดเทรฟทาลิกที่ไม่ทำปฏิกิริยาในผลึก As-MIL-101(Cr)

5) สุดท้ายล้างผลึกที่ได้ด้วยเอทานอลปริมาตร 80 mL ที่อุณหภูมิ 333 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไรด์และกรดเทรฟทาลิกที่อาจหลงเหลืออยู่ในรูพรุนของผลึก

6) นำผลึกที่ได้อบที่อุณหภูมิ 393 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง รวจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิ 298 K และบดผลึกที่ได้ให้ละเอียด ในขั้นตอนนี้ได้รับผงผลึกสีเขียวเรียกว่า As-MIL-101(Cr)

3.2.2 การกำจัดสิ่งแปลกปลอมใน As-MILs

ตัวดูดซับ As-MILs ยังหลงเหลือสิ่งแปลกปลอมภายในรูพรุน เช่น สารตั้งต้น สารละลาย และโมเลกุลของแก๊สหรือน้ำที่ถูกดูดซับ เป็นต้น (Lin, Lin et al. 2014, Yang, Han et al. 2022, Wang, Luan et al. 2023) ในงานวิจัยนี้กำจัดสิ่งแปลกปลอมเหล่านี้โดยนำตัวดูดซับ As-MILs เข้าสู่เตาเผาแบบท่อ (Furnace tube) และทำการให้ความร้อนภายใต้สภาวะการไหลของแก๊สไนโตรเจน 100 mL/min ที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K/min จากนั้นรวจนอุณหภูมิลดลงจนถึง 298 K ตัวดูดซับที่ได้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้นเนื่องด้วยการสลายไปของสิ่งแปลกปลอม ตัวดูดซับที่ได้ในขั้นตอนนี้เรียกว่า P-MILs แสดงดังรูปที่ 3.2

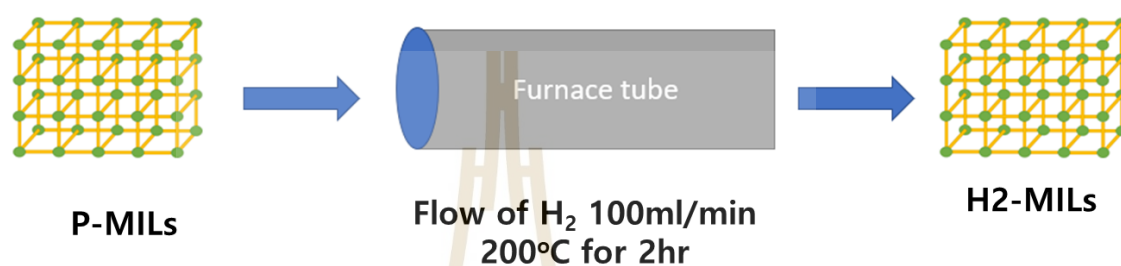


รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการกำจัดสิ่งแปลกปลอมภายในรูพรุนของ MILs

3.2.3 การปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน

เพื่อเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในงานวิจัยนี้ศึกษาเทคนิคการปรับปรุงพื้นผิวดูดซับโดยการให้ความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Menéndez, Illán-Gómez et al. 1995,

Menéndez, Phillips et al. 1996, Muñiz, Herrero et al. 1998, Koh and Nakajima 2000, Pereira, Soares et al. 2003, Dastgheib and Karanfil 2004, Dastgheib, Karanfil et al. 2004) ขั้นตอนนี้นำตัวดูดซับ P-MILs เข้าสู่เตาเผาแบบท่อและทำการให้ความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน 100 mL/min ที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K/min ตัวดูดซับที่ได้เรียกว่า H2-MILs แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการบำบัดด้วยความร้อน

3.2.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ/เคมี

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับที่เตรียมได้โดยทำการศึกษาลักษณะของผลึก ชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวผลึก ความเสถียรทางโครงสร้างความร้อน และสมบัติความเป็นรูพรุนของผลึก เป็นต้น

3.2.4.1 การศึกษาลักษณะของผลึก

การศึกษาลักษณะผลึกของตัวดูดซับที่เตรียมได้ ในงานวิจัยนี้อาศัยเทคนิควิเคราะห์ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) และ Powder x-ray diffraction (XRD) โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

1) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

เทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

เป็นเทคนิคเพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกของผลึกโดยอาศัยการฉายลำแสงอิเล็กตรอนกระทบบนพื้นผิวผลึกส่งผลให้ปลดปล่อยสัญญาณต่างๆออกมาและนำสัญญาณเหล่านี้แปลงให้เป็นรูปภาพของผลึก ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและขั้นตอนการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1.1) ทำการเตรียมอุปกรณ์ Stub และเทปคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 3.4

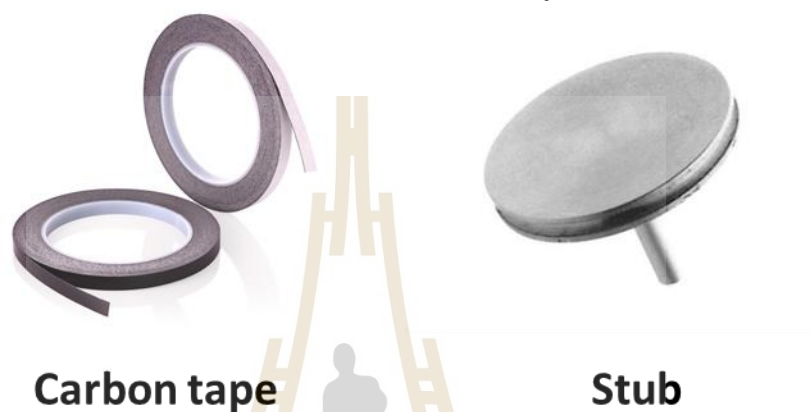
1.2) ทำการตัดเทปคาร์บอนให้มีขนาดเล็กกว่าพื้นที่ผิวของ stub เล็กน้อย

จากนั้นติดไปบนพื้นผิวหน้าของ stub

1.3) นำผงของตัวดูดซับโรยบนเทปคาร์บอนที่ติดไว้บน stub เป่าผงของผลึกในแนวด้านข้างเพื่อให้มั่นใจว่าระหว่างทำการวิเคราะห์ผงผลึกไม่หลุดออกจากเทปคาร์บอน

1.4) เคลือบตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยทองเหลืองด้วยตัวดูดซับ MILs เป็นตัวดูดซับที่มีประจุบนพื้นผิวสูงส่งผลให้ภาพถ่ายที่ได้ไม่ชัด

1.5) นำตัวอย่างที่เคลือบทองแล้วเข้าสู่เครื่องวิเคราะห์ จากนั้นทำการถ่ายภาพโดยเครื่อง Zeiss AURIGA FE-SEM/FIB/EDX แสดงดังรูปที่ 3.5 โดยใช้กำลังขยาย 30K



รูปที่ 3.4 อุปกรณ์ stub และเทปคาร์บอนสำหรับเตรียมตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ SEM (ที่มา: <https://www.selectscience.net/products/sem-specimen-stubs/?prodID=224026> และ <https://www.techinstro.com/shop/carbon-tape/carbon-tape/>)



รูปที่ 3.5 เครื่อง Zeiss AURIGA FE-SEM/FIB/EDX (ที่มา: <https://www.int.kit.edu/6002.php>)

2) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder x-ray diffraction (XRD)

เทคนิค Powder x-ray diffraction (XRD) เป็นเทคนิคเพื่อศึกษาลักษณะผลึกโดยการฉายรังสี X-ray กระแทกกับพื้นผิวของผลึกตูดซึบ เครื่องมือวิเคราะห์จะทำการวัดค่ามุมตกกระทบแล้วคำนวณแสดงเป็นพีค (peak) ต่างๆ ก่อนทำการวิเคราะห์ทำการเตรียมตัวอย่างโดยการบรรจุผงตัวตูดซึบบรรจุลงในภาชนะตัวอย่าง (Holder) จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Bruker D8 PHASER แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยทำการวิเคราะห์ด้วยรังสี Cu-K α ($\lambda = 1.541830 \text{ \AA}$) ในช่วง 2theta ระหว่าง 2-40 $^{\circ}$ ใน 0.02 steps และความเร็วการสแกน (Scan speed) 10 $^{\circ}$ /min



รูปที่ 3.6 เครื่อง Bruker D8 PHASER

(ที่มา: <http://cste.sut.ac.th/2014/?p=1920>)

3.2.4.2 ศึกษาความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อน

เนื่องด้วยงานวิจัยนี้ทำการกำจัดสิ่งแปลกปลอมและปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนดังนั้นเพื่อให้มั่นใจว่าโครงสร้างของตัวตูดซึบไม่เกิดการพังทลายในกระบวนการดังกล่าว ทำการศึกษาความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อนของตัวตูดซึบด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยอาศัยเครื่อง Mettler Toledo TGA/DSC (แสดงดังรูปที่ 3.7) ซึ่งมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1) เตรียมถ้วยใส่ตัวอย่าง (Crucible) 2 อันและวางในเครื่องมือวิเคราะห์ที่ตำแหน่ง S (Sample) และ R (Reference) สำหรับการรันเปล่า

2) ดำเนินการรันตัวอย่างเปล่าในช่วงอุณหภูมิ 303-923 K โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K/min ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน 200 mL/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นรอจนอุณหภูมิลดถึง 303 K

3) ทำการบรรจุตัวอย่างในถ้วยใส่ตัวอย่างที่วางไว้ในตำแหน่ง S จากนั้นทำการไล่ความชื้นภายในตัวอย่าง (Pre-treatment) ในช่วงอุณหภูมิ 303-403 K หลังจากอุณหภูมิถึง 403 K ทำการคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรอจนอุณหภูมิลดถึง 303 K

4) ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 303-923 K โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 K/min ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน 200 mL/min หลังจากอุณหภูมิถึง 723 K ทำการคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 เครื่องมือวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Mettler Toledo TGA/DSC)

ที่มา: <https://materials.technion.ac.il/en/the-laboratory-for-physical-measurements/thermal-analysis-tga-dsc/tga-tga-dsc-3-mettler-toledo/>

3.2.4.3 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว

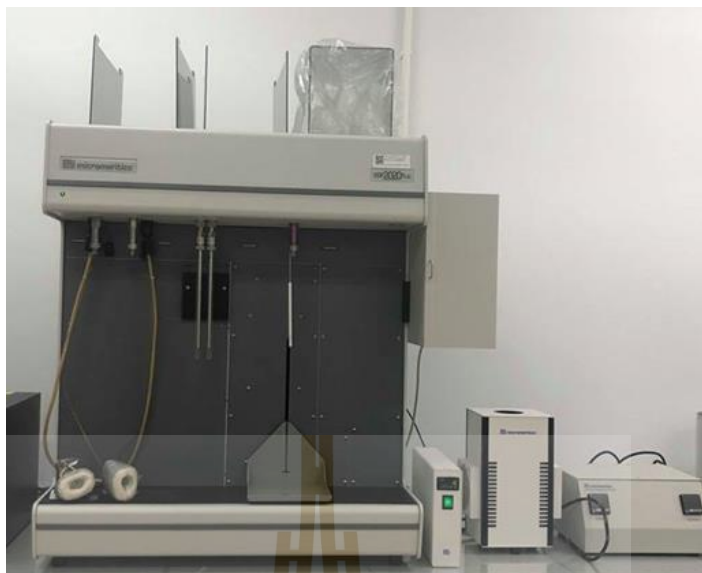
เทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ชนิดหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยพิจารณาจากพลังงานที่สารดูดกลืน (Adsorption) และปลดปล่อยออกมา (Transmission) โดยใช้รังสีอินฟราเรด โดยลักษณะของพีค (Peak) ที่ปรากฏขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่น (Wave number, cm^{-1}) แตกต่างกันมีความสัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง โดยอาศัยเครื่อง Bruker Tensor 27 และอุปกรณ์เสริม Attenuated Total Reflectance (ATR) ซึ่งมีแท่นวางตัวอย่าง KBr แสดงดังรูปที่ 3.8 ในการวิเคราะห์ทำการบรรจุผงตัวดูดซับบนแท่นวางตัวอย่าง KBr จากนั้นทำการวิเคราะห์ช่วงเลขคลื่นระหว่าง $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ และ Resolution 4 cm^{-1}



รูปที่ 3.8 เครื่อง Bruker Tensor 27 และอุปกรณ์เสริม Attenuated Total Reflectance (ATR)
(ที่มา: <https://ceisam.univ-nantes.fr/en/equipment/optical-spectroscopy/>)

3.2.4.4 การวิเคราะห์สมบัติความเป็นรูพรุนของตัวดูดซับ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติความเป็นรูพรุนของตัวดูดซับโดยอาศัยการคำนวณข้อมูลการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จนถึงความดัน 1 bar ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP2020 PLUS (รูปที่ 3.9) เทคนิค Brunauer Emmett and Teller (BET Analysis) เพื่อคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และ Density-functional theory (DFT) เพื่อคำนวณหาการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) กระบวนการศึกษาการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนจำเป็นต้องเตรียมดูดซับปราศจากไอน้ำและโมเลกุลของแก๊สต่างๆในรูพรุนเพื่อความแม่นยำของการวิเคราะห์ โดยทำการเตรียมตัวดูดซับน้ำหนักประมาณ 0.12-0.16g บรรจุลงหลอดตัวอย่าง (Sample tube) จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้เข้าสู่เครื่องวิเคราะห์และทำการให้ความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 363 K เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากพื้นผิวของตัวดูดซับอีกทั้งเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันของโมเลกุลน้ำและทำการเพิ่มอุณหภูมิถึง 423 K เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดโมเลกุลสิ่งแปลกปลอมในรูพรุนของตัวดูดซับขั้นตอนนี้เรียกว่าคายซับแก๊ส (Degases) รอจนอุณหภูมิลดลงถึง 298 K จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างและนำตัวอย่างที่ได้เข้าสู่กระบวนการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับแก๊ส (Micromeritics ASAP2020PLUS)

3.2.4.5 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP2020PLUS ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จนถึงความดัน 1bar ก่อนทำการศึกษาการดูดซับ ทำการชั่งน้ำหนักตัวดูดซับประมาณ 0.12-0.16g จากนั้นทำการคายซับแก๊สตัวอย่างที่อุณหภูมิ 363 K เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิ 423 K เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทำการชั่งตัวอย่างและทำการคายซับแก๊สตัวอย่างดังหัวข้อ 3.2.4.4 จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้เข้าสู่กระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

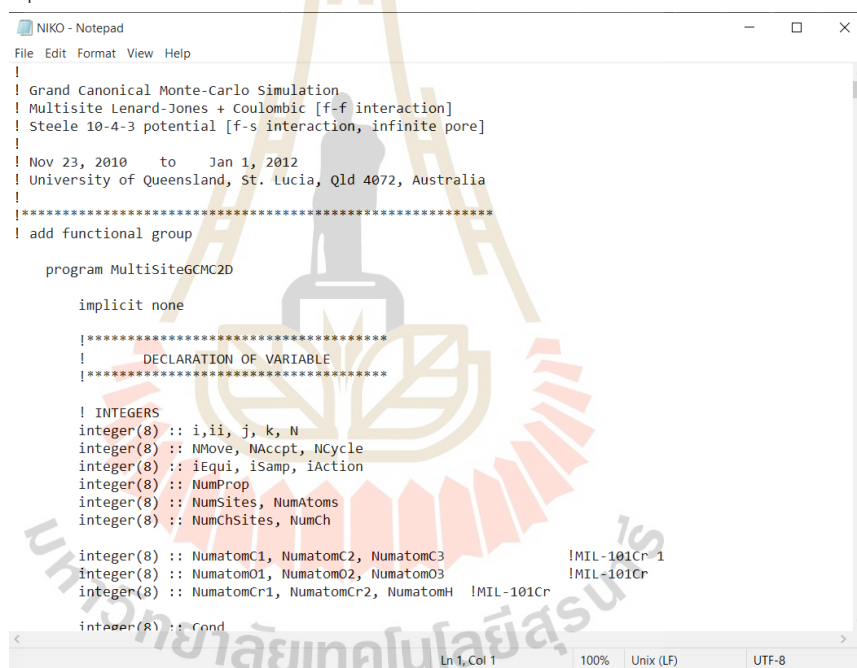
3.2.5 การดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล

การศึกษาพฤติกรรมดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล งานวิจัยนี้อาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลอาศัยเทคนิค Grand canonical Monte Carlo (GCMC) เพื่อความแม่นยำของไอโซเทอมการดูดซับ จำนวนรอบในการคำนวณ (Number cycles) เป็นปัจจัยสำคัญต่อความแม่นยำในการดูดซับเพื่อให้แน่ใจว่าระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบจำนวน 10000 รอบ งานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC โดยจะใช้ภาษา Fortran ในการเขียนโค้ดสำหรับการคำนวณปริมาณต่าง ๆ อีกทั้งยังต้องอาศัยโปรแกรม WinSCP และ PuTTY เพื่อสั่งดำเนินการรันด้วยซูเปอร์คอมพิวเตอร์ โดยมีขั้นตอนการดำเนินการรันโปรแกรมตามขั้นตอนต่อไป

3.2.5.1 การเตรียมไฟล์สำหรับดำเนินการรัน

เตรียมไฟล์สำหรับการดำเนินการรันด้วยซูเปอร์คอมพิวเตอร์ ประกอบด้วยไฟล์โค้ดหลักสำหรับการคำนวณปริมาณต่างๆ (NIKO.f90) ไฟล์สำหรับใส่สถานะในการดูดซับที่ต้องการศึกษา (input.txt) ไฟล์โครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับ (solid.txt) และไฟล์โครงสร้างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (co2.txt และ ch4.txt ตามลำดับ) โดยแต่ละไฟล์อธิบายได้ดังนี้

ไฟล์ NIKO.f90 (รูปที่ 3.10) เป็นโค้ดคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณค่าปริมาณต่างๆ ที่ต้องการตามหลักการของ GCMC เช่นความร้อนจากการดูดซับ ปริมาณการดูดซับ ตำแหน่งโมเลกุลของแก๊สภายในโครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับ เป็นต้น เพื่อนำไปวิเคราะห์พฤติกรรมการดูดซับในระดับโมเลกุล



```

NIKO - Notepad
File Edit Format View Help
!
! Grand Canonical Monte-Carlo Simulation
! Multisite Lennard-Jones + Coulombic [f-f interaction]
! Steele 10-4-3 potential [f-s interaction, infinite pore]
!
! Nov 23, 2010 to Jan 1, 2012
! University of Queensland, St. Lucia, Qld 4072, Australia
!
!*****
! add functional group

program MultiSiteGCMC2D

implicit none

!*****
!      DECLARATION OF VARIABLE
!*****

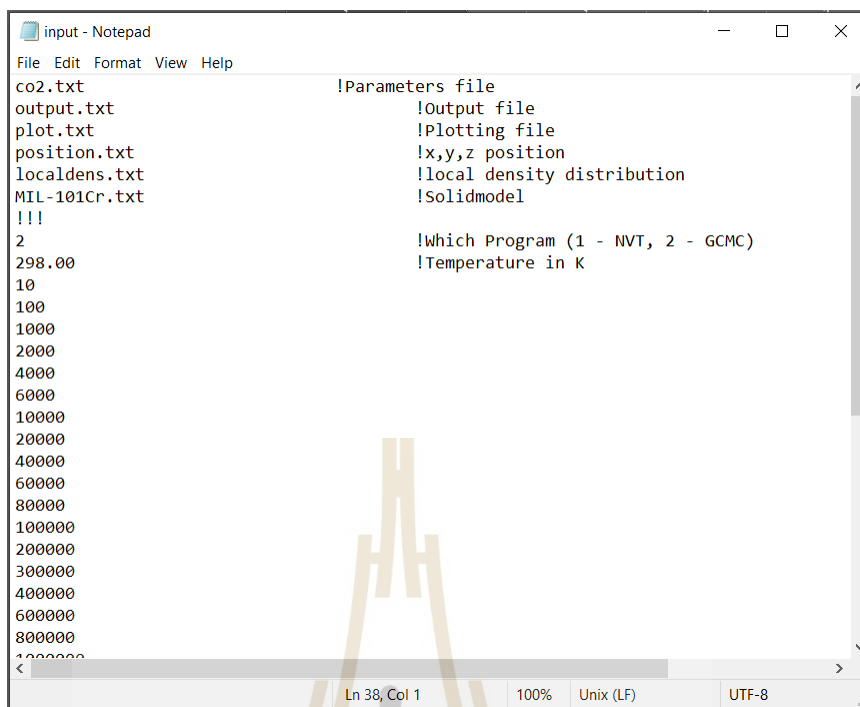
! INTEGERS
integer(8) :: i,ii, j, k, N
integer(8) :: NMove, NAccpt, NCycle
integer(8) :: iEqui, iSamp, iAction
integer(8) :: NumProp
integer(8) :: NumSites, NumAtoms
integer(8) :: NumChSites, NumCh

integer(8) :: NumatomC1, NumatomC2, NumatomC3      !MIL-101Cr 1
integer(8) :: NumatomO1, NumatomO2, NumatomO3      !MIL-101Cr
integer(8) :: NumatomCr1, NumatomCr2, NumatomH      !MIL-101Cr

integer(8) :: Cond
  
```

รูปที่ 3.10 ตัวอย่างไฟล์ NIKO.f90

ไฟล์ input.txt (รูปที่ 3.11) เป็นไฟล์ที่ป้อนสถานะในการดูดซับที่สนใจศึกษา เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความยาวแกน x y และ z ของกล่องแบบจำลองเชิงโมเลกุลรวมถึงจำนวนรอบการคำนวณโดยในงานวิจัยนี้ใช้จำนวนรอบ 10000 รอบ



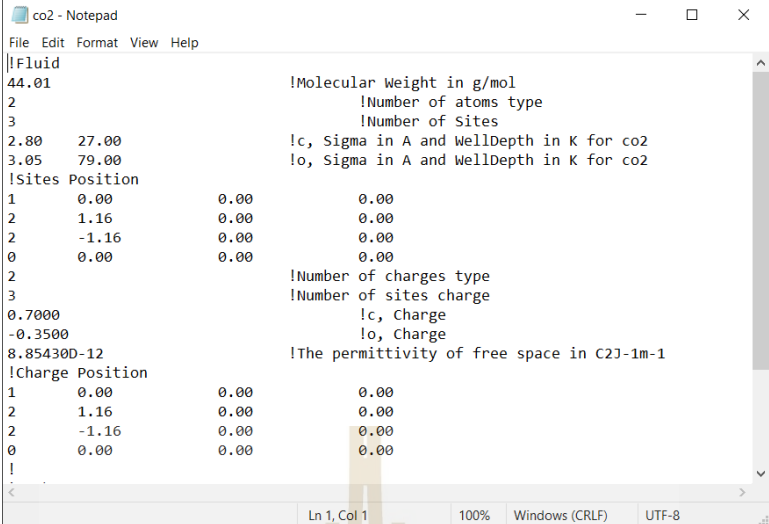
```

input - Notepad
File Edit Format View Help
co2.txt                !Parameters file
output.txt             !Output file
plot.txt              !Plotting file
position.txt          !x,y,z position
localdens.txt        !local density distribution
MIL-101Cr.txt        !Solidmodel
!!!
2                    !Which Program (1 - NVT, 2 - GCMC)
298.00               !Temperature in K
10
100
1000
2000
4000
6000
10000
20000
40000
60000
80000
100000
200000
300000
400000
600000
800000
1000000
<
Ln 38, Col 1    100%    Unix (LF)    UTF-8

```

รูปที่ 3.11 ตัวอย่างไฟล์ input.txt

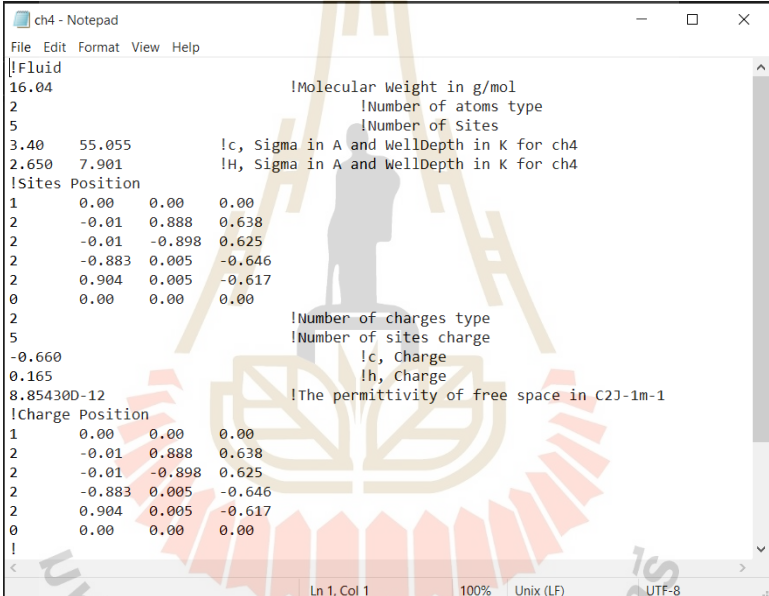
ไฟล์ co2.txt และ ch4.txt แสดงดังรูปที่ 3.12 เป็นไฟล์โครงสร้างโมเลกุลของแก๊สที่สนใจในการศึกษาที่ระบุค่าน้ำหนักโมเลกุล (M_w) ประจุของอะตอม (q) Lennard-Jones พารามิเตอร์ (σ และ ϵ/k_b) ตำแหน่ง $x y z$ ของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบโมเลกุลแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทน (Site Position) และ ตำแหน่ง $x y z$ ของประจุของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทน (Charge Position)



```

co2 - Notepad
File Edit Format View Help
!!Fluid
44.01          !Molecular Weight in g/mol
2             !Number of atoms type
3             !Number of Sites
2.80  27.00    !c, Sigma in A and WellDepth in K for co2
3.05  79.00    !o, Sigma in A and WellDepth in K for co2
!Sites Position
1      0.00      0.00      0.00
2      1.16      0.00      0.00
2      -1.16     0.00      0.00
0      0.00      0.00      0.00
2
3
0.7000        !Number of charges type
-0.3500       !Number of sites charge
!c, Charge
!o, Charge
8.85430D-12   !The permittivity of free space in C2J-1m-1
!Charge Position
1      0.00      0.00      0.00
2      1.16      0.00      0.00
2      -1.16     0.00      0.00
0      0.00      0.00      0.00
!
!
Ln 1, Col 1    100% Windows (CRLF) UTF-8
  
```

(a)



```

ch4 - Notepad
File Edit Format View Help
!!Fluid
16.04          !Molecular Weight in g/mol
2             !Number of atoms type
5             !Number of Sites
3.40  55.055    !c, Sigma in A and WellDepth in K for ch4
2.650  7.901    !H, Sigma in A and WellDepth in K for ch4
!Sites Position
1      0.00      0.00      0.00
2     -0.01      0.888     0.638
2     -0.01     -0.898     0.625
2     -0.883     0.005    -0.646
2     0.904      0.005    -0.617
0      0.00      0.00      0.00
2
5
-0.660        !Number of charges type
0.165         !Number of sites charge
!c, Charge
!h, Charge
8.85430D-12   !The permittivity of free space in C2J-1m-1
!Charge Position
1      0.00      0.00      0.00
2     -0.01      0.888     0.638
2     -0.01     -0.898     0.625
2     -0.883     0.005    -0.646
2     0.904      0.005    -0.617
0      0.00      0.00      0.00
!
!
Ln 1, Col 1    100% Unix (LF) UTF-8
  
```

(b)

รูปที่ 3.12 ตัวอย่างไฟล์ (a) co2.txt และ (b) ch4.txt

ไฟล์ solid.txt (ดังรูปที่ 3.13) เป็นไฟล์โครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ที่ระบุค่าประจุของแต่ละอะตอมในโครงสร้างโมเลกุลตัวดูดซับ (q) Lennard-Jones พารามิเตอร์ (σ และ ϵ/k_b) Sites Position และ Charge Position ของอะตอมแต่ละอะตอมของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr)

```

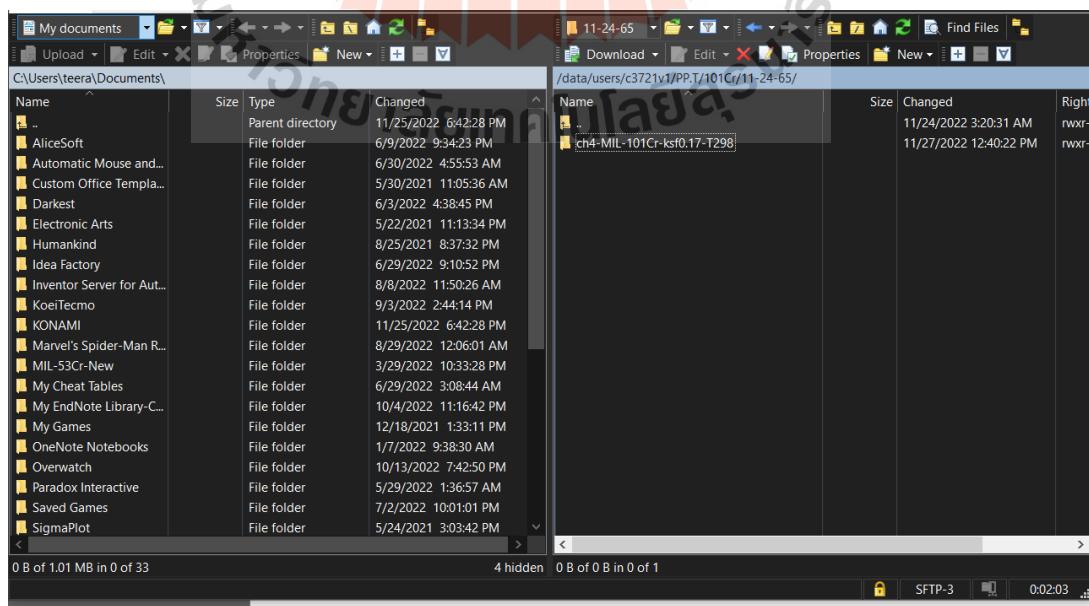
1632
1 39.47836364 11.49722889 23.48292597 3.47299 47.8562 0.848
2 3.025601131 47.95007889 23.48292597 3.47299 47.8562 0.848
3 3.025601131 11.49722889 59.93577597 3.47299 47.8562 0.848
4 39.47836364 47.95007889 59.93577597 3.47299 47.8562 0.848
5 52.21513525 5.657496901 35.453969 3.47299 47.8562 0.848
6 15.76221234 42.11033232 35.453969 3.47299 47.8562 0.848
7 15.76221234 5.657496901 71.90689191 3.47299 47.8562 0.848
8 52.21513525 42.11033232 71.90689191 3.47299 47.8562 0.848
9 45.42017819 6.291798363 29.06750259 3.47299 47.8562 0.848
10 8.9674011 42.74461191 29.06750259 3.47299 47.8562 0.848
11 8.9674011 6.291798363 65.5204255 3.47299 47.8562 0.848
12 45.42017819 42.74461191 65.5204255 3.47299 47.8562 0.848
13 46.60132344 1.582097433 27.59480745 3.47299 47.8562 0.848
14 10.14847344 38.03490369 27.59480745 3.47299 47.8562 0.848
15 10.14847344 1.582097433 64.04773036 3.47299 47.8562 0.848
16 46.60132344 38.03490369 64.04773036 3.47299 47.8562 0.848
17 48.21982998 3.470296739 31.88173552 3.47299 47.8562 0.848
18 11.76697998 39.92323423 31.88173552 3.47299 47.8562 0.848
19 11.76697998 3.470296739 68.33451261 3.47299 47.8562 0.848
20 48.21982998 39.92323423 68.33451261 3.47299 47.8562 0.848
21 10.17763572 36.41639715 22.01023083 3.47299 47.8562 0.848
22 46.63048572 72.86917424 22.01023083 3.47299 47.8562 0.848
23 46.63048572 36.41639715 58.46308083 3.47299 47.8562 0.848
24 10.17763572 72.86917424 58.46308083 3.47299 47.8562 0.848
25 51.65368845 6.729203401 23.48292597 3.47299 47.8562 0.848

```

รูปที่ 3.13 ตัวอย่างไฟล์ Solid.txt

3.2.5.2 การดำเนินการรันด้วยซูเปอร์คอมพิวเตอร์

งานวิจัยนี้จะคำนวณโดยใช้ซูเปอร์คอมพิวเตอร์จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) โดยจำเป็นต้องอาศัยโปรแกรม WinSCP เพื่อถ่ายโอนไฟล์ข้อมูลที่กำลังดาวน์โหลดจากคอมพิวเตอร์ทั่วไปเข้าสู่ซูเปอร์คอมพิวเตอร์จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติแสดงตัวอย่างดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 ตัวอย่างหน้าโปรแกรม WinSCP

หลังจากถ่ายโอนข้อมูลเรียบร้อยแล้ว อาศัยโปรแกรม PuTTY ในการเขียนคำสั่งดำเนินการรัน แสดงตัวอย่างหน้าโปรแกรมรันดังรูปที่ 3.15

```

c3721v1@krypton:~
Using username "c3721v1".
c3721v1@krypton.e-science.in.th's password:
Last login: Mon Nov 28 22:44:03 2022 from 202.28.41.9
Welcome to "Krypton Computer Cluster" at NECTEC. The member of "National e-Science Infrastructure Consortium".

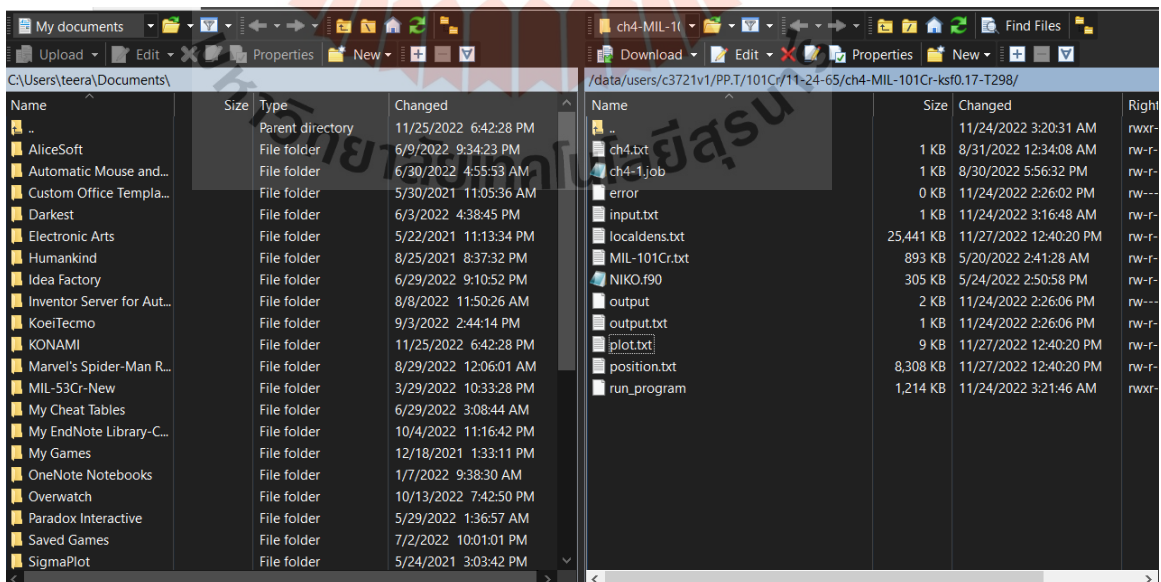
- Trying a "chkCPUSlots.sh" command to check the system status.
- Please see in "/data/programs" to find all share programs.

*If you have any further assistance. Please feel free contact us by e-mail: "service.e-sci@nectec.or.th".

+-----+-----+-----+-----+
|Queue type|Time limit|Resources limit |No.of job limit|
+-----+-----+-----+-----+
|   test   |  1 Day   |  4 cores/1 node | 10 Queue/10 Run|
+-----+-----+-----+-----+
|  short   |  3 Days  | 48 cores/2 nodes|  8 Queue/8 Run |
+-----+-----+-----+-----+
|  medium  |  7 Days  | 32 cores/1 node |  6 Queue/6 Run |
+-----+-----+-----+-----+
|   long   | 14 Days  | 16 cores/1 node |  4 Queue/4 Run |
+-----+-----+-----+-----+
*Job will be terminated if the resource request is incorrect.
  
```

รูปที่ 3.15 ตัวอย่างคำสั่งที่ใช้ผ่านโปรแกรม PuTTY

เมื่อซูเปอร์คอมพิวเตอร์ดำเนินการรันจนเสร็จจะปรากฏไฟล์ต่างๆ สำหรับไฟล์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย plot.txt position.txt และ localdens.txt แสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ไฟล์ที่แสดงผลการการคำนวณจาก GCMC

บทที่ 4

วิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยใช้ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน การสังเคราะห์ตัวดูดซับอาศัยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้ อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งในบทนี้นำเสนอผลการวิเคราะห์ในส่วนผลการทดลองทั้งหมด ซึ่งประกอบด้วยการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P-MILs) และ หลังปรับปรุงพื้นผิว (H2-MILs) ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area, S_{BET}) ปริมาตรทั้งหมดของรูพรุน (Total pore volume, V_T) การกระจายตัวของรูพรุน (Pore size distribution, PSD) ความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อน (Thermal stability) ลักษณะผลึก (Crystallite shape) และชนิดของ หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว (Functional groups) เป็นต้น นอกจากนี้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K และความดัน 0-1 bar อีกทั้งงานวิจัยนี้ อาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC) เพื่อศึกษาทำนายพฤติกรรมการดูดซับและศึกษากลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล

4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของรูพรุน

เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับ MILs ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค multiple-point Brunauer, Emmett and Teller (BET Analysis) และการกระจายตัวของรูพรุน (Pore size distribution) จากการคำนวณโดย Density functional theory (DFT) คำนวณโดยอาศัยข้อมูลการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K และความดัน 0-1 bar ด้วยเครื่องวิเคราะห์ Micromeritics ASAP2020PLUS ทั้งนี้ตัวอย่าง 0.12-0.16 g ถูกบรรจุในท่อบรรจุตัวอย่าง (Sample tube) และทำการคายซับแก๊สตัวอย่าง (Degasses) ภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 363 K เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้นที่ถูกดูดซับในรูพรุน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 423 K เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่าง เช่น สารตั้งต้นที่หลงเหลือภายในรูพรุน เป็นต้น

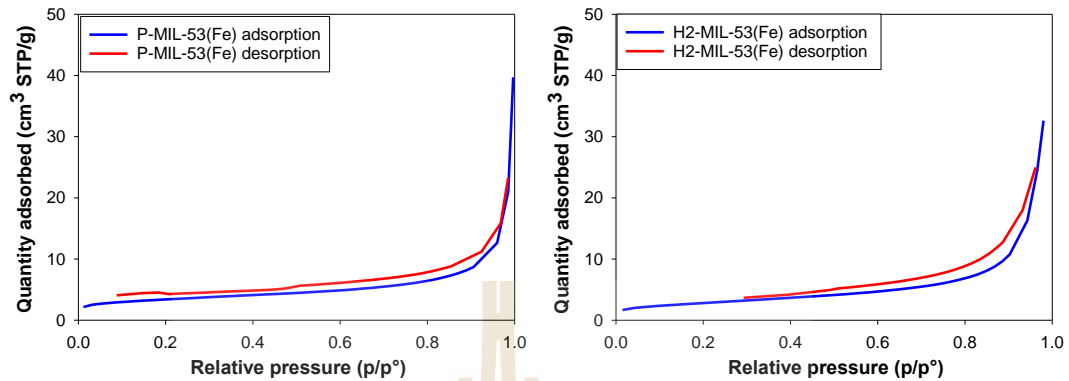
จากรูปที่ 4.1-4.4 ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ใน MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) พบว่าลักษณะของกราฟไอโซเทอมของ MIL-53(Fe) ก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P- MIL-53(Fe)) และหลังปรับปรุงพื้นผิว (H2-MIL-53(Fe)) ในช่วงความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.8 ($P/P^0 < 0.8$) มีปริมาณการดูดซับเกือบคงที่และเมื่อความดันสัมพัทธ์

เพิ่มขึ้นมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (รูปที่ 4.1) อันสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 3 ตามระบบ IUPAC (Type III isotherm, IUPAC classification) อีกทั้งพบวงฮีสเทอริซิส (Hysteresis loop) ที่มีลักษณะเกือบเป็นเส้นแนวตั้งขนานกับแกนตั้งที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) ในช่วงกว้างอันบ่งชี้ถึงลักษณะรูพรุนของตัวดูดซับเป็นแบบรูปทรงสามเหลี่ยม (Wedge shape) ตามระบบ IUPAC ขณะที่ลักษณะวงฮีสเทอริซิสในช่วงคายซับแก๊สสัมพันธ์กับปรากฏการณ์ควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ภายในรูพรุนอันสอดคล้องกับเส้นโค้งฮีสเทอริซิสชนิดที่ 3 ตามระบบ IUPAC (Type III Hysteresis loop) สำหรับตัวดูดซับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวพบว่าปริมาณการดูดซับในช่วงเริ่มต้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วต่อมาเมื่อความดันสูงขึ้น ($P/P^0 > 0.1$) ปริมาณการดูดซับค่อนข้างคงที่และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มสูงขึ้นถึง 0.9 ปริมาณการดูดซับเริ่มเพิ่มขึ้นอันสอดคล้องกับไอโซเทอมการดูดซับชนิดที่ 4 ตามระบบ IUPAC (Type IV isotherm, IUPAC classification) อีกทั้งพบวงฮีสเทอริซิส (Hysteresis loop) ที่มีลักษณะเกือบเป็นเส้นขนานกับไอโซเทอมการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P^0) ในช่วงกว้างอันบ่งชี้ถึงลักษณะรูพรุนของตัวดูดซับเป็นแบบรูปกระบอก (Cylinder shape) ตามระบบ IUPAC ขณะที่ลักษณะวงฮีสเทอริซิสในช่วงคายซับแก๊สสัมพันธ์กับปรากฏการณ์ควบแน่นแคปิลลารี (Capillary condensation) ภายในรูพรุนอันสอดคล้องกับเส้นโค้งฮีสเทอริซิสชนิดที่ 4 ตามระบบ IUPAC (Type IV Hysteresis loop) (Fang, Wen et al. 2018, Xiong, Zeng et al. 2018, He, Yang et al. 2019, Mao, Qi et al. 2019) นอกจากนี้พบว่าไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของ MIL-100(Fe) พบว่าเส้นโค้งฮีสเทอริซิส (Hysteresis loop) ไม่ปิดอาจเกิดจากการที่ความดันไม่ต่ำพอในการสลายแรงดึงดูดระหว่างแก๊สไนโตรเจนกับ MIL-100(Fe) นอกจากนี้งานวิจัยนี้คำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area) โดยอาศัยสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในช่วงความดันสัมพัทธ์ระหว่าง 0.05-0.30 ผลที่ได้พบว่าในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.05-0.30 ตัวดูดซับ MIL-101(Cr) (1728-1852 m^2/g) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด รองลงมาคือ MIL-100(Cr) (1240-1290 m^2/g) MIL-100(Fe) (542-711 m^2/g) และ MIL-53(Fe) (26.58-28.26 m^2/g) ตามลำดับ

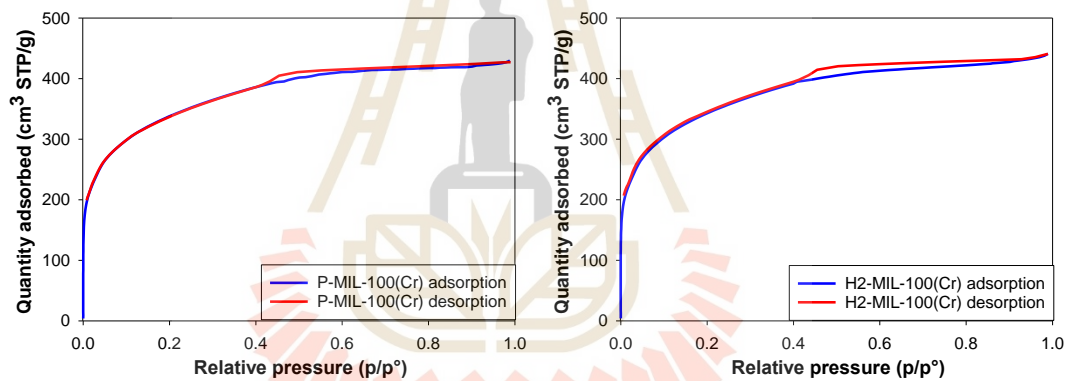
กระบวนการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวดูดซับ MILs มีโอกาสเกิดการกระตุ้นบนพื้นผิวตัวดูดซับอันก่อให้เกิดการขยายขนาดรูพรุนหรือสร้างรูพรุนใหม่เกิดขึ้นในขณะเดียวกันมีโอกาสดังกล่าวสลายตัวหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (>473 K) อันส่งผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน พบว่าตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MILs) มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงขึ้นและเมื่อทำการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวดูดซับที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้และเอกสารอ้างอิงพบว่าตัวดูดซับ MILs ทุกชนิดมีพื้นที่ผิวจำเพาะใกล้เคียงกับเอกสารอ้างอิง แสดงดังตารางที่ 4.1 (Cabello, Berlier et al. 2015, Fang, Wen et al. 2018, He, Yang et al. 2019, Li, Zeng et al. 2019, Yu, Xiong

et al. 2019, Zhou, Chen et al. 2019) นอกจากนี้ทำการหาการกระจายตัวขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) จากการคำนวณโดย Density functional theory (DFT) เมื่อทำการเปรียบเทียบการกระจายตัวของรูพรุนของตัวดูดซับ MILs ทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวแสดงดังรูปที่ 4.5-4.8 พบว่า ตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) ภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MIL-53(Fe)) มีโอกาสทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กที่ตำแหน่ง 2.5-3.0 nm สังเกตจากข้อมูลการกระจายขนาดรูพรุน (รูปที่ 4.5) และจากข้อมูลตารางที่ 4.1 พบว่าไม่เกิดการพังทลายรูพรุนขนาดใหญ่จากปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (V_T) ของ H2-MIL-53(Fe) ($0.118 \text{ cm}^3/\text{g}$) มีปริมาตรสูงกว่า P-MIL-53(Fe) ($0.073 \text{ cm}^3/\text{g}$) จากข้อมูลเหล่านี้สันนิษฐานว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนส่งผลให้เกิดรูพรุนขนาดเล็ก 2.5-3.2 nm นอกจากนี้ตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MIL-100(Cr)) ให้ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ในช่วง 0.5-1.8 nm) เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.6) อีกทั้งตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) ภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MIL-101(Cr)) ให้ค่าปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ในช่วง 1-2 nm) เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.8) สันนิษฐานจากข้อมูลปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (ตารางที่ 4.1) พบว่า P-MIL-100(Cr) ($0.181 \text{ cm}^3/\text{g}$) และ P-MIL-101(Cr) ($0.700 \text{ cm}^3/\text{g}$) มีปริมาตรรูพรุนทั้งหมดน้อยกว่า H2-MIL-100(Cr) ($0.204 \text{ cm}^3/\text{g}$) และ H2-MIL-101(Cr) ($0.721 \text{ cm}^3/\text{g}$) อันคาดการณ์ว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนมีส่วนช่วยในการขยายรูพรุนขนาดเล็กของ P-MIL-100(Cr) และ P-MIL-101(Cr) อย่างไรก็ตามตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) ให้ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ในช่วง 1.3-1.7 nm) ลดลง สันนิษฐานจากข้อมูลปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (ตารางที่ 4.1) พบว่าปริมาตรรูพรุนทั้งหมดมีปริมาตรเพิ่มขึ้น (จาก 0.325 เป็น $0.394 \text{ cm}^3/\text{g}$) นอกจากนี้จากรูปที่ 4.7 พบการกระจายขนาดรูพรุนในช่วง 2.3-5.8 nm เพิ่มสูงขึ้นด้วยข้อมูลเหล่านี้คาดการณ์ว่าการปรับปรุงด้วยความร้อนส่งผลให้เกิดการขยายขนาดรูพรุนของ P-MIL-100(Fe) ในช่วง 1.3-1.7 nm เป็นช่วงรูพรุนขนาด 2.3-5.8 nm นอกจากนี้พบว่าตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe) มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนในช่วง 3.2-60 และ 2.5-60 nm ตามลำดับ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr) มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนในช่วง 0.5-4.0 และ 0.5-5.0 nm ตามลำดับ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe) มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนในช่วง 0.5-4.0 และ 0.5-5.0 nm ตามลำดับ และ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr) มีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนในช่วง 1.0-2.3 และ 1.0-2.5 nm ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.9 จากข้อมูลดังกล่าวพบว่าการกระจายตัวของรูพรุนเปลี่ยนแปลงไม่มากอันบ่งบอกถึงการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่ส่งผลให้โครงสร้างของตัวดูดซับ MILs ทุกชนิดไม่พังทลาย อีกทั้งการกระจายตัวขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับ MIL บางชนิดมีการกระจายตัวลดลง เช่น MIL-100(Fe) หลังการปรับปรุงพื้นผิวมีการกระจายตัวรูพรุนในช่วง 1.0-2.4 nm ลดลงแต่เพิ่มการกระจายตัวรูพรุนในช่วง 2.3-3.9 nm อันเนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วย

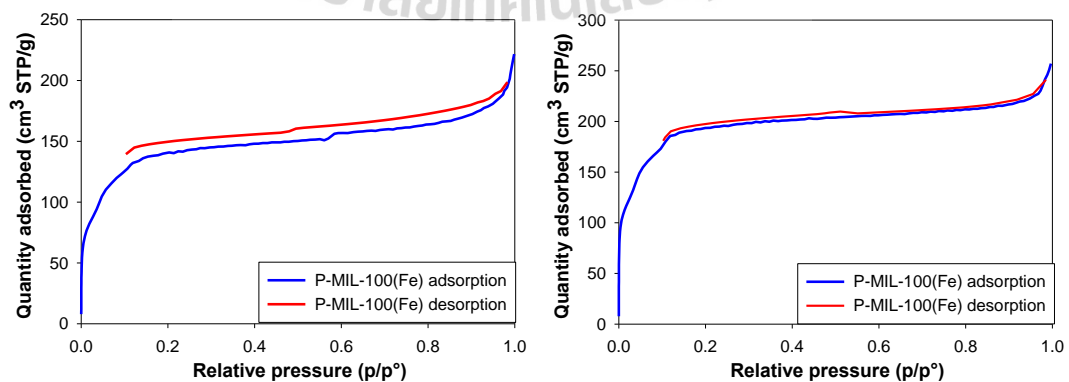
ความร้อนอาจเกิดการขยายขนาดของรูพรุนในช่วง 1.3-1.7 nm ขยายขนาดกลายเป็นรูพรุนในช่วง 2.3-3.9 nm แสดงดังตารางที่ 4.1



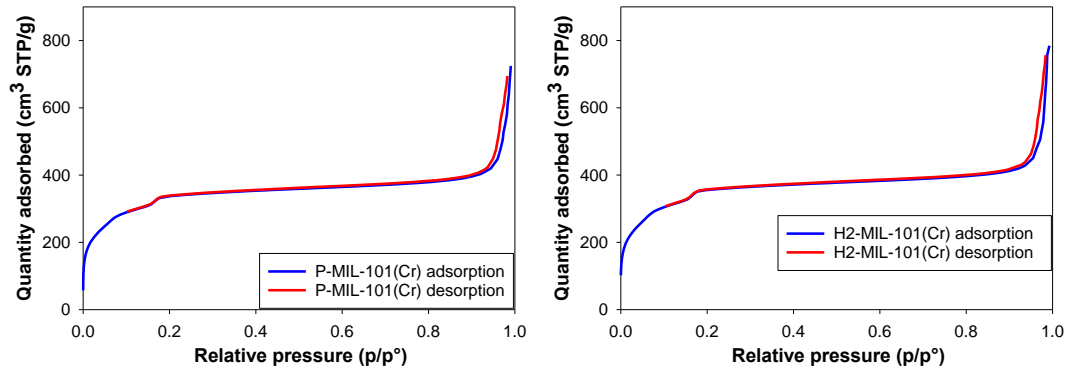
รูปที่ 4.1 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 77 K



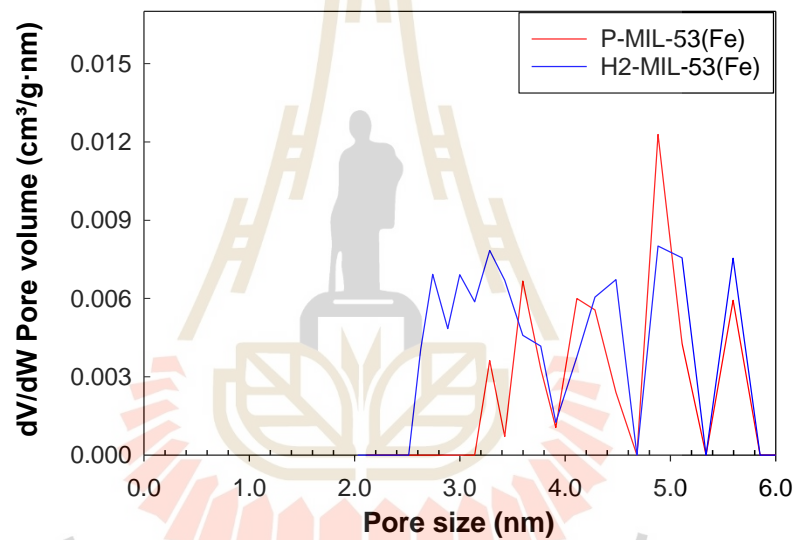
รูปที่ 4.2 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 77 K



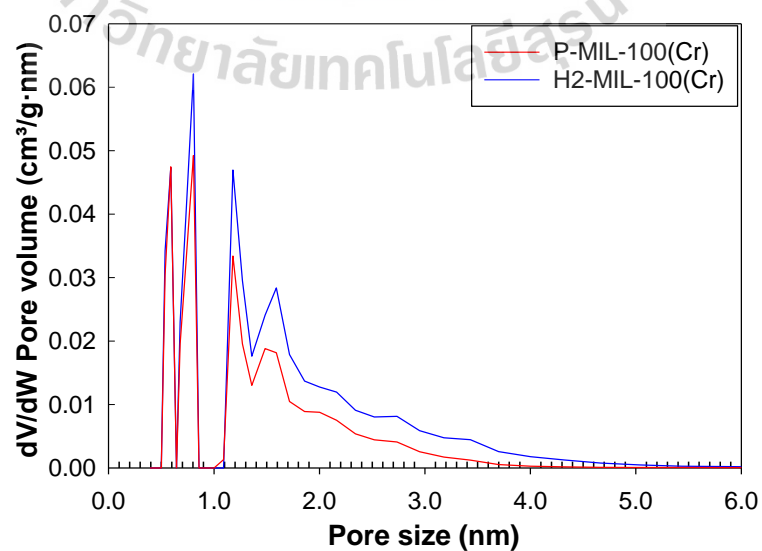
รูปที่ 4.3 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 77 K



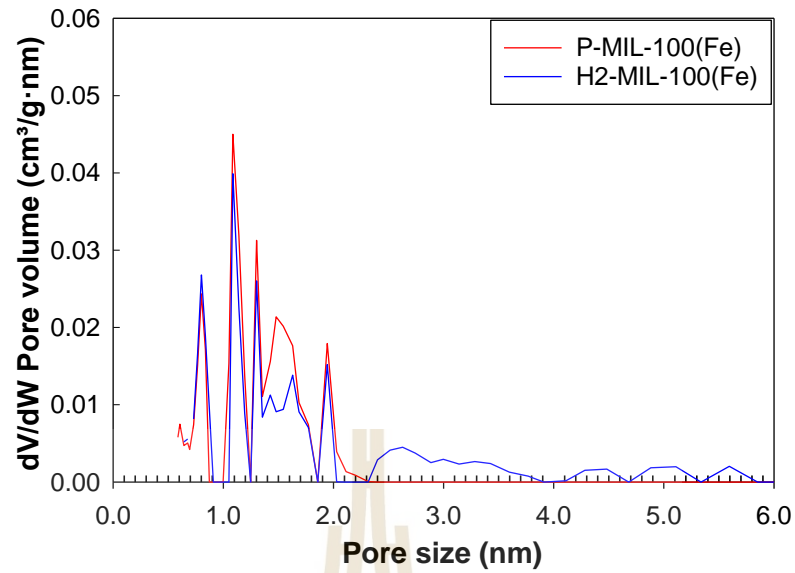
รูปที่ 4.4 ไอโซเทอมการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ 77 K



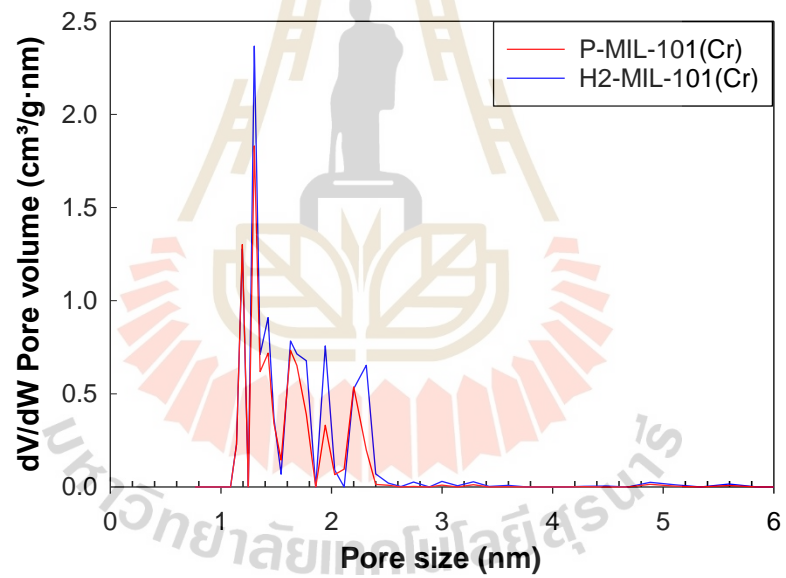
รูปที่ 4.5 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe)



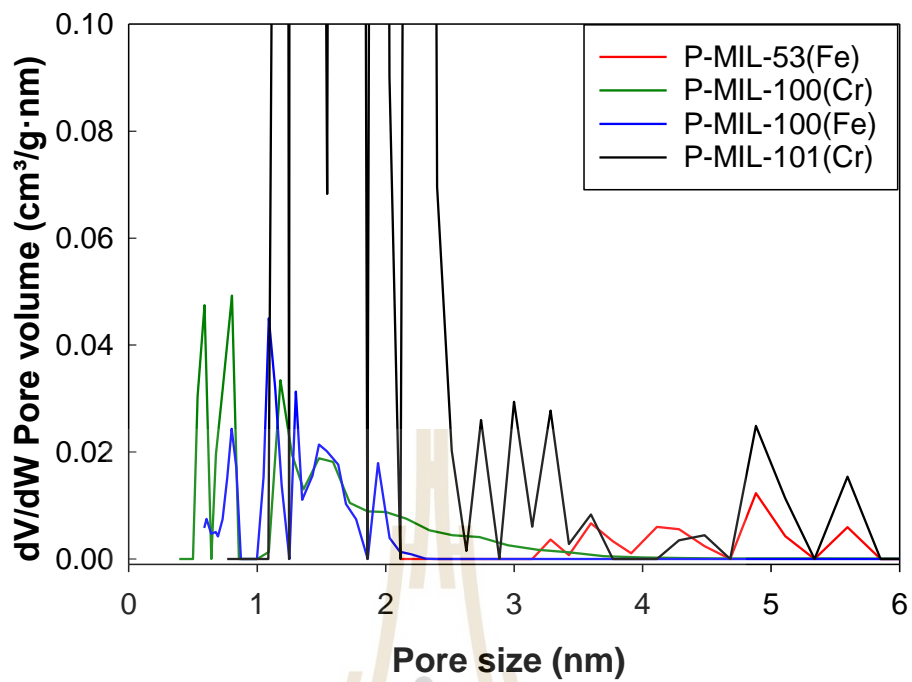
รูปที่ 4.6 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr)



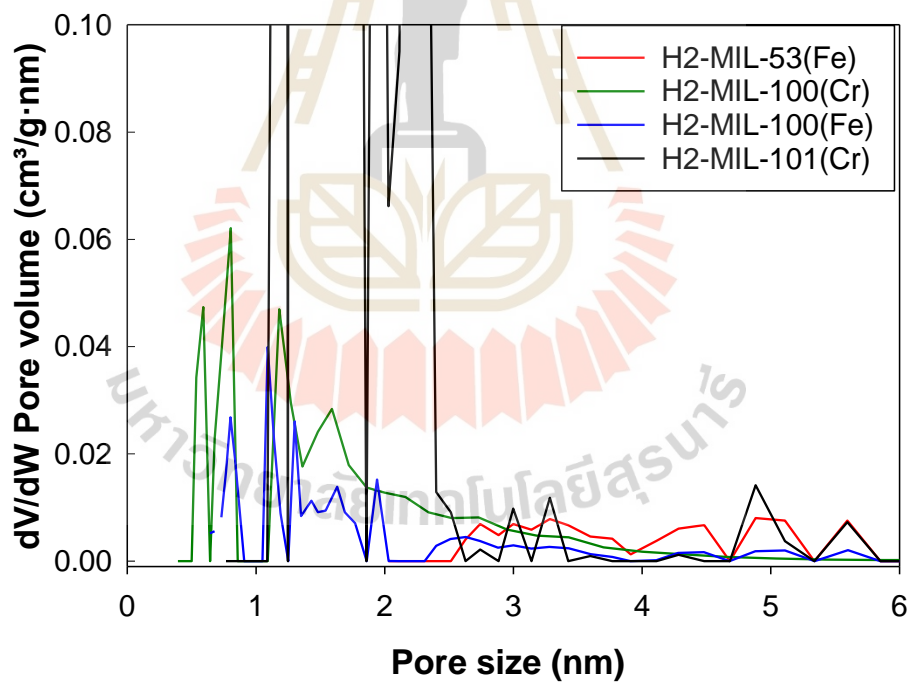
รูปที่ 4.7 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe)



รูปที่ 4.8 การกระจายตัวของรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr)



(a)



(b)

รูปที่ 4.9 การกระจายตัวขนาดรูพรุนของ (a) P-MILs และ (b) H2-MILs

ตารางที่ 4.1 สมบัติความเป็นรูพรุนของตัวดูดซับ P-MILs และ H2-MILs

ตัวอย่าง	S_{BET}^1 (m^2/g)	V_{T}^2 (cm^3/g)	V_{m}^3 (cm^3/g)	เอกสารอ้างอิง
P-MIL-53(Fe)	26.58	0.073	0	งานวิจัยนี้
H2-MIL-53(Fe)	28.26	0.118	0	งานวิจัยนี้
P-MIL-100(Cr)	1240	0.681	0.181	งานวิจัยนี้
H2-MIL-100(Cr)	1290	0.691	0.204	งานวิจัยนี้
P-MIL-100(Fe)	542	0.325	0.154	งานวิจัยนี้
H2-MIL-100(Fe)	711	0.394	0.160	งานวิจัยนี้
P-MIL-101(Cr)	1728	0.976	0.700	งานวิจัยนี้
H2-MIL-101(Cr)	1852	1.38	0.721	งานวิจัยนี้
MIL-53(Fe)	33.87- 52.18	0.0240- 0.115		(Yu, Xiong et al. 2019, Li, Zeng et al. 2020)
MIL-100(Cr)	1079	0.447		(Andriamitantoa, Dong et al. 2017)
MIL-100(Fe)	896-1107	0.51- 0.60		(Fang, Wen et al. 2018, Mutyala, Yakout et al. 2019)
MIL-101(Cr)	2319	1.12		(Tan, Luo et al. 2019)

¹Specific surface area คำนวณด้วยเทคนิค multiple-point Brunauer, Emmett and Teller

²ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดคำนวณจากปริมาณการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ 0.99 และ

³ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กคำนวณจาก t-plot method

4.2 การวิเคราะห์ความเสถียรของตัวดูดซับต่อความร้อน

เพื่อวิเคราะห์ความเสถียรต่อความร้อนของตัวดูดซับ MILs ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) อาศัยเครื่องวิเคราะห์ Mettler Toledo TGA/DSC1 สำหรับทำการติดตามน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ การวิเคราะห์ที่ใช้ตัวอย่าง 4-10 mg โดยก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างจำเป็นต้องกำจัดความชื้นภายในรูพรุนของตัวอย่างภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน (10 ml/min) ที่อุณหภูมิ 373 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รอตตัวอย่างอุณหภูมิลดจนถึง 303 K

จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวอย่างภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 303-873K อัตราการให้ความร้อน 10 K/min ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน (10 ml/min)

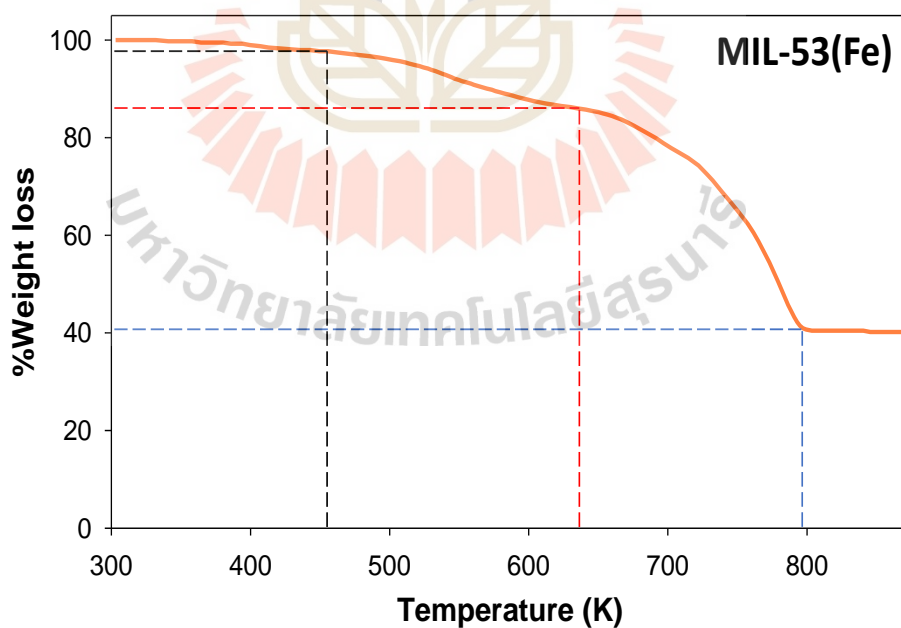
จากรูปที่ 4.10 พบว่า TGA MIL-53(Fe) ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 453 K น้ำหนักลดลง 2.20% เกิดจากการระเหยของน้ำจากการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี ช่วงอุณหภูมิ 453-623 K น้ำหนักลดลง 11.2% น้ำหนักที่หายไปบ่งบอกถึงการสลายตัวบางส่วนของลิแกนด์ของกรดเทเรพทาสิก (terephthalic acid) เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวของกรดเทเรพทาสิก อยู่ในช่วง 549-655 K (Kimyonok and Ulutürk 2016) และช่วงอุณหภูมิ 623 K ขึ้นไปเป็นการสลายตัวของโครงสร้างผลึกจากการพังทลายของลิแกนด์ของกรดเทเรพทาสิก จากข้อมูล TGA พบว่า MIL-53(Fe) สามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 623 K ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกับสารชนิดเดียวกัน ที่เคยถูกรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา สิ่งนี้สนับสนุนถึงชนิดและความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ สอดคล้องกับ Literature (Xiong, Zeng et al. 2018, Sarkar, Basu et al. 2019)

จากรูปที่ 4.11 พบว่า TGA MIL-100(Cr) ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 493 K น้ำหนักลดลง 2.89% เกิดจากการระเหยของน้ำจากการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี ช่วงอุณหภูมิ 493-676 K น้ำหนักลดลง 4.471% น้ำหนักที่หายไปบ่งบอกถึงการสลายตัวบางส่วนของลิแกนด์ของกรดไตรเมสิก (Trimesic acid) เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวของกรดไตรเมสิกอยู่ในช่วง 533-723 K (Sel, Demirci et al. 2015) และช่วงอุณหภูมิ 676 K ขึ้นไปบ่งบอกถึงการสลายตัวของโครงสร้างผลึกจากการพังทลายของลิแกนด์ของกรดไตรเมสิก จากข้อมูล TGA พบว่า MIL-100(Cr) สามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 643K ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกับสารชนิดเดียวกัน ที่เคยถูกรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา สิ่งนี้สนับสนุนถึงชนิดและความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ สอดคล้องกับ Literature (Huang, Yang et al. 2017, Huang, Yang et al. 2017)

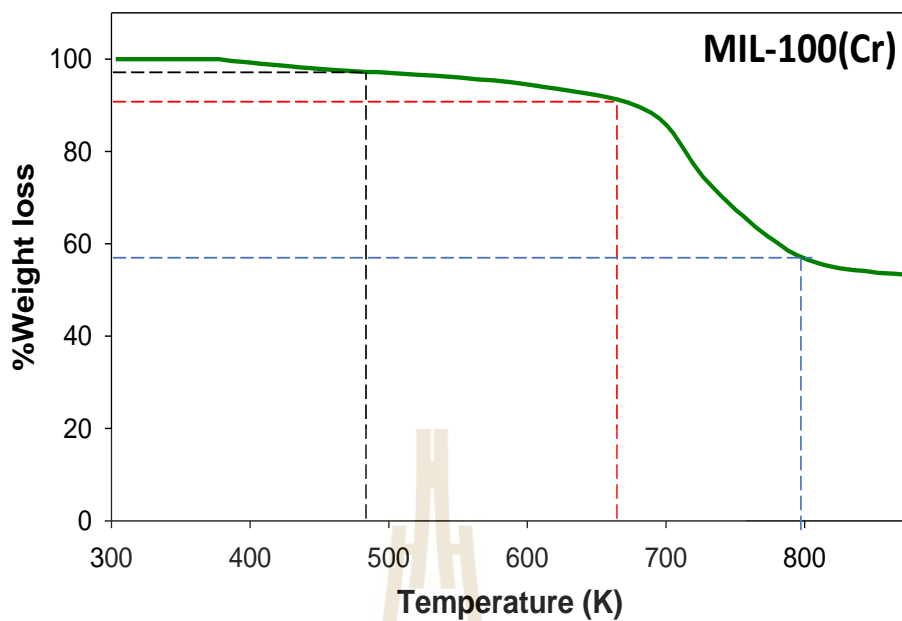
จากรูปที่ 4.12 พบว่า TGA MIL-100(Fe) ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 493 K น้ำหนักลดลง 2.62% เกิดจากการระเหยของน้ำจากการดูดซับทางกายภาพและทางเคมีหรือหมู่คาร์บอกซิลิก (Xie, Li et al. 2017) ช่วงอุณหภูมิ 493-653 K น้ำหนักที่หายไปบ่งบอกถึงการสลายตัวบางส่วนของลิแกนด์ของกรดไตรเมสิก (Trimesic acid) เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวของกรดไตรเมสิกอยู่ในช่วง 533-723 K (Sel, Demirci et al. 2015) ช่วงอุณหภูมิ 653-693 K บ่งบอกถึงการสลายตัวส่วนที่เหลือของลิแกนด์ของกรดไตรเมสิก และช่วงอุณหภูมิ 693 K ขึ้นไปบ่งบอกถึงการสลายตัวโครงสร้าง จากข้อมูล TGA พบว่า MIL-100(Fe) สามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 653 K ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกับสารชนิดเดียวกัน ที่เคยถูกรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา สิ่งนี้สนับสนุนถึงชนิดและความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ สอดคล้องกับ Literature (Huang, Yang et al. 2017, Zhang, Shi et al. 2020)

จากรูปที่ 4.13 TGA MIL-101(Cr) ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 453 K น้ำหนักลดลง 0.950% เกิดจากการระเหยของน้ำจากการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี ช่วงอุณหภูมิ 453-563 K น้ำหนักลดลง 5.99% น้ำหนักที่หายไปบ่งบอกถึงการสลายตัวบางส่วนของลิแกนด์กรดเทเรพทาติกภายในโครงสร้าง ช่วงอุณหภูมิ 563-693 K น้ำหนักลดลง 9.04% น้ำหนักที่หายไปบ่งบอกถึงการสลายตัวส่วนที่เหลือของลิแกนด์กรดเทเรพทาติก (terephthalic acid) เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวกรดเทเรพทาติกอยู่ในช่วง 549-655 K (Kimyonok and Ulutürk 2016) และช่วงอุณหภูมิ 693 K ขึ้นไปเป็นการการสลายตัวของโครงสร้างผลึก จากข้อมูล TGA พบว่า MIL-101(Cr) สามารถทนอุณหภูมิได้ถึง 563 K ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวอยู่ในช่วงเดียวกับสารชนิดเดียวกัน ที่เคยถูกรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา สิ่งนี้สนับสนุนถึงชนิดและความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับ Literature (He, Yang et al. 2019)

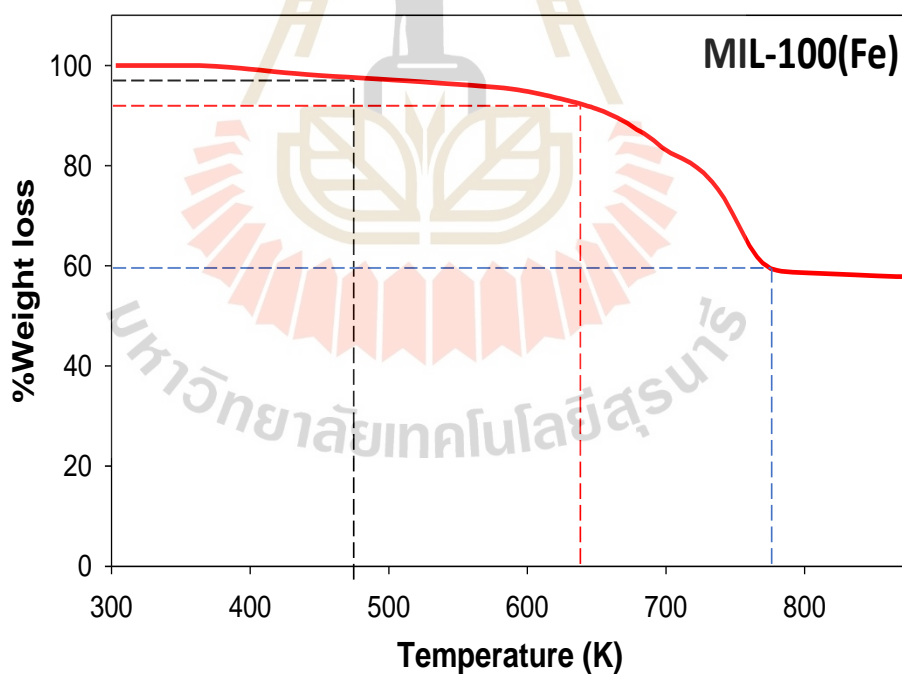
จากการศึกษาความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อนของตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิดพบว่าตัวดูดซับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) เริ่มเกิดการสลายตัวบางส่วนของลิแกนด์สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิประมาณ 650 K MIL-53(Fe) และ MIL-101(Cr) เริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 620 และ 563 K ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการปรับปรุงพื้นผิวที่อุณหภูมิ 473 K อันเป็นที่แน่ใจว่าความร้อนจากการปรับปรุงพื้นผิวไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวดูดซับ



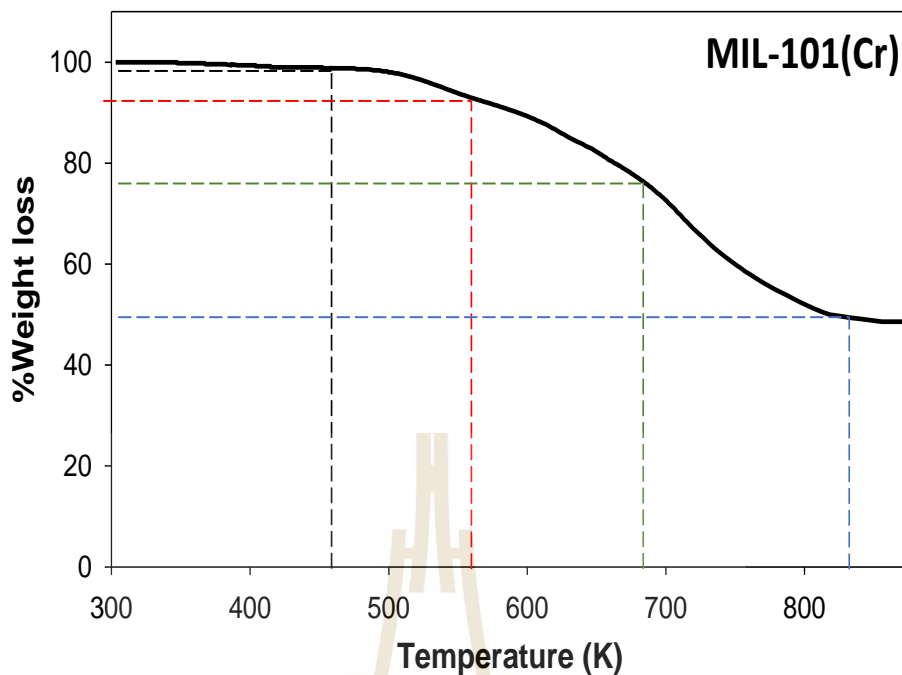
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-53(Fe)



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-100(Cr)



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-100(Fe)



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Thermogram profile) ของ MIL-101(Cr)

4.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ

การวิเคราะห์ชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับจากข้อมูลความเข้มของแสงอินฟราเรดที่ทะลุผ่านตัวดูดซับกับเลขคลื่นผ่านเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) จากรูปที่ 4.14 พบว่า FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe) ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกันโดยพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 520 cm^{-1} อันบ่งบอกถึงพันธะระหว่างโลหะ (Fe^{3+}) และออกซิเจนจากลิแกนด์ของ $-\text{COOH}$ (Fe-O stretching) นอกจากนี้พบพีคที่เลขคลื่น 748 และ 1018 cm^{-1} อันบ่งบอกถึง C-H bonding vibration ของวงเบนซีน (Benzene ring) ขณะที่พีคที่เลขคลื่น 1378 และ 1522 cm^{-1} บ่งชี้ถึง symmetric (C-O) และ asymmetric (C-O) vibrations ตามลำดับ อันเป็นการยืนยันว่าภายในโครงสร้างมี dicarboxylate linker นอกจากนี้พบพีคที่เลขคลื่น 3604 cm^{-1} อันบ่งบอกถึง stretching vibrations ของ O-H ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน (Chaturvedi, Kaur et al. 2019)

จากรูปที่ 4.15 พบว่า FT-IR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr) ปรากฏพีคที่เลขคลื่นเหมือนกันโดยพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 520 และ 610 cm^{-1} อันสัมพันธ์กับพันธะระหว่างโลหะโครเมียมและออกซิเจน (Cr-O) ขณะที่พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 710 760 และ 947 cm^{-1} สัมพันธ์กับพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H) ของกรดไตรเมสิก (Lestari, Meilani et al. 2021) และพบ symmetric และ asymmetric vibrations ของคาร์บอกซิเลต (carboxylate

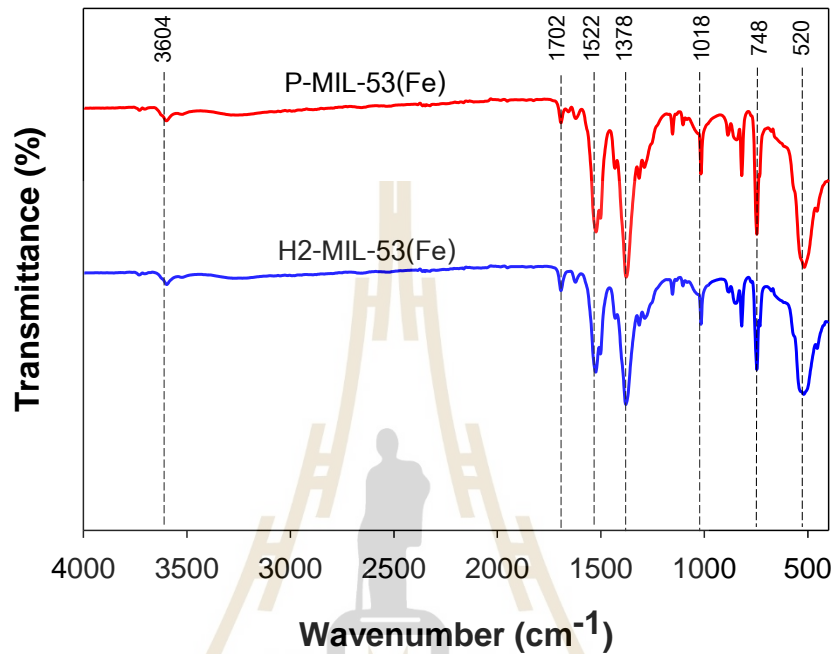
anions) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1380 และ 1627 cm^{-1} ตามลำดับ และพบ C=C vibrations ของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1447 และ 1560 cm^{-1} นอกจากนี้พบ stretching vibrations ของ O-H ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3614 cm^{-1} (Rostamnia and Mohsenzad 2018)

สำหรับ FT-IR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe) (รูปที่ 4.16) พบพันธะโลหะเหล็กและออกซิเจน (Fe-O) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 467 cm^{-1} และพันธะ C-H ของกรดไตรเมสิกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 714 767 และ 940 cm^{-1} (Lestari, Meilani et al. 2021) นอกจากนี้พบ symmetric และ asymmetric vibrations ของคาร์บอกซิเลต (carboxylate anions) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1380 และ 1620 cm^{-1} ตามลำดับ และพบ C=C vibrations ของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1446 และ 1573 cm^{-1} นอกจากนี้พบ stretching vibrations ของ O-H ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3620 cm^{-1} (Rostamnia and Mohsenzad 2018)

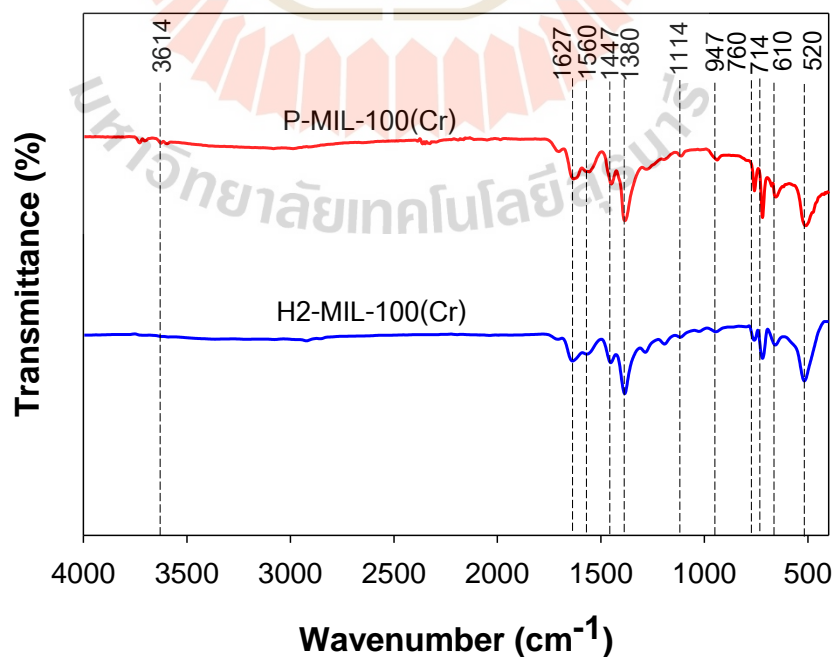
และสำหรับตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr) (รูปที่ 4.17) ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกันโดยพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 520 cm^{-1} อันบ่งบอกถึงพันธะระหว่างโลหะโครเมียมและออกซิเจน (Cr-O) นอกจากนี้พบพีคที่เลขคลื่น 748 และ 1018 cm^{-1} อันบ่งบอกถึง C-H bonding vibration ของวงเบนซีน ขณะที่พีคที่เลขคลื่น 1396 และ 1540 cm^{-1} บ่งชี้ถึง symmetric (C-O) และ asymmetric (C-O) vibrations ตามลำดับ อันเป็นการยืนยันว่าภายในโครงสร้างมี dicarboxylate linker นอกจากนี้พบพีคที่เลขคลื่น 3411 cm^{-1} อันบ่งบอกถึง stretching vibrations ของ O-H ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน (Hu, Feng et al. 2023, Jia, Li et al. 2023)

สังเกตได้ว่า FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) และ MIL-101(Cr) มีลักษณะคล้ายคลึงกัน เนื่องด้วยในกระบวนการสังเคราะห์ MIL-53 และ MIL-101 ใช้สารอินทรีย์กรดเทเรพทาริกเช่นเดียวกัน และใช้สภาวะอุณหภูมิเดียวกันแตกต่างกันที่ระยะเวลาในการสังเคราะห์อันส่งผลให้ในกระบวนการทำปฏิกิริยาในการเกิดโครงผลึกรูปตาข่ายด้วยสารอินทรีย์เกิด organic linker ชนิดเดียวกัน นอกจากนี้ FT-IR สเปกตรัมของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) มีลักษณะคล้ายคลึงกันเช่นกัน เนื่องด้วยในกระบวนการสังเคราะห์ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) เกิดจากการใช้สารอินทรีย์กรดไตรเมสิกเช่นเดียวกันอันส่งผลให้เกิด organic linker ชนิดเดียวกัน แสดงดังตารางที่ 4.2 นอกจากนี้พบว่าพีคของสเปกตรัมที่เลขคลื่นประมาณ 3400 cm^{-1} (-OH group) ของ H2-MIL-100(Cr) H2-MIL-101(Cr) ในช่วงนี้หายไปอันสันนิษฐานว่าเทคนิคการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนสามารถลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบได้ อย่างไรก็ตามสเปกตรัมของ H2-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-100(Fe) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในช่วงเลขคลื่นประมาณ

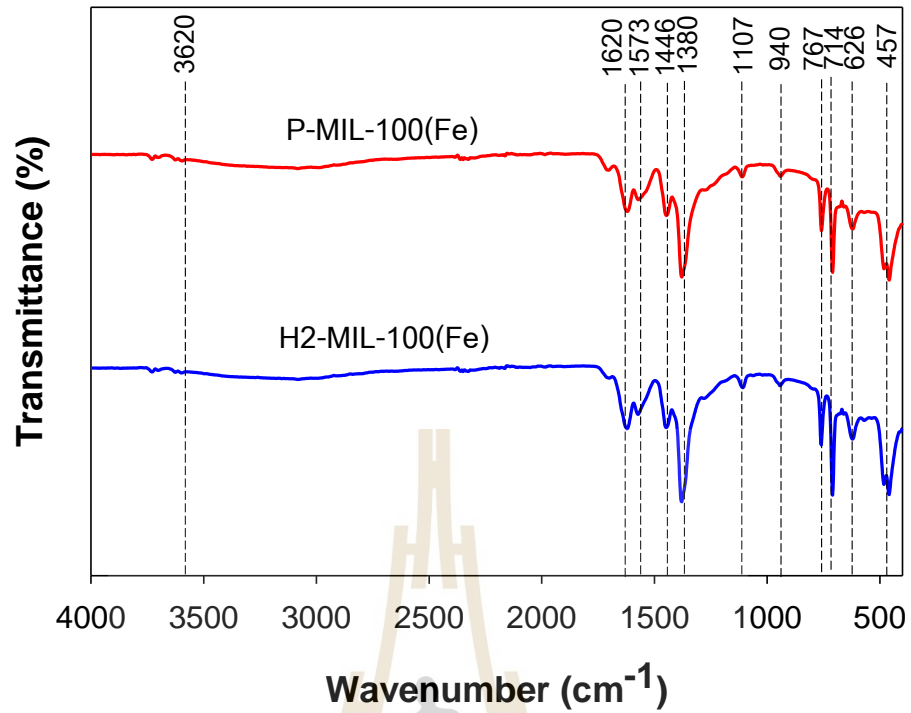
3600 cm^{-1} สันนิษฐานว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนไม่เพียงพอต่อการสลายหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบทั้งหมดส่งผลให้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิว ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการวิเคราะห์ลักษณะผลึก แสดงหัวข้อต่อไป



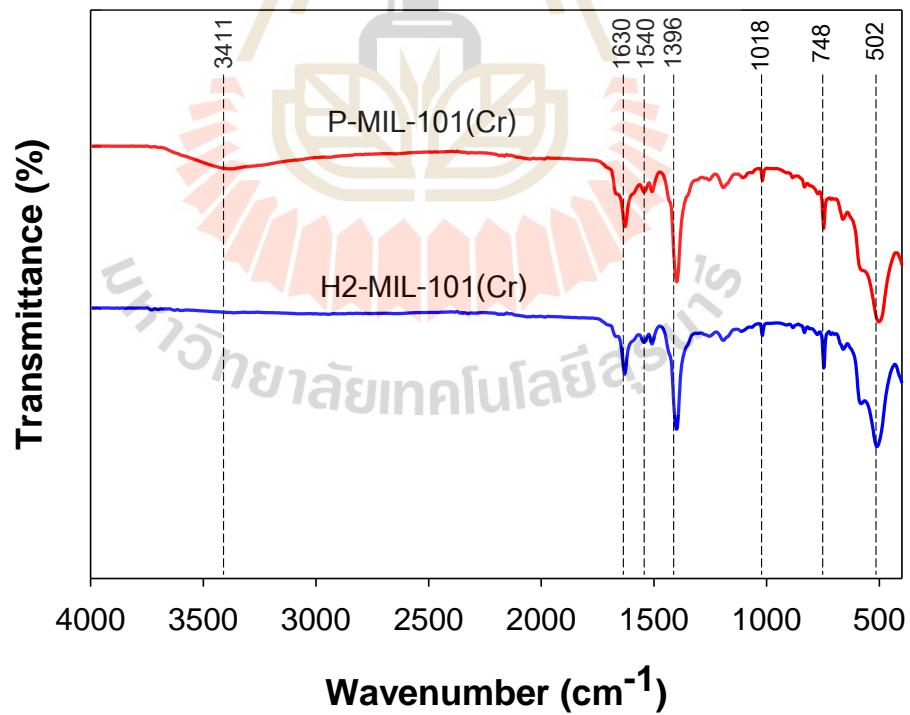
รูปที่ 4.14 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe)



รูปที่ 4.15 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Cr) และ H2-MIL-100(Cr)



รูปที่ 4.16 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-100(Fe) และ H2-MIL-100(Fe)



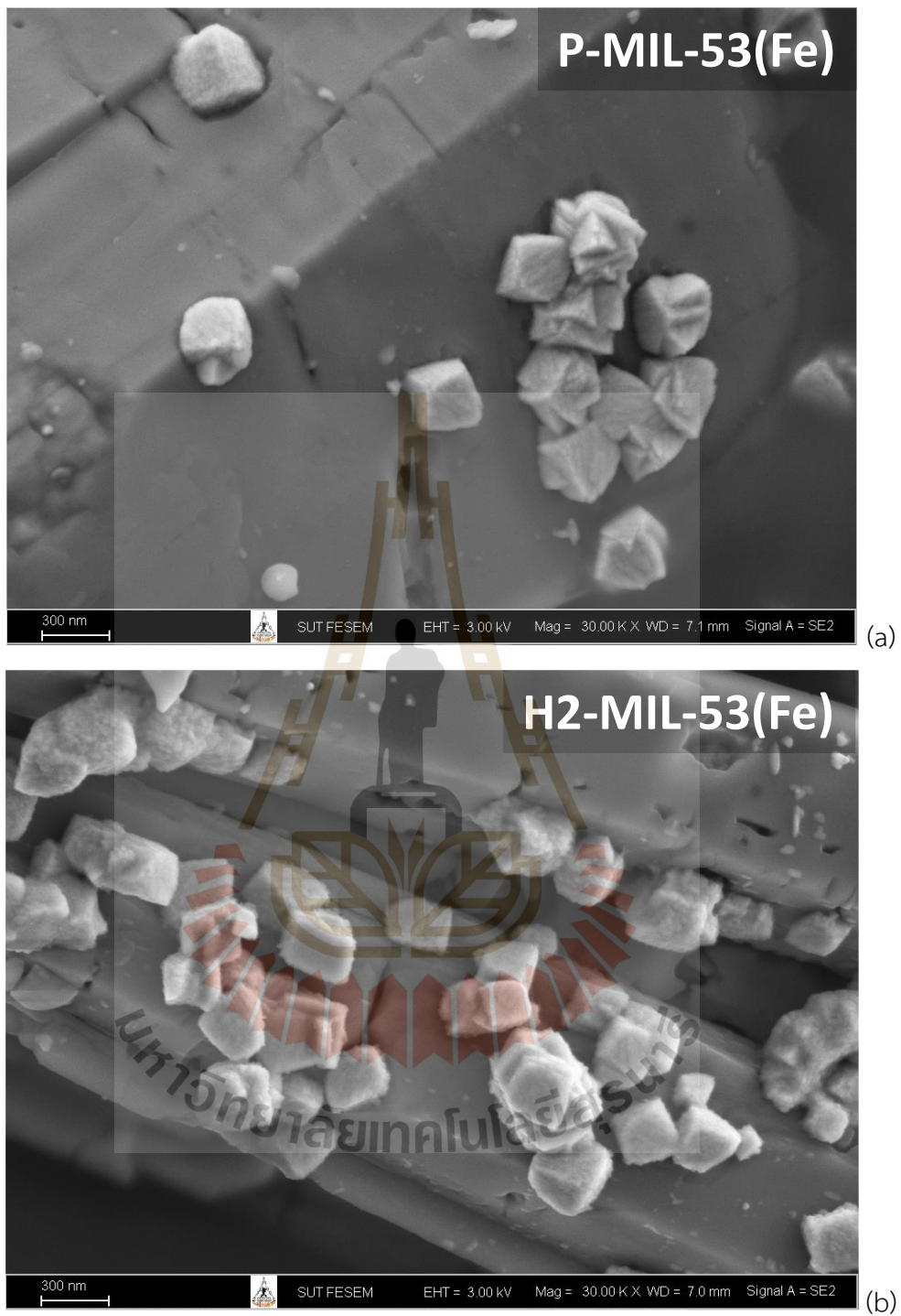
รูปที่ 4.17 FTIR สเปกตรัมของ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr)

ตารางที่ 4.2 ชนิดของหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดซับ MILs

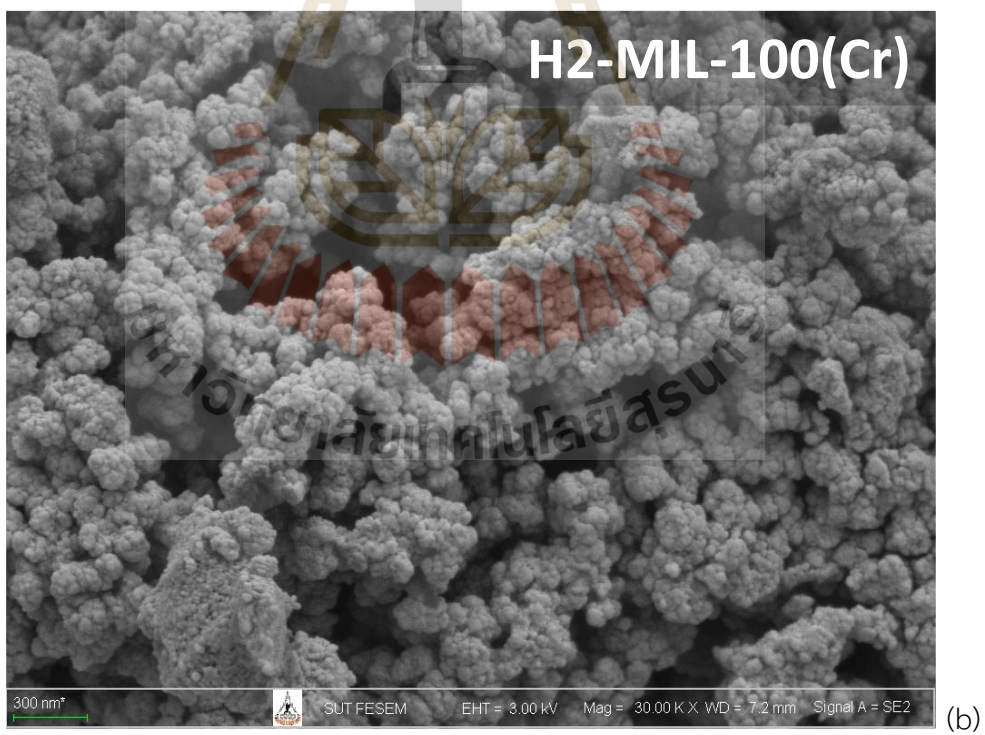
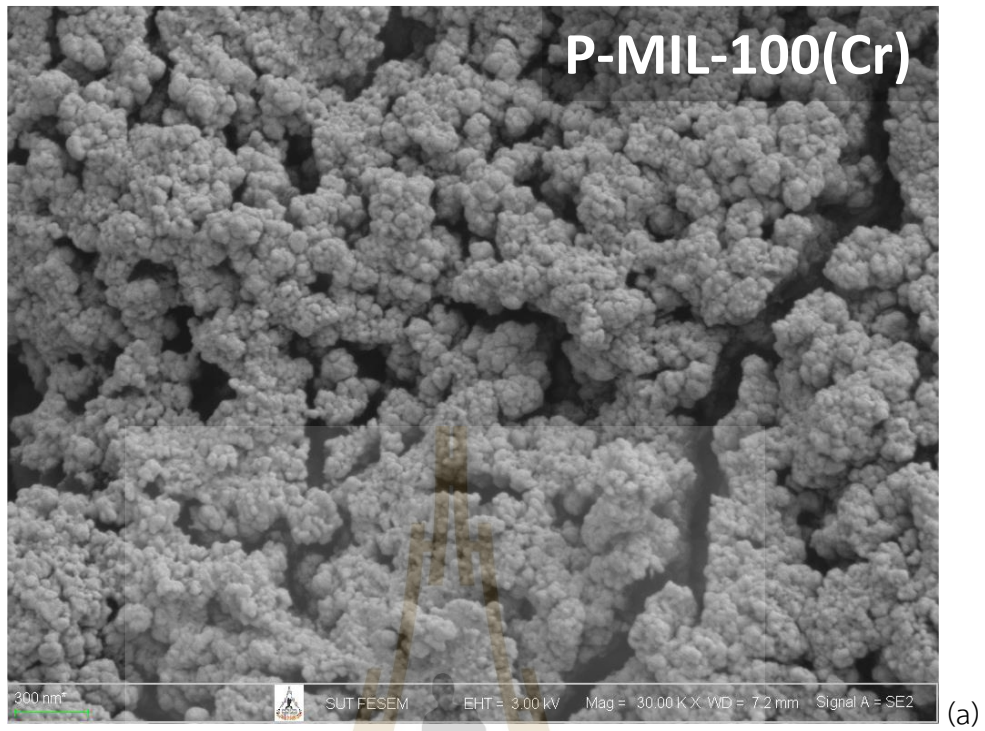
MILs	Wave number (cm ⁻¹)					
	Metal-O	C-H	(C-O) _{sym}	(C-O) _{asym}	C=C	-OH
P-MIL-53(Fe), H2- MIL-53(Fe)	520	748, 1018	1378	1522	-	3604
P-MIL-101(Cr), H2-MIL-101(Cr)	520	748, 1018	1396	1540	-	3411
P-MIL-100(Cr), H2-MIL-100(Cr)	520, 610	710, 760, 947	1380	1627	1447, 1560	3614
P-MIL-100(Fe), H2-MIL-100(Fe)	480, 627	714, 767, 940	1380	1620	1446, 1573	3620

4.4 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวดูดซับ

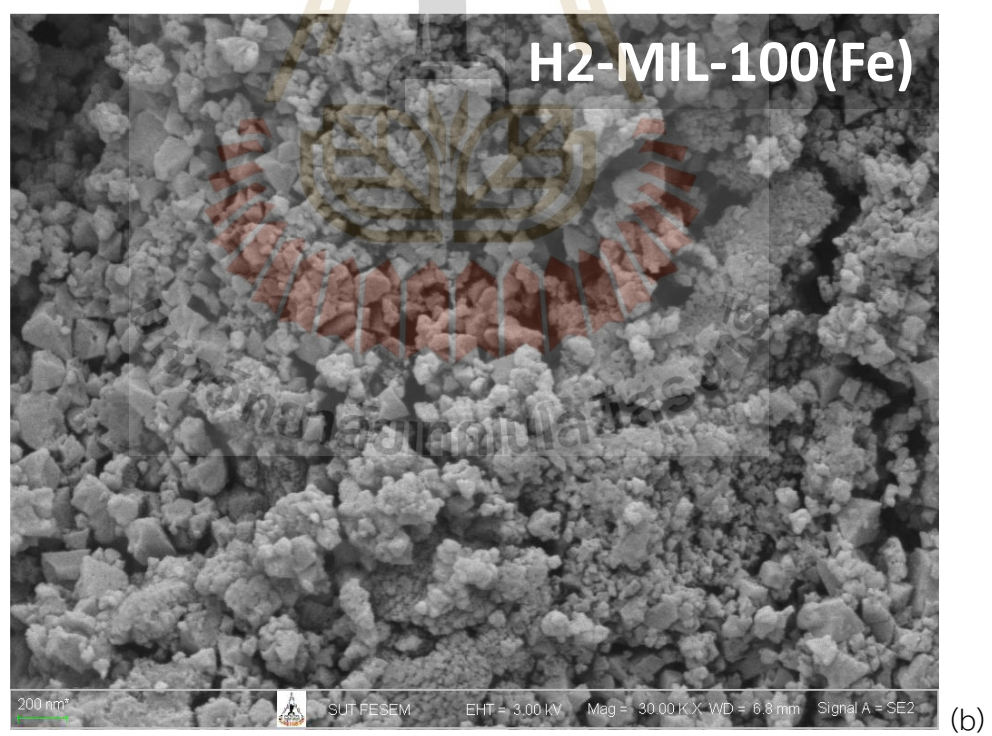
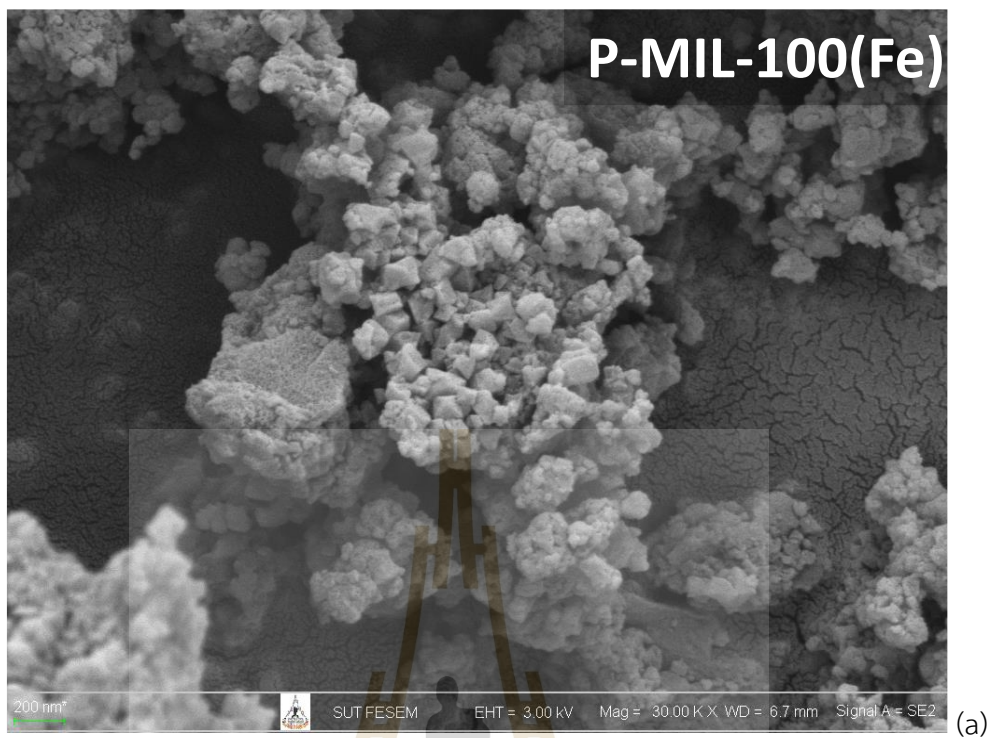
เพียงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เพียงพอต่อการอธิบายการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาลักษณะผลึกของตัวดูดซับโดยอาศัยภาพถ่ายของผลึกจากเทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) กำลังขยาย 30000 เท่า ผลที่ได้พบว่าพบว่ามีผลึกของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีลักษณะทรงหลายหน้า (Polyhedral) รูปทรงผลึกคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Liu, Huo et al. 2015, Huang, Yang et al. 2017, Huang, Hu et al. 2018) และ MIL-100(Cr) มีลักษณะผลึกคล้ายกะหล่ำ (cauliflower) รูปทรงผลึกคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Wang, Ke et al. 2015) แสดงดังรูปที่ 4.18-4.21 อีกทั้งพบว่าลักษณะผลึกที่พบหลังการปรับปรุงพื้นผิวไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน



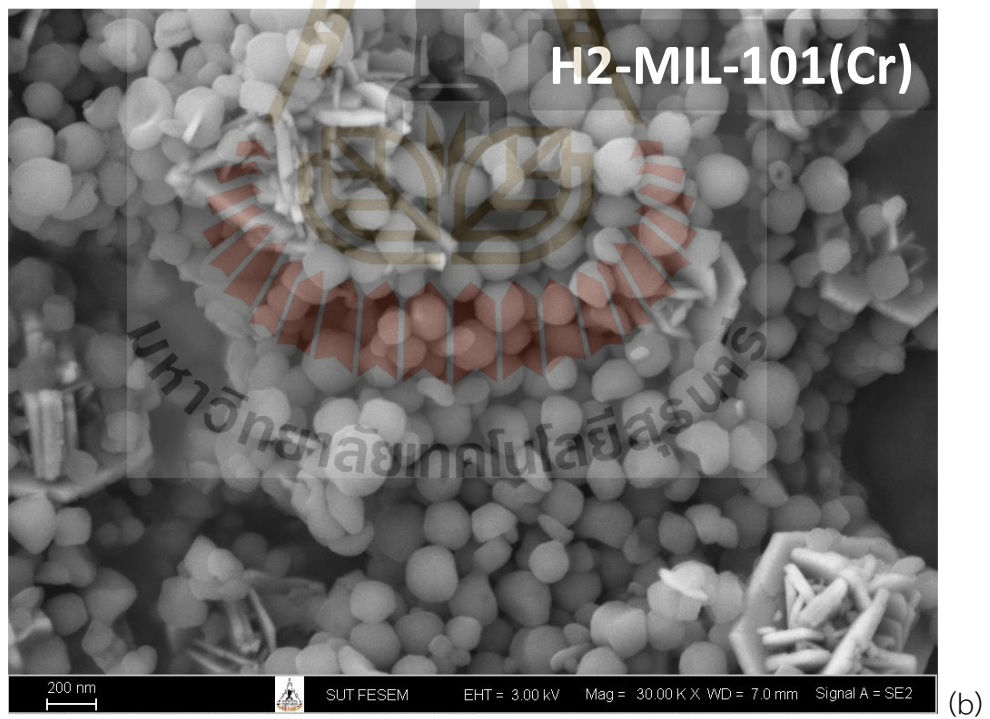
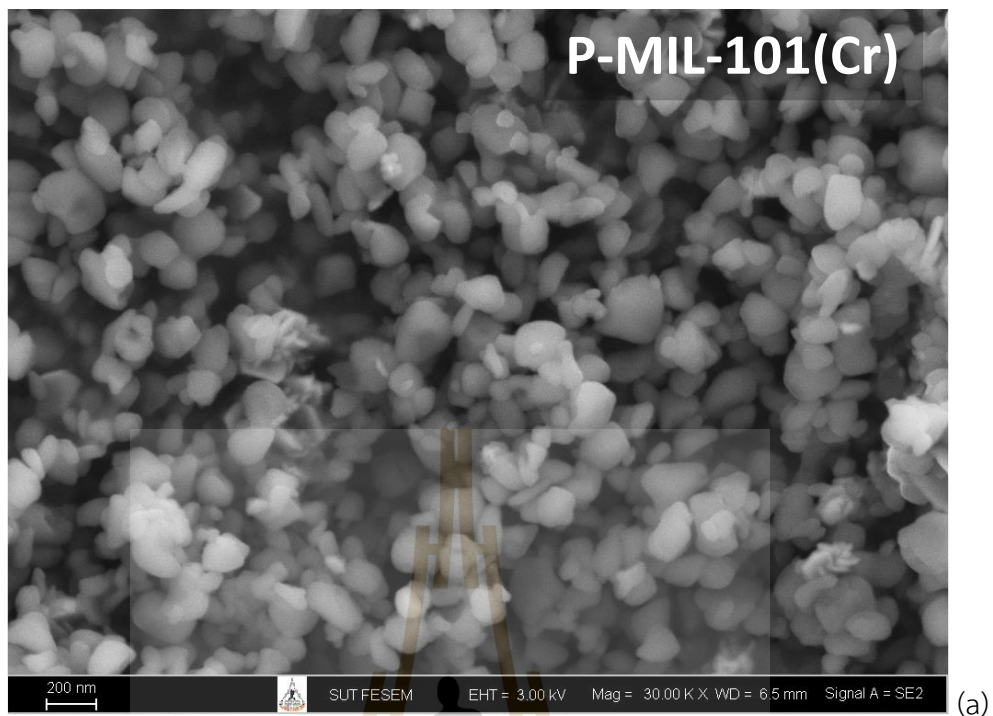
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-53(Fe) และ (b) H2-MIL-53(Fe)



รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-100(Cr) และ (b) H2-MIL-100(Cr)



รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-100(Fe) และ (b) H2-MIL-100(Fe)



รูปที่ 4.21 ภาพถ่ายแสดงลักษณะผลึกของ (a) P-MIL-101(Cr) และ (b) H2-MIL-101(Cr)

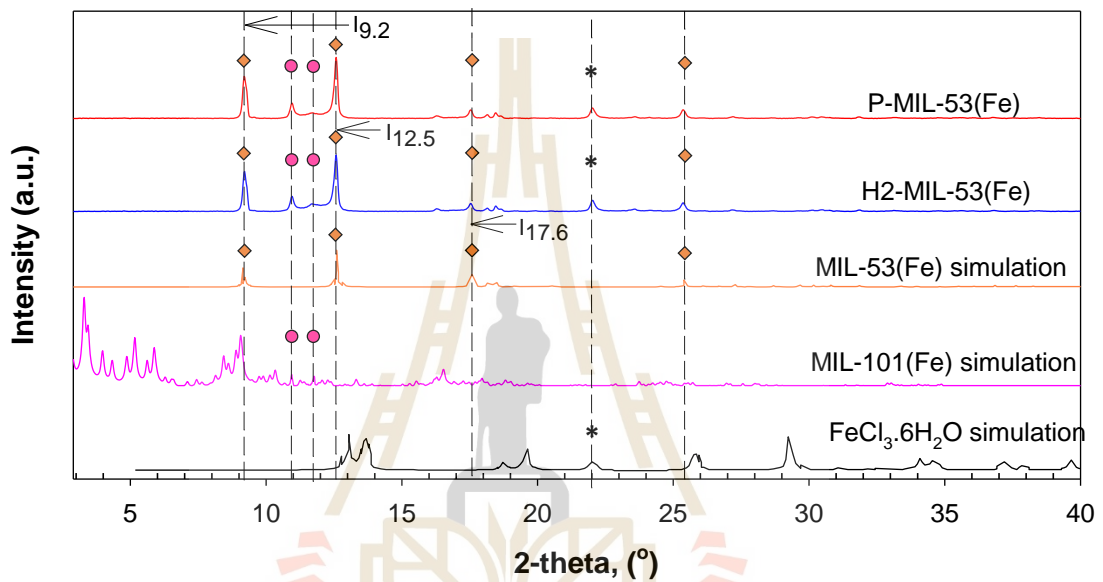
เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงหลังการปรับปรุงพื้นผิวของตัวดูดซับเพียงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ SEM ไม่เพียงพอต่อการบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ดังนั้นงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยอาศัยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD) ทำการเปรียบเทียบกราฟ XRD ของตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P-MILs) หลังการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MILs) และแบบจำลองเชิงโมเลกุลในงานวิจัยนี้ (MILs simulation) และสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวดูดซับนั้นๆ

จากรูปที่ 4.22a พบว่า XRD pattern ของตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 9.2^\circ$ 12.5° 17.6° และ 25.4° คล้ายคลึงกับ MIL-53(Fe) simulation (Vu, Le et al. 2015) โดยส่วนใหญ่ อันเป็นการยืนยันถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์ MIL-53(Fe) อีกทั้งเมื่อพิจารณาตัวดูดซับ MIL-53(Fe) ภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H2-MIL-53(Fe)) ยังคงปรากฏพีคเช่นเดียวกับ P-MIL-53(Fe) โดยปราศจากการปรากฏพีคใหม่หรือสูญหายไปอันบ่งชี้ถึงโครงสร้างของ MIL-53(Fe) มีความเสถียรต่อกระบวนการปรับปรุงพื้นผิว อย่างไรก็ตามตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) และ H2-MIL-53(Fe) สามารถสังเกตพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 10.9^\circ$ 11.7° และ 22.0° ซึ่งคาดว่าเป็นสารตั้งต้น $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ยังคงหลงเหลือภายในโครงสร้าง แม้ว่าตัวดูดซับจะผ่านการให้ความร้อนในขั้นตอนการกำจัดสิ่งแปลกปลอมหรือขั้นตอนปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนก็ตาม สิ่งเหล่านี้เคยถูกพบและรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา (Louvain, Fakhry et al. 2013, Gandhi and Wu 2017) นอกจากนี้เกิดพีคซึ่งคล้ายพีคของ MIL-101 (Fe) simulation อันคาดว่าเกิดเนื่องจากสารตั้งต้นและวิธีในการสังเคราะห์ MIL-53 และ MIL-101 เหมือนกันแต่แตกต่างกันที่เวลาในการสังเคราะห์อันคาดว่า MIL-101(Fe) บางส่วนเปลี่ยนเป็น MIL-53(Fe) อ้างอิงจากงานวิจัยของ Xin Li ทำการสังเคราะห์ MIL-53(Cr) และ MIL-101(Cr) โดยใช้สารประกอบโครเมียมและสารอินทรีย์ชนิดเดียวกันภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 493 K พบว่าใช้เวลา 8 ชั่วโมงในการสังเคราะห์ MIL-101(Cr) และใช้เวลา 72 ชั่วโมงในการสังเคราะห์ MIL-53(Cr) (Li, Zhang et al. 2019) และสำหรับตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) และ H2-MIL-101(Cr) ปรากฏพีคที่พบหลักๆ ได้แก่ $2\theta = 3.3^\circ$ 3.9° 5.2° 8.4° และ 9.0° คล้ายคลึงกับ MIL-101(Cr) simulation (Li, Ma et al. 2020) อันเป็นการยืนยันถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์ อีกทั้งไม่พบการสูญหายหรือเพิ่มขึ้นของพีคอันบ่งบอกถึงความเสถียรต่อกระบวนการปรับปรุงพื้นผิว นอกจากนี้ XRD pattern ของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) นี้ยังพบสารตั้งต้น Cr_2O_3 หลงเหลืออยู่จากการทำการสังเคราะห์เนื่องจากมีปรากฏพีคของ Cr_2O_3 อยู่ที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.7^\circ$ และ 37.4° (Louvain, Fakhry et al. 2013, Gandhi and Wu 2017) แสดงดังรูปที่ 4.22b

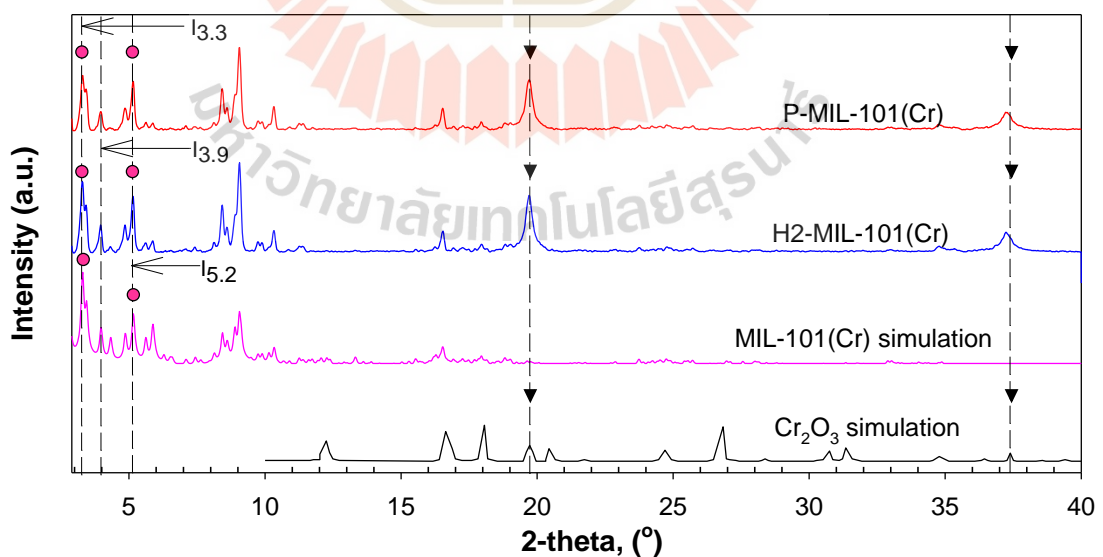
จากรูปที่ 4.3 ตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ทั้งสองตัวดูดซับมีลักษณะกราฟ XRD คล้ายคลึงกันเนื่องด้วยตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิด MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) เป็นตัวดูดซับที่มีสารตั้งต้นอินทรีย์เดียวกันแตกต่างกันเพียงสารประกอบโลหะส่งผลให้ตัวดูดซับทั้ง 2 ชนิดมีโครงสร้างคล้ายคลึงกันโดยปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกัน ได้แก่ $2\theta = 3.4^\circ$ 4.0° 4.8° 10.2° และ 11.0°

นอกจากนี้พีคที่ปรากฏมีตำแหน่งใกล้เคียงกับ MIL-100(Cr) simulation และ MIL-100(Fe) simulation (Huang, Yang et al. 2017, Chen, Zhou et al. 2019) อันเป็นการยืนยันถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามตัวดูดซับทั้งสองตัวนี้ยังพบการหลงเหลือของสารตัวต้นจากการสังเคราะห์ Cr_2O_3 หรือ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เนื่องด้วยพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 19.8^\circ$ และ 37.4° ในงานวิจัยนี้อาศัย Miller index จากพีคที่เด่นชัดของตัวดูดซับ P-MILs H2-MILs และ MILs simulation จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่ออธิบายลักษณะผลึก (รูปที่ 4.24) (Waeselmann 2012) ของตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนโดยข้อมูลพีคที่เด่นชัดของตัวดูดซับของดูดซับ MIL-53(Fe) พบพีคเด่นชัดที่ตำแหน่ง $2\theta = 9.2^\circ(200)$ $12.5^\circ(110)$ และ $17.6^\circ(11-1)$ (Ahadi, Askari et al. 2022) สำหรับตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) พบพีคที่เด่นชัดที่ตำแหน่งเดียวกันเนื่องด้วยในกระบวนการสังเคราะห์ใช้สารอินทรีย์ชนิดเดียวกัน (กรดไตรเมสิก) อันส่งผลให้โครงสร้างของผลึกเกิดชนิดเดียวกัน โดยพบที่ตำแหน่ง $2\theta = 3.4^\circ(222)$ $4.0^\circ(311)$ และ $4.8^\circ(400)$ (Guesh, Caiuby et al. 2017, Chaturvedi, Kaur et al. 2020) และตัวดูดซับ MIL-101(Cr) พบพีคเด่นชัดที่ตำแหน่ง $2\theta = 3.3^\circ(011)$ $3.9^\circ(311)$ และ $5.2^\circ(531)$ (Sanaei-Rad, Saeidiroshan et al. 2021) ผลที่ได้พบว่าความสูงพีคที่เด่นชัดของตัวดูดซับ MILs มีการเพิ่มขึ้นและลดลงสันนิษฐานว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนมีผลต่อลักษณะผลึกอย่างไรก็ตามเพียงข้อมูล Miller index ไม่เพียงพอต่อการอธิบายการเปลี่ยนแปลงของผลึก ดังนั้นทำการคำนวณอัตราส่วนความสูงของพีค (I_x/I_y) ของตัวดูดซับ P-MILs H2-MILs และ MILs simulation จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยคำนวณจากความสูงของพีคที่สูงที่สุดหารด้วยพีคที่เด่นชัดของตัวอย่าง ยกตัวอย่างเช่น ในการคำนวณหาอัตราส่วนความสูงพีคของ MIL-53(Fe) ทำการวัดความสูงพีคที่เด่นชัดที่ $2\theta = 9.2^\circ$ 12.5° และ 17.6° โดยที่ 12.5° เป็นพีคที่สูงที่สุด หลังจากนั้นทำการหาอัตราส่วนความสูงพีคโดยนำความสูงของพีคที่ 12.5° หารด้วย 9.2° ($I_{12.5}/I_{9.2}$) และนำความสูงของพีคที่ 12.5° หารด้วย 17.6° ($I_{12.5}/I_{17.6}$) เป็นต้น ผลที่ได้พบว่าตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) H2-MIL-53(Fe) และ MIL-53(Fe) simulation มีอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{12.5}/I_{9.2}$ เท่ากับ 1.49 1.53 และ 1.89 ตามลำดับ (ตารางที่ 4.3) และอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{12.5}/I_{17.6}$ เท่ากับ 33.17 6.86 และ 3.02 ตามลำดับ สำหรับตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) H2- MIL-100(Cr) และ MIL-100(Cr) simulation พบอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{4.0}/I_{3.4}$ เท่ากับ 1.10 1.68 และ 1.81 ตามลำดับ และอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{4.0}/I_{4.8}$ เท่ากับ 2.67 2.70 และ 3.25 ตามลำดับ ตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) H2-MIL-100(Fe) และ MIL-100(Fe) simulation พบอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{4.0}/I_{3.4}$ เท่ากับ 6.50 2.00 และ 1.87 ตามลำดับ และอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{4.0}/I_{4.8}$ เท่ากับ 5.57 3.50 และ 3.16 ตามลำดับ และสำหรับตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) H2-MIL-101(Cr) และ MIL-101(Cr) simulation พบอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{3.3}/I_{3.9}$ เท่ากับ 2.90 2.81 และ 2.79 ตามลำดับ และอัตราส่วนความสูงพีคของ $I_{3.3}/I_{5.2}$ เท่ากับ 1.12 1.28 และ 1.81

ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.3 จากข้อมูลดังที่กล่าวมาพบว่าเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวตัวดูดซับ MILs พบอัตราส่วนความสูงของพีคมีค่าเข้าใกล้ MILs simulation เนื่องด้วยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนส่งผลให้เกิดการกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่เหลือในผลึกอีกทั้งคาดว่าเกิดการลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันบางหมู่ในตัวดูดซับจึงทำให้ผลึกที่ได้หลังการปรับปรุงพื้นผิวมีลักษณะใกล้เคียงกับแบบจำลองเชิงโมเลกุลมากขึ้น ดังนั้นการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนสามารถกำจัดสิ่งแปลกปลอมในรูพรุนและทำให้ลักษณะของตัวดูดซับใกล้เคียงกับ MILs simulation มากขึ้น



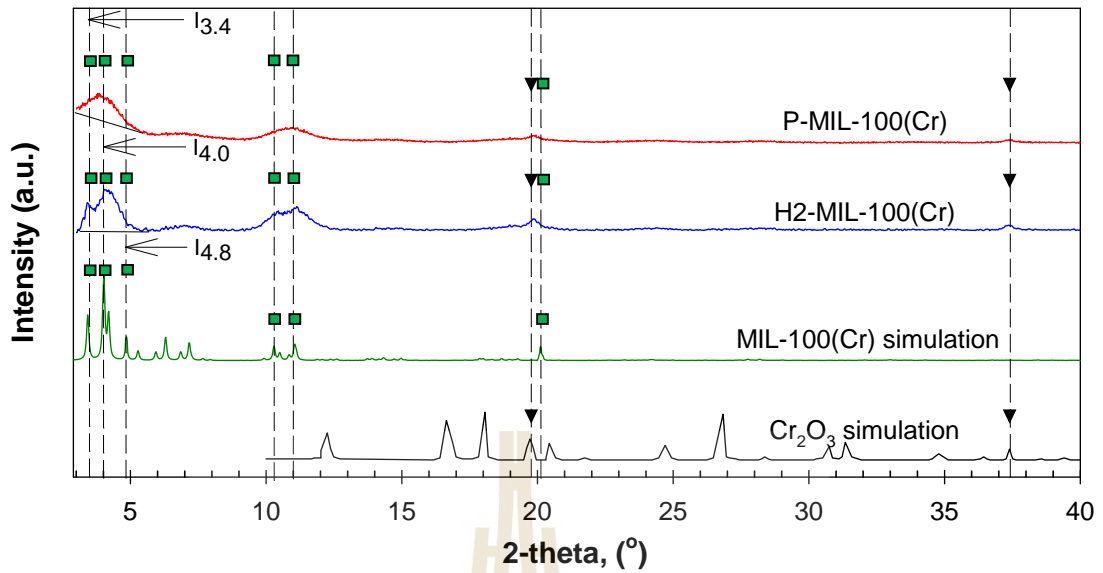
(a)



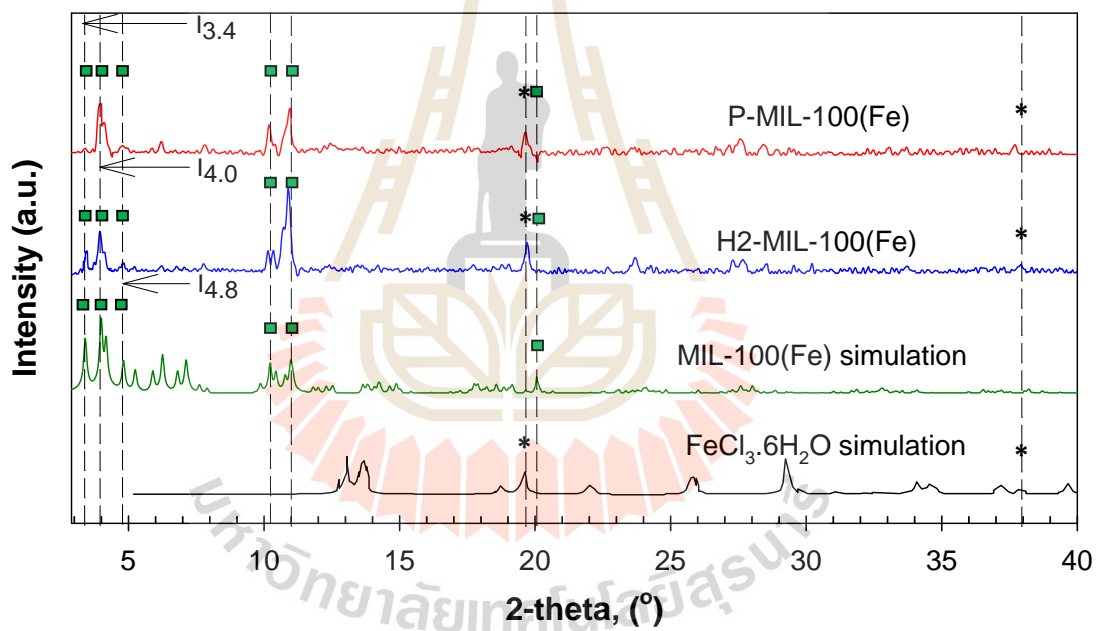
(b)

รูปที่ 4.22 กราฟ XRD ของ (a) MIL-53(Fe) (b) MIL-101(Cr) เปรียบเทียบกับแบบจำลองเชิงโมเลกุล

◆ หมายถึง MIL-53(Fe) ▼ หมายถึง Cr_2O_3 และ * หมายถึง $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



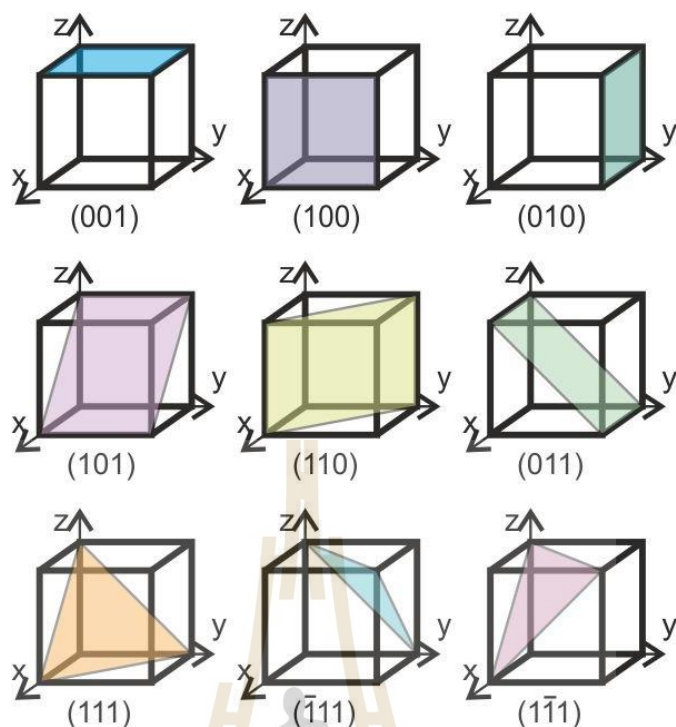
(a)



(b)

รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของ (a) MIL-100(Cr) (b) MIL-100(Fe) เปรียบเทียบกับแบบจำลองเชิง

โมเลกุล ■ หมายถึง MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ▼ หมายถึง Cr₂O₃ และ * หมายถึง FeCl₃·6H₂O



รูปที่ 4.24 Miller index ระบุนระนาบตั้งฉากกับเวกเตอร์ที่กำหนดสำหรับโครงสร้างลูกบาศก์
(Waesermann 2012)

ตารางที่ 4.3 อัตราความสูงของฟีด

ตัวอย่าง	$l_{4.0}/l_{3.4}$	$l_{4.0}/l_{4.8}$	$l_{12.5}/l_{9.2}$	$l_{12.5}/l_{17.6}$	$l_{3.3}/l_{3.9}$	$l_{3.3}/l_{5.2}$
P-MIL-53(Fe)	-	-	1.49	33.17	-	-
H2-MIL-53(Fe)	-	-	1.53	6.86	-	-
MIL-53(Fe) simulation	-	-	1.89	3.02	-	-
P-MIL-100(Cr)	1.10	2.67	-	-	-	-
H2-MIL-100(Cr)	1.68	2.70	-	-	-	-
MIL-100(Cr) simulation	1.81	3.25	-	-	-	-
P-MIL-100(Fe)	6.50	5.57	-	-	-	-
H2-MIL-100(Fe)	2.00	3.50	-	-	-	-
MIL-100(Fe) simulation	1.87	3.16	-	-	-	-
P-MIL-101(Cr)	-	-	-	-	2.90	1.12
H2-MIL-101(Cr)	-	-	-	-	2.81	1.28
MIL-100(Cr) simulation	-	-	-	-	2.79	1.81

* l_x/l_y หมายถึงความสูงของฟีดที่ตำแหน่ง x หารด้วยความสูงของฟีดที่ตำแหน่ง y

4.5 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับโดยอาศัยการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยใช้ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ทั้งก่อนและหลังปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (P-MILs และ H2-MILs) โดยอาศัยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020Plus ในการทดลอง ตัวดูดซับจะถูกบรรจุในท่อบรรจุตัวอย่าง (Sample tube) น้ำหนักประมาณ 0.12-0.16 g อีกทั้งก่อนทำการทดสอบดูดซับจำเป็นต้องทำการคายซับแก๊สเพื่อกำจัดความชื้น แก๊สต่างๆ อุณหภูมิ 363 K เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และกำจัดสารตกค้างอื่นๆในรูพรุนของตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 423 K เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทำการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทำการทดลองที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ความดัน 0-1 bar

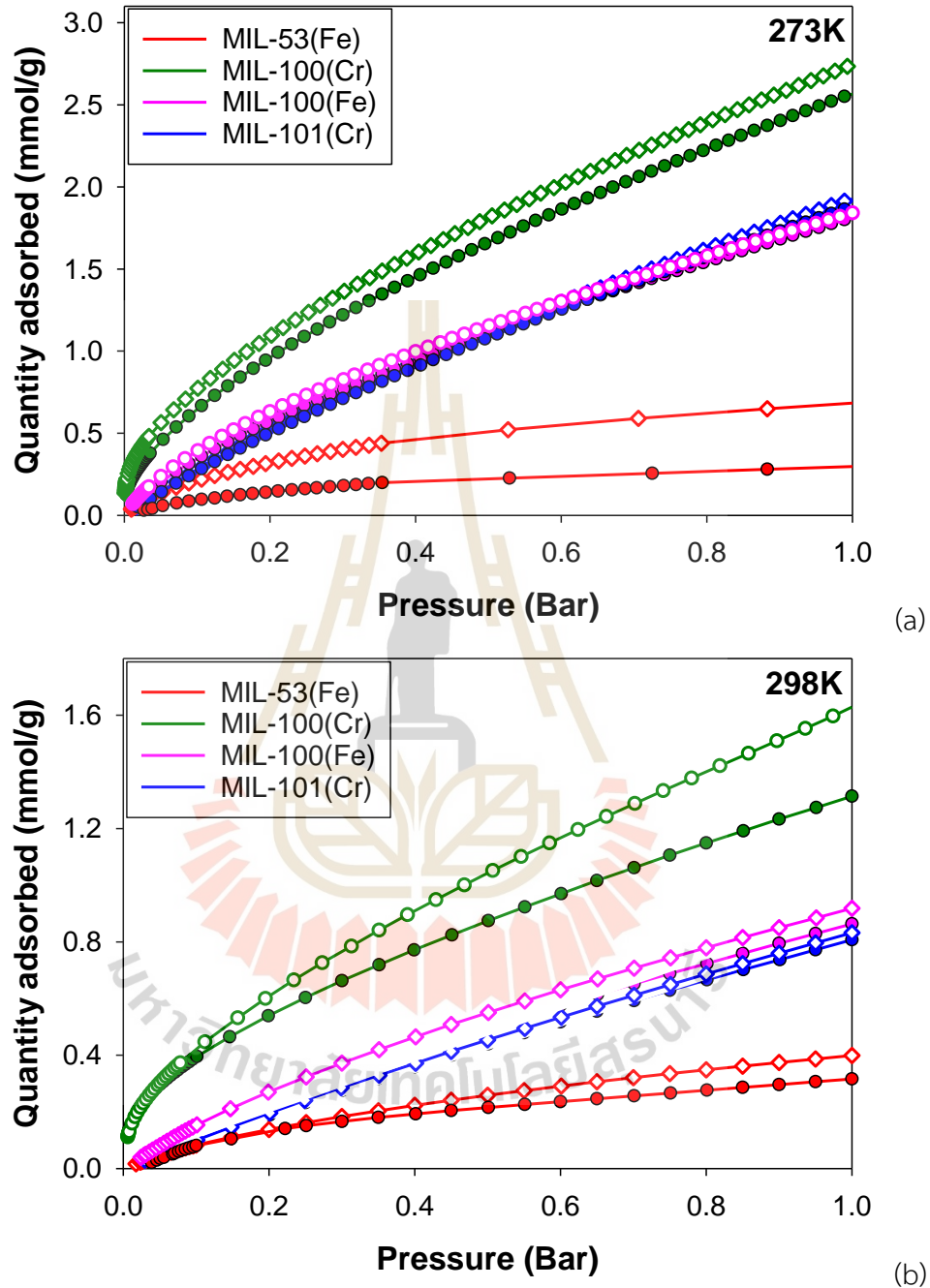
จากการศึกษาปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (รูปที่ 4.25) พบว่าปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K ตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ให้ค่า CO_2 uptake (2.55 mmol/g) > P-MIL-101(Cr) (1.97 mmol/g) > P-MIL-100(Fe) (1.84 mmol/g) > P-MIL-53(Fe) (0.29 mmol/g) และที่ อุณหภูมิ 298 K ตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ให้ค่า CO_2 uptake (1.31 mmol/g) > P-MIL-100(Fe) (0.87 mmol/g) > P-MIL-101(Cr) (0.8 mmol/g) > P-MIL-53(Fe) (0.32 mmol/g) อีกทั้งจากรูปที่ 4.26 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนพบว่าปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K ของ P-MIL-100(Cr) ให้ค่า CH_4 uptake (0.61 mmol/g) > P-MIL-100(Fe) (0.48 mmol/g) > P-MIL-101(Cr) (0.45 mmol/g) > P-MIL-53(Fe) (0.033 mmol/g) และที่ อุณหภูมิ 298 K ตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ให้ค่า CH_4 uptake (0.34 mmol/g) > P-MIL-100(Fe) (0.29 mmol/g) > P-MIL-101(Cr) (0.27 mmol/g) > P-MIL-53(Fe) (0.027 mmol/g) จากข้อมูลดังกล่าวพบว่าแนวโน้มการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์คล้ายคลึงกันทั้งที่อุณหภูมิ 273 และ 298K โดยตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ให้ปริมาณการดูดซับสูงที่สุด รองลงมาคือ P-MIL-100(Fe) และ P-MIL-101(Cr) มีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกัน ซึ่งเห็นได้ถึงแม้ตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) มีพื้นที่ผิวสูงสุด ($S_{\text{BET}} = 1728 \text{ m}^2/\text{g}$) แต่มีปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนน้อยกว่าตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) ($S_{\text{BET}} = 1240 \text{ m}^2/\text{g}$) สันนิษฐานว่าเนื่องด้วยการกระจายตัวขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ P-MIL-101(Cr) มีการกระจายส่วนมากในช่วง 1.0-2.5 nm แต่ P-MIL-100(Cr) มีการกระจายตัวส่วนมากในช่วง 0.5-4.0 nm แสดงดังรูปที่ 4.6 อันคาดว่ารูพรุนในช่วง 0.5-1.0 nm เป็นขนาดรูพรุนที่เหมาะสมกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในช่วงความดันประมาณ 1 bar อีกทั้งมีงานวิจัยของ Zhengwei NIE ซึ่งให้เห็นถึงรูพรุนในช่วง 0.8-1.5 nm มีผลอย่างมากต่อการจัดเรียงตัวและการดูดซับโมเลกุลแก๊สมีเทนจำนวน 2 ชั้น (0.8 nm) และ 3 ชั้น (1.14 nm) (Nie, Lin et al. 2016) เป็นการยืนยันได้ว่าการกระจายขนาดรูพรุนในช่วง 0.5-1.0 nm เป็นช่วงที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความดัน 1 bar อย่างไรก็ตาม P-MIL-100(Fe)

มีการกระจายตัวขนาดรูพรุนในช่วง 0.6-1.0 (รูปที่ 4.7) แม้ว่าจากผลของ pore size distribution (รูปที่ 4.7) ที่ช่วง 0.5-1.8 nm ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กของ P-MIL-100(Fe) ($0.154 \text{ cm}^3/\text{g}$) น้อยกว่า P-MIL-101(Cr) ($0.700 \text{ cm}^3/\text{g}$) ตัวดูดซับชนิด P-MIL-100(Fe) ให้ผลปริมาณการดูดซับแก๊ส CO_2 และ CH_4 ใกล้เคียงกับ P-MIL-101(Cr) สันนิษฐานว่าเนื่องด้วย MIL-101(Cr) มีอะตอมของโครเมียม (Cr charge 1.35-1.62) (De Lange, Gutierrez-Sevillano et al. 2013) ที่มีแรงดึงดูดสูงกว่าอะตอมของเหล็ก (Fe charge 1.12-1.17) (Kolokathis, Pantatosaki et al. 2015) ส่งผลให้ถึงแม้ P-MIL-100(Fe) มีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงที่เหมาะสมกว่า P-MIL-101(Cr) แต่แรงดึงดูดของอะตอมไม่แข็งแรงเท่า MIL-101(Cr) อันส่งผลให้ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของตัวดูดซับ P-MIL-100(Fe) และ P-MIL-101(Cr) ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้พบว่าตัวดูดซับ P-MIL-53(Fe) ให้ปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด ($S_{\text{BET}} = 26.58 \text{ m}^2/\text{g}$) สันนิษฐานว่าเนื่องด้วย P-MIL-53(Fe) มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยและมีการกระจายตัวขนาดของรูพรุนส่วนมากในช่วงรูพรุนมากกว่า 2.5 nm แสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งคาดว่าขนาดรูพรุนส่วนมากสูงกว่าขนาดรูพรุนที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (0.5-1.0 nm) อันส่งผลให้ปริมาณการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนน้อยที่สุด

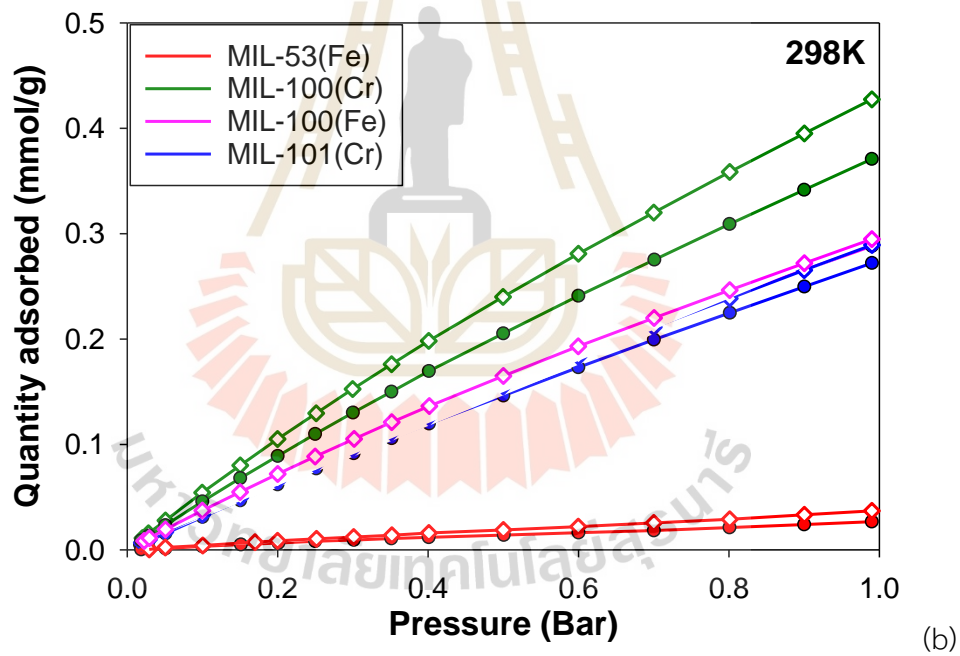
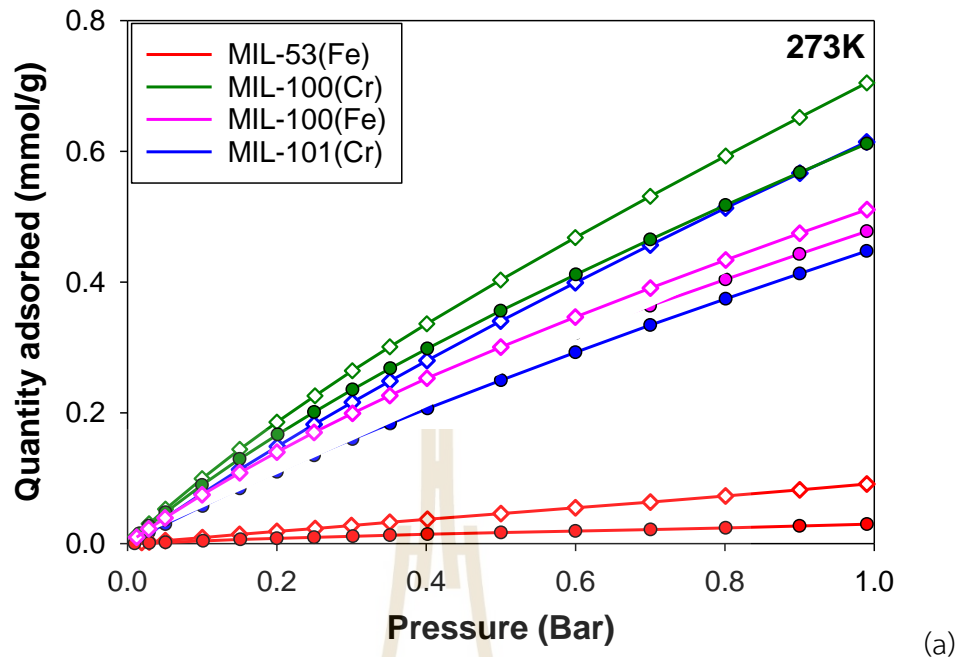
จากรูปที่ 4.25-4.26 ทำการเปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P-MILs) และตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิว (H2-MILs) ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จนถึงความดัน 1 bar พบว่าตัวดูดซับ H2-MILs มีปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสูงกว่าตัวดูดซับ P-MILs เนื่องด้วยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจนสามารถสลายสิ่งแปลกปลอมภายในรูพรุนของตัวดูดซับ (สารตั้งต้นที่หลงเหลือจากการสังเคราะห์) จากผล N_2 adsorption/desorption isotherm pore size distribution surface area และอัตราความสูงพีคจากผล XRD อันส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับโมเลกุลไม่มีขั้วได้ดีขึ้น อีกทั้งสังเกตได้ว่าภายหลังปรับปรุงตัวดูดซับ MILs ด้วยแก๊สไฮโดรเจนทำให้ MILs ทุกชนิดเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมากขึ้น ดังสังเกตได้จากที่อุณหภูมิ 273 K ตัวดูดซับชนิด H2-MIL-53(Fe) ให้ค่าปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงถึง 2.38 เท่า และ 2.82 เท่าของมีเทน ขณะที่ 298 K แทบไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง (1.25 เท่าของ CO_2 และ 1.48 เท่าของ CH_4 ตามลำดับ) สันนิษฐานว่าการเกิดรูพรุนในช่วง 2.5-3.2 nm หลังการปรับปรุงพื้นผิวของ P-MIL-53(Fe) อาจเหมาะสมต่อการดูดซับเพียงที่อุณหภูมิ 273 K จากงานวิจัยของ S. Samios พบว่าขนาดรูพรุนที่เหมาะสมต่อการดูดซับเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ดูดซับ (Samios, Papadopoulos et al. 2001) อย่างไรก็ตามตัวดูดซับ P-MIL-100(Cr) P-MIL-100(Fe) และ P-MIL-101(Cr) หลังการปรับปรุงพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการดูดซับ CO_2 (1.08-1.24 1.03-1.06 และ 1.02-1.04 เท่า ตามลำดับ) และ CH_4 (1.16-1.26 1.08-1.07 และ 1.38-1.07 เท่า

ตามลำดับ) เพียงเล็กน้อย เนื่องด้วยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนแทบไม่ส่งผลต่อการเพิ่มปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ตารางที่ 4.1) อันรูพรุนขนาดเล็กมีอิทธิพลอย่างมากต่อการดูดซับแก๊ส CO₂ และคาดว่าแก๊ส CH₄ (0.38 nm) ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใกล้เคียงกับแก๊ส CO₂ (0.33 nm) ให้พฤติกรรมคล้ายคลึงกัน (Sevilla and Fuertes 2011, Sevilla and Fuertes 2012) ถึงแม้ว่า H₂-MIL-53(Fe) มีส่วนช่วยเพิ่มปริมาณ CO₂ and CH₄ uptake แต่อย่างไรก็ตามยังคงให้ค่า CO₂ and CH₄ uptake น้อยกว่า P-MILs และ H₂-MILs ชนิดอื่น ที่อุณหภูมิทดสอบเดียวกัน (273 และ 298 K) เนื่องด้วยการกระจายขนาดรูพรุนของ P-MIL-53(Fe) และ H₂-MIL-53(Fe) อยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ แตกต่างกับ กว่า P-MILs และ H₂-MILs ชนิดอื่น ซึ่งมีการกระจายตัวในช่วงรูพรุนขนาดเล็กซึ่งมีอิทธิพลต่อการดูดซับสูง อีกทั้ง P-MIL-53(Fe) และ H₂-MIL-53(Fe) มีพื้นที่ผิวเพียง 26.58 และ 28.26 m²/g ตามลำดับ แต่ P-MILs และ H₂-MILs ชนิดอื่น มีพื้นที่ผิว 542-1852 m²/g อันพื้นที่ผิวมีอิทธิพลต่อการกักเก็บแก๊ส (Dilokekunakul, Teerachawanwong et al. 2020) จากข้อมูล CO₂ และ CH₄ uptake นำไปสู่ข้อมูลที่บ่งชี้ให้เห็นว่า H₂-MIL-100(Cr) ให้ค่า CO₂ และ CH₄ uptake สูงกว่า MILs ทั้งหมดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยให้ค่า CO₂ uptake 1.62 mmol/g (7.13 Wt%) และ CH₄ uptake 0.43 mmol/g (0.69 Wt%) นอกจากนี้ยังชี้ให้เห็นว่า แม้ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน H₂-MILs ทั้งหมดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ยังคงให้ค่าปริมาณ CO₂ uptake > CH₄ uptake ทั้งที่ 273 และ 298 K เช่นเดียวกับก่อนการปรับปรุง P-MILs (ตารางที่ 4.4) กล่าวคือการปรับปรุงพื้นผิว H₂-MILs มีส่วนช่วยปรับปรุงความสามารถในการดูดซับ CO₂ และ CH₄ แต่ยังคงสภาพการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจงกับแก๊ส CO₂ เนื่องด้วยโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์มีโมเมนต์สี่ขั้ว (Quadrupole moment = 4.3×10^{18} esm.cm) แต่โมเลกุลมีเทนไม่มีโมเมนต์สี่ขั้ว (Quadrupole moment = 0 esm.cm) (Zhou, Zhang et al. 2018) ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับตัวดูดซับสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแก๊สมีเทนกับตัวดูดซับโดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Renjith S. Pillai โดยระบุไว้ว่า “การเกิดอันตรปฏิกิริยาที่ค่อนข้างแรงโดยเฉพาะระหว่างตำแหน่งโคออร์ดิเนชันที่ว่างบน Chromium site (Coordinatively unsaturated Chromium(III) sites, CUS-Cr(III)) MIL-101(Cr) กับโมเลกุลแก๊ส N₂ ด้วยการฟอร์ม Quasilinear N-N...CUS-Cr(III) บริเวณตำแหน่ง cages ภายในโครงสร้าง MIL-101(Cr) เนื่องจากสมบัติทาง Quadrupole moment ของแก๊ส N₂ (Quadrupole moment = 1.52×10^{26} esu.cm²) ขณะที่โมเลกุลแก๊ส CH₄ ไม่มีสมบัติดังกล่าว (Quadrupole moment = 0 esu.cm²) โมเลกุลของแก๊ส CH₄ จึงถูกดูดซับในลักษณะกระจายบริเวณตรงกลางของ cages อันที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับด้วยแรงที่ค่อนข้างอ่อนกับผนังรูพรุน” (Li, Kuppler et al. 2009) ดังนั้นกรณีของ CO₂ ซึ่งมี Quadrupole moment เช่นเดียวกับ N₂ จึงคาดว่าให้พฤติกรรมคล้ายคลึงกัน อันมีผลต่อปริมาณการดูดซับแก๊ส

CO₂ > CH₄ บนตัวดูดซับ MILs ทั้งหมดที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ทั้งที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K (ตารางที่ 4.4)



รูปที่ 4.25 กราฟปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298K โดยสัญลักษณ์ไม่เต็มสีบ่งบอกตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H₂-MILs) และสัญลักษณ์เต็มสีบ่งบอกตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (P-MILs)



รูปที่ 4.26 กราฟปริมาณการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298K โดยสัญลักษณ์ไม่เต็มสี่บงบอกตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H₂-MILs) และสัญลักษณ์เต็มสี่บงบอกตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (P-MILs)

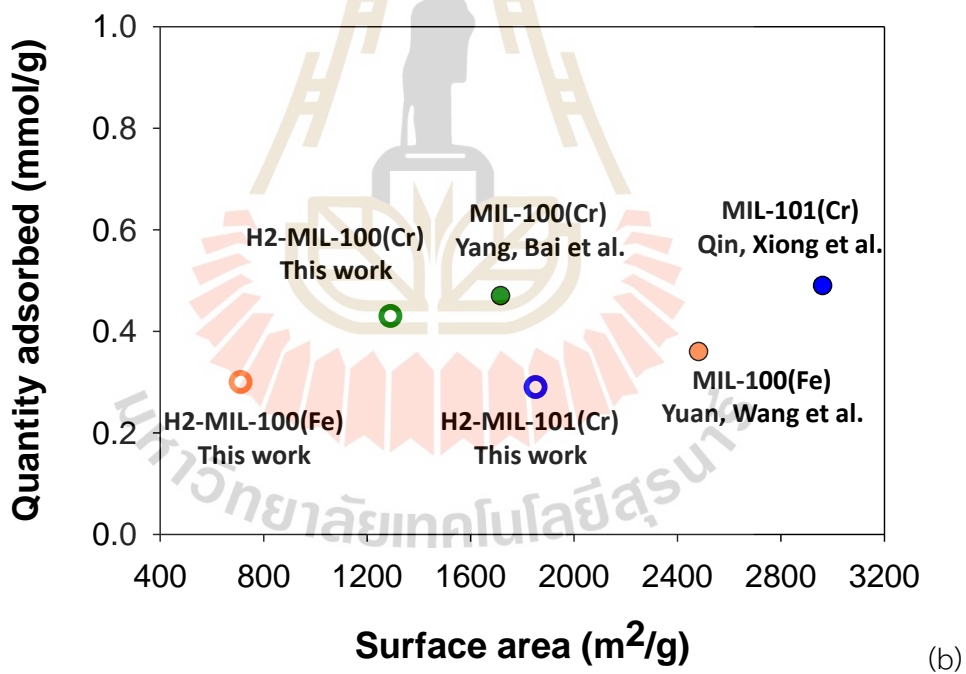
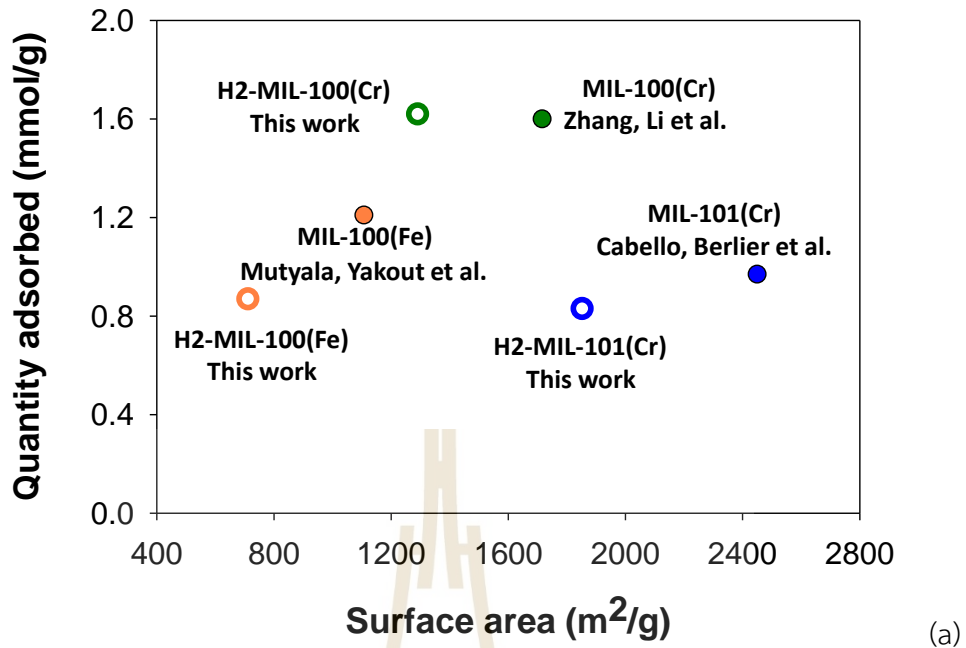
ตารางที่ 4.4 ข้อมูลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความดัน 1bar

ตัวอย่าง	ปริมาณการดูดซับ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (mmol/g)		ปริมาณการดูดซับ แก๊สมีเทน (mmol/g)	
	273K	298K	273K	298K
P-MIL-53(Fe)	0.29	0.32	0.03	0.03
H2-MIL-53(Fe)	0.69 (2.38x) ^a	0.4 (1.25x) ^a	0.093 (2.82x) ^b	0.04 (1.48x) ^b
P-MIL-100(Cr)	2.55	1.31	0.61	0.34
H2-MIL-100(Cr)	2.76 (1.08x) ^a	1.62 (1.24x) ^a	0.71 (1.16x) ^b	0.43 (1.26x) ^b
P-MIL-100(Fe)	1.84	0.87	0.48	0.29
H2-MIL-100(Fe)	1.9 (1.03x) ^a	0.92 (1.06x) ^a	0.52 (1.08x) ^b	0.31 (1.07x) ^b
P-MIL-101(Cr)	1.97	0.80	0.45	0.27
H2-MIL-101(Cr)	2.01 (1.02x) ^a	0.83 (1.04x) ^a	0.62 (1.38x) ^b	0.29 (1.07x) ^b

^aปริมาณการดูดซับCO₂ ของP-MILs/H2-MILs

^bปริมาณการดูดซับCH₄ ของP-MILs/H2-MILs

ทำการเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของตัวดูดซับที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวในงานวิจัยนี้ (H2-MILs) และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่อุณหภูมิ 298 K และความดัน 1 bar แสดงดังรูปที่ 4.27 (Cabello, Berlier et al. 2015, Mutyala, Yakout et al. 2019, Yang, Bai et al. 2019, Yuan, Wang et al. 2019, Zhang, Li et al. 2019, Qin, Xiong et al. 2022) ผลที่ได้พบว่าปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (0.97-1.60 mmol CO₂/g) และมีเทน (0.36-0.49 mmol CH₄/g) ในงานวิจัยนี้มีปริมาณใกล้เคียงกับงานวิจัยอื่นแต่ตัวดูดซับ H2-MILs มีพื้นที่ผิวน้อยกว่างานวิจัยอื่นคาดว่าเนื่องด้วยในงานวิจัยอื่นทำการสังเคราะห์โดยการเติมกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) อันส่งผลให้ตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า ดังนั้นถึงแม้งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวดูดซับ MILs โดยปราศจากกรดไฮโดรฟลูออริกแต่การปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้



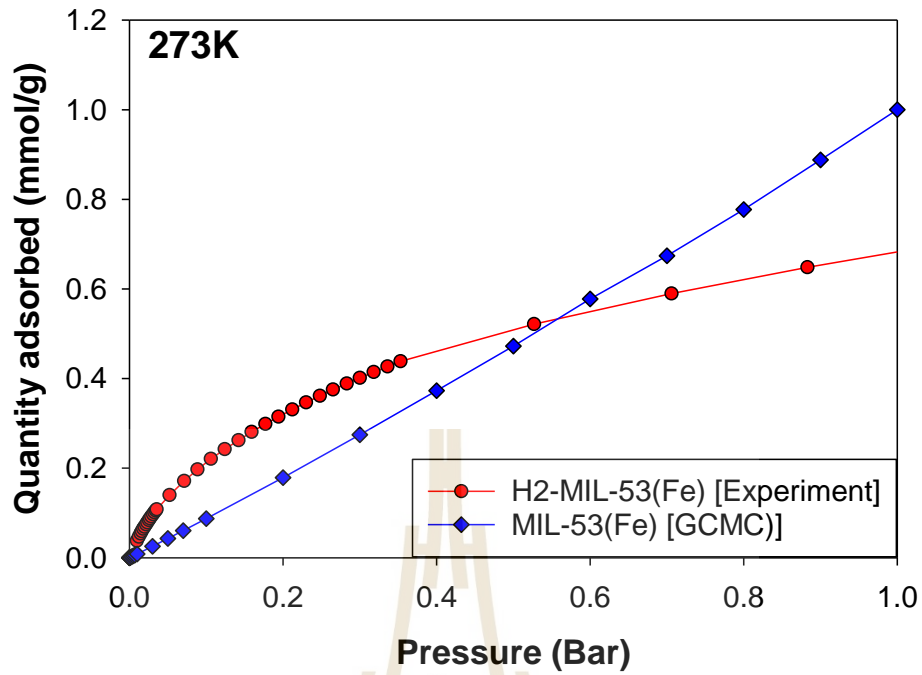
รูปที่ 4.27 กราฟเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับ (a) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนของ H2-MILs และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่อุณหภูมิ 298K และความดัน 1 bar

4.6 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับโดยอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุล

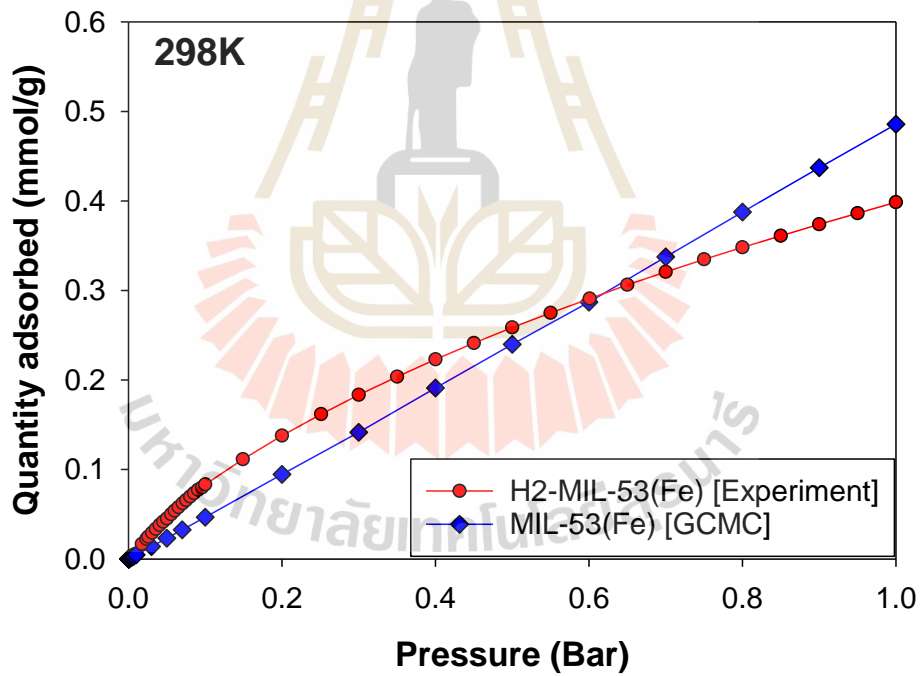
เพื่อเข้าใจกลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล งานวิจัยนี้อาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) โดยทำการรันโปรแกรมการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 273 และ 298K เพื่อเปรียบเทียบผลไอโซเทอมการดูดซับของแบบจำลองเชิงโมเลกุลและผลการทดลองของตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H₂-MILs) นอกจากนี้แบบจำลองเชิงโมเลกุลนี้สามารถบอกความร้อนจากการดูดซับระหว่างแก๊ส-ตัวดูดซับ (F-S) แก๊ส-แก๊ส (F-F) และความร้อนจากการดูดซับทั้งหมด ($F-S + F-F = \text{Total}$) (สมการที่ 2.7 และ 2.8) อีกทั้งยังสามารถบอกความร้อนจากการดูดซับของอะตอมแต่ละชนิดของตัวดูดซับกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้

4.6.1 ไอโซเทอมและความร้อนจากการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล

เพื่อยืนยันแบบจำลองเชิงโมเลกุลที่ใช้ในงานวิจัยนี้สามารถอธิบายพฤติกรรมดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ทำการเปรียบเทียบกราฟไอโซเทอมการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนระหว่างผลการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K แสดงดังรูปที่ 4.28-4.35 ผลที่ได้พบว่าลักษณะกราฟไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลมีลักษณะใกล้เคียงกันในช่วงการดูดซับต่ำ (< 1 bar) ยกเว้น MIL-53(Fe) มีกราฟไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีลักษณะกราฟค่อนข้างแตกต่างกับผลที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุลทั้งที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K สันนิษฐานว่าเนื่องด้วยแบบจำลองเชิงโมเลกุลในงานวิจัยนี้ออกแบบให้ MIL-53(Fe) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลังการดูดซับแต่โครงสร้างโมเลกุลของ MILs ในการทดลองการดูดซับจริงมีการเปลี่ยนแปลงหลังการดูดซับโดยเฉพาะ MIL-53(Fe) ที่มีความหนาแน่นของโครงสร้างน้อยกว่า MIL-100 และ MIL-101 (ดังรูปที่ 2.12) ส่งผลให้ลักษณะกราฟไอโซเทอมและปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างกัน (Llewellyn, Horcajada et al. 2009) อีกทั้งถึงแม้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทนจะเป็นโมเลกุลไม่มีขั้วแต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีโมเมนต์สี่ขั้ว (Quadrupole moment) ตรงข้ามกับแก๊สมีเทนที่ไม่มีโมเมนต์สี่ขั้ว (ดังตารางที่ 2.1) อันเป็นผลให้ความซับซ้อนในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าแก๊สมีเทนส่งผลให้ลักษณะกราฟไอโซเทอมของการดูดซับแก๊สมีเทนด้วยแบบจำลองเชิงโมเลกุลใกล้เคียงผลการทดลอง

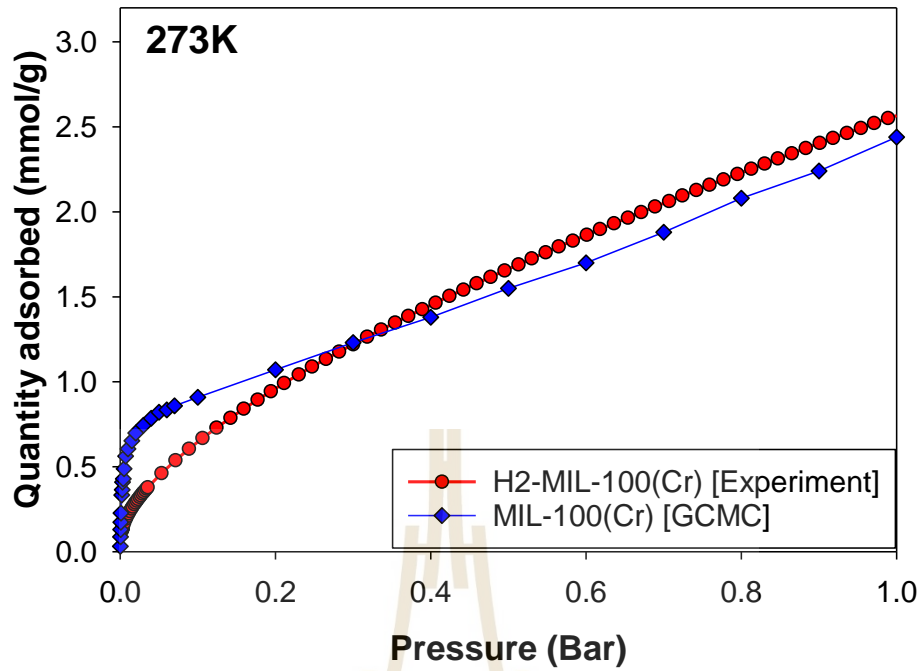


(a)

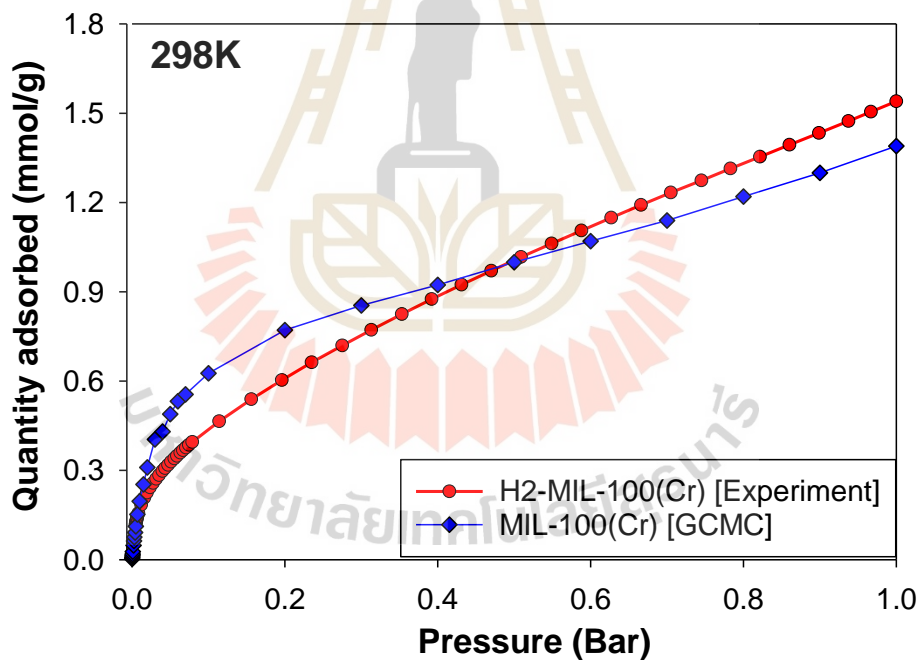


(b)

รูปที่ 4.28 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-53(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

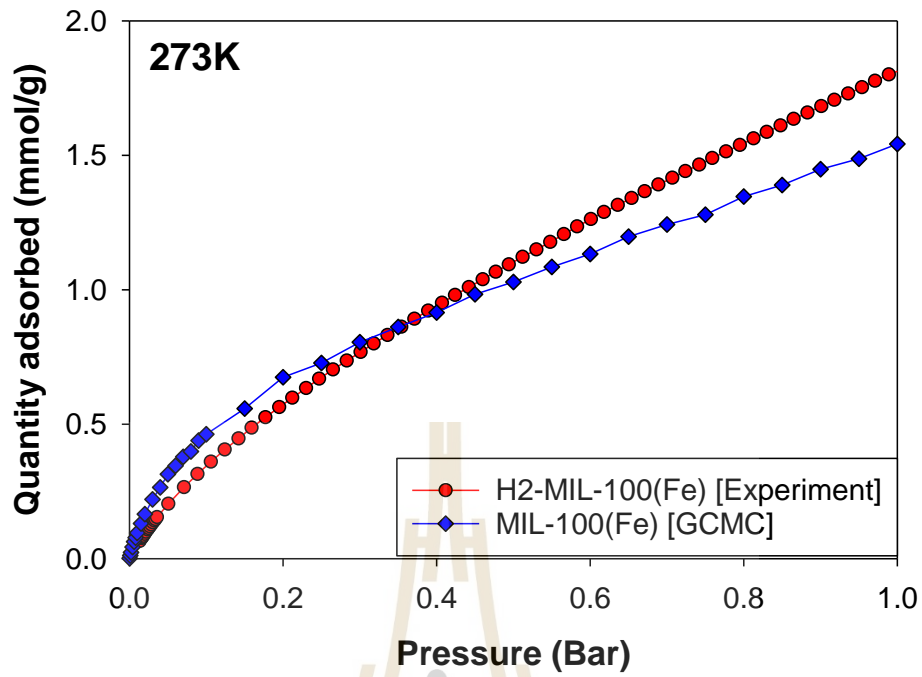


(a)

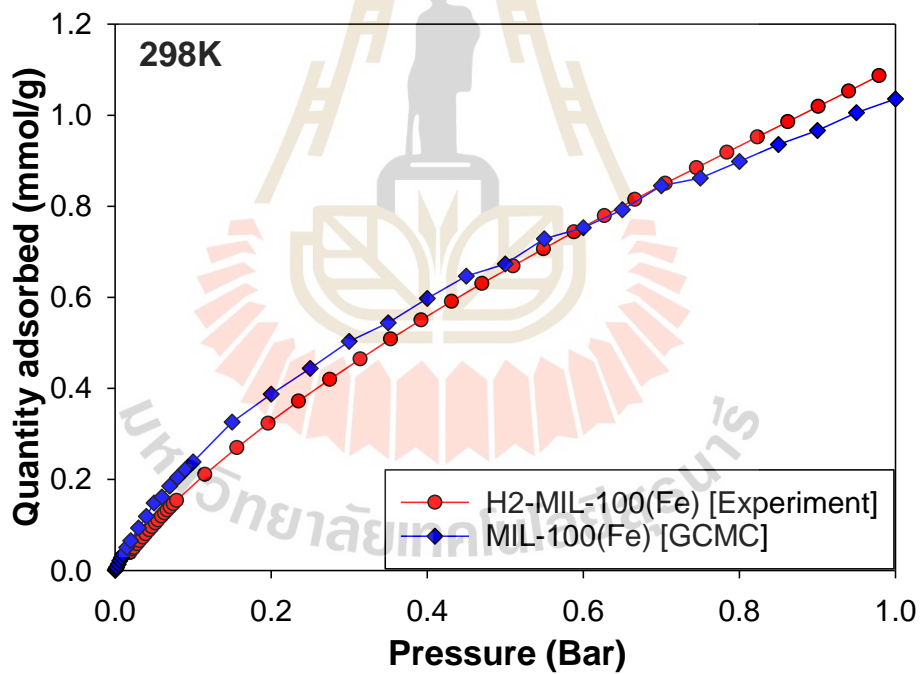


(b)

รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

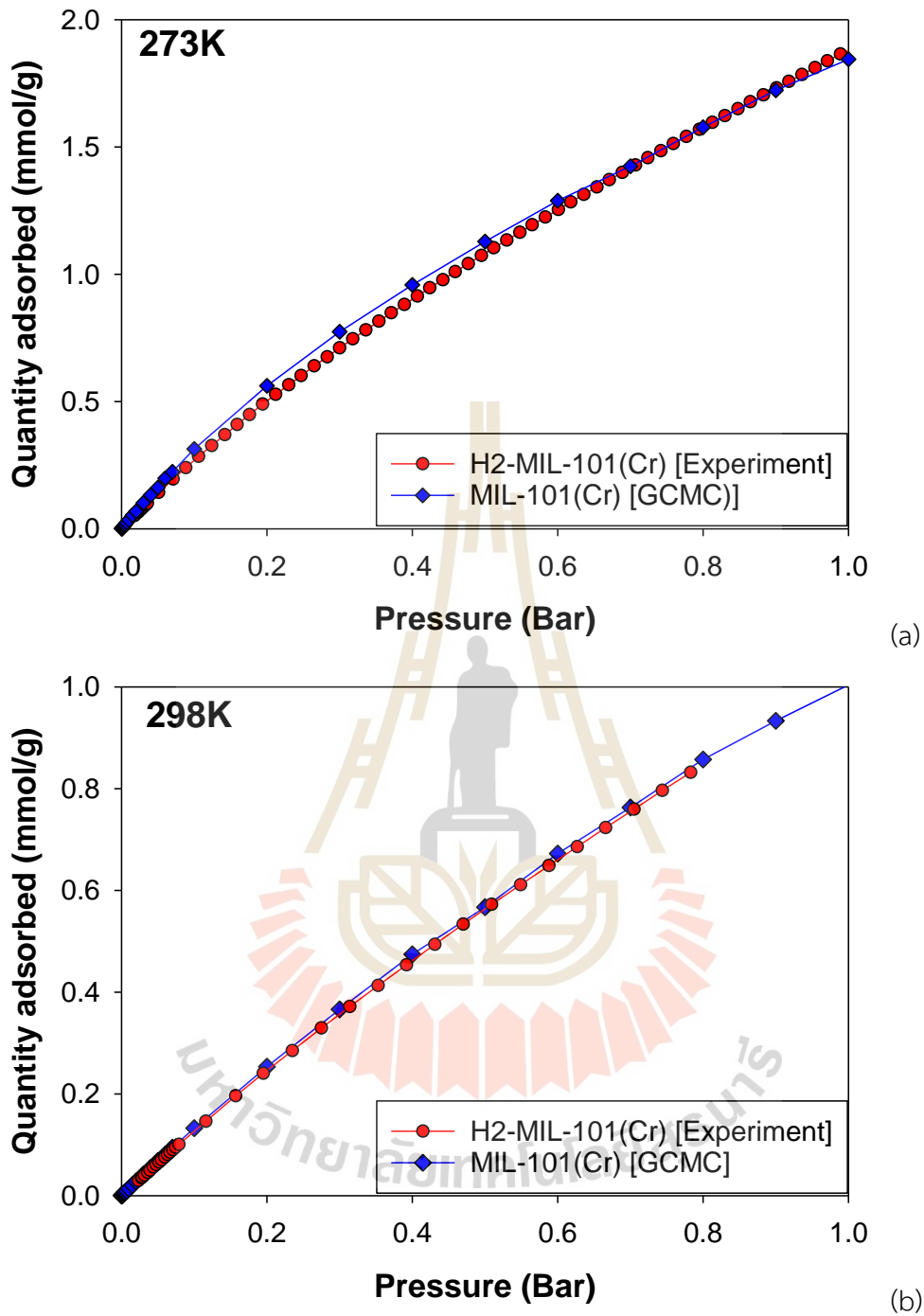


(a)

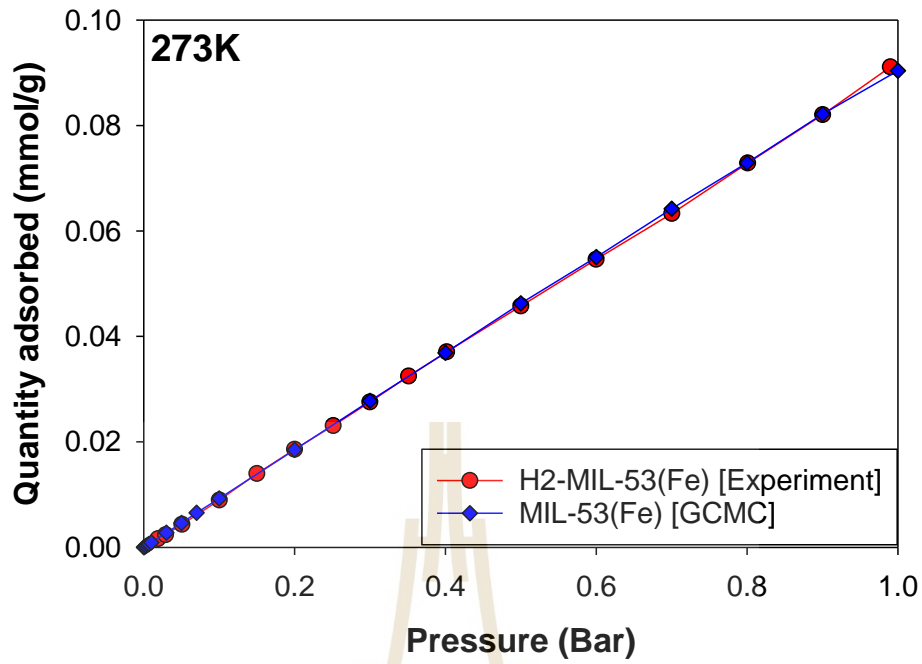


(b)

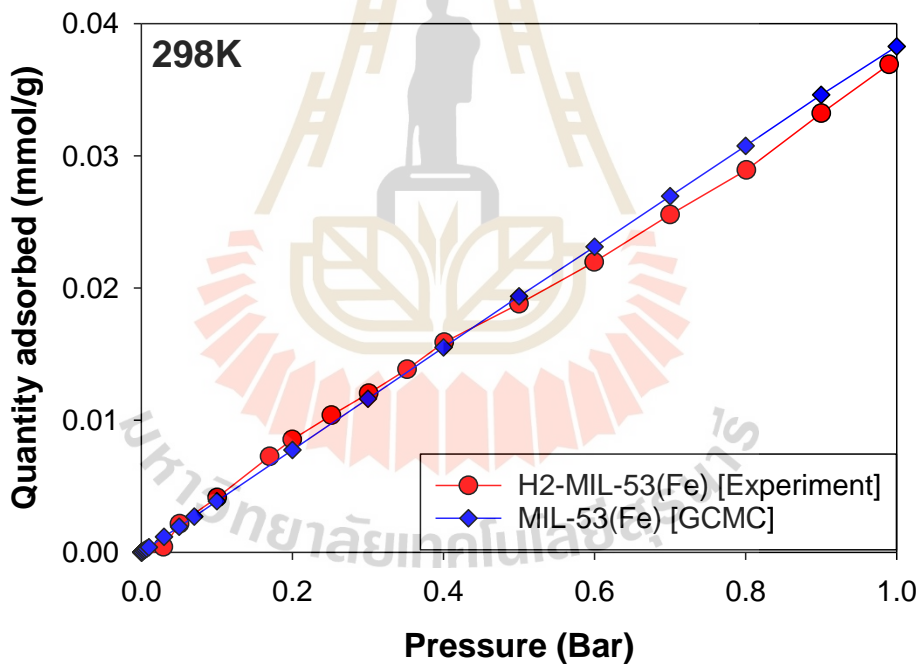
รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K



รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-101(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

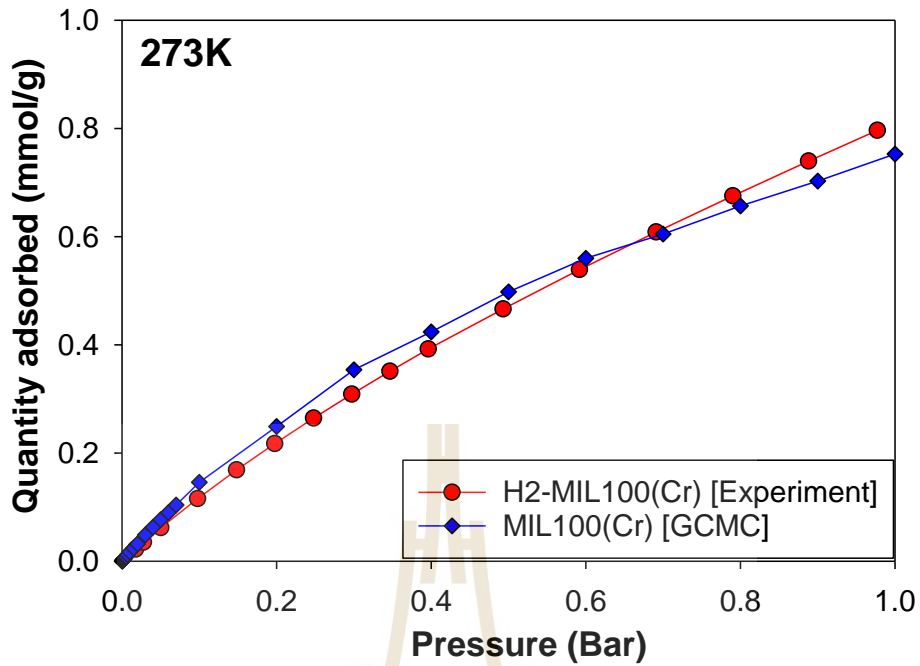


(a)

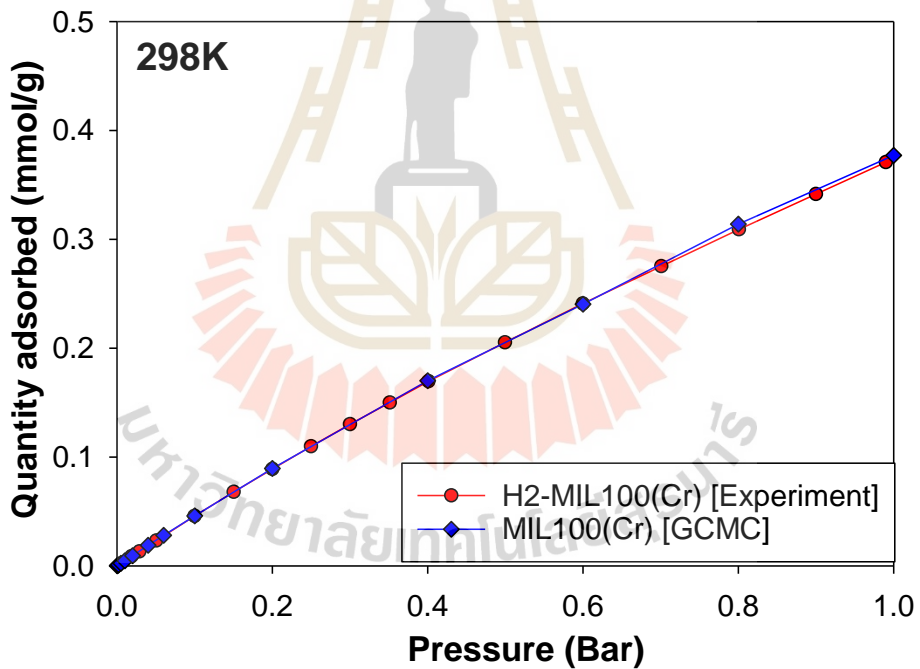


(b)

รูปที่ 4.32 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-53(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

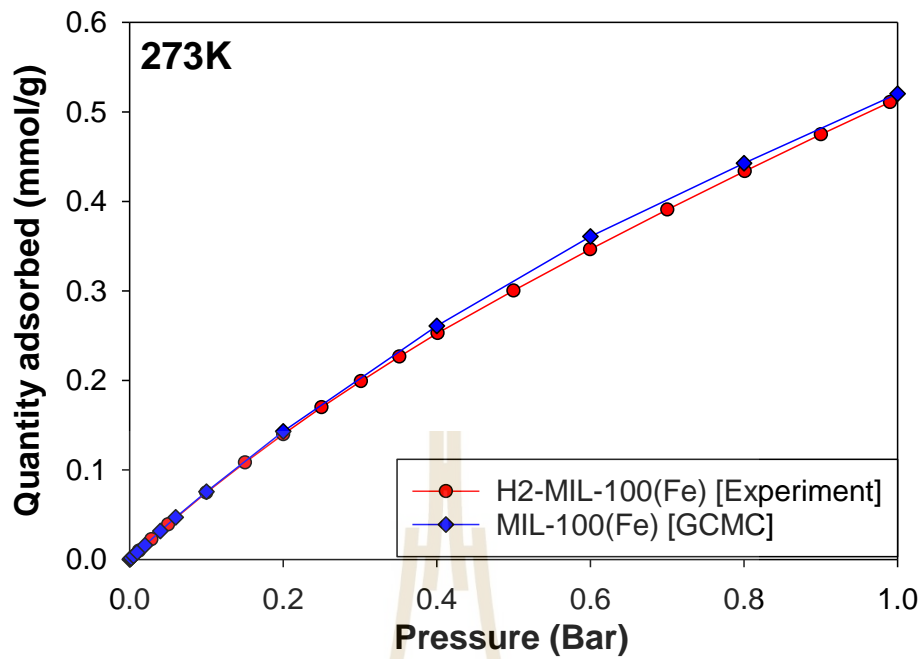


(a)

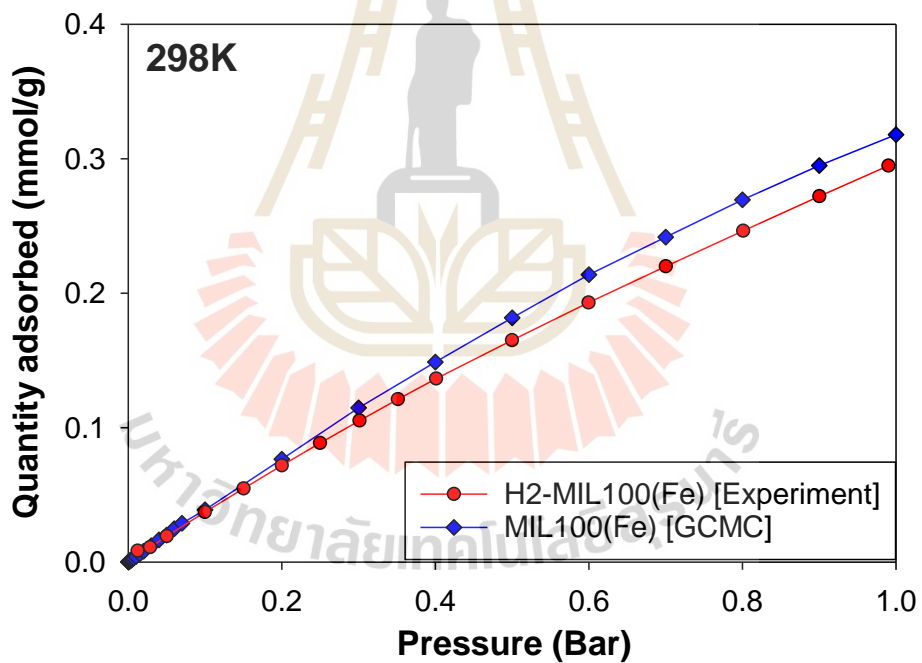


(b)

รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-100(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

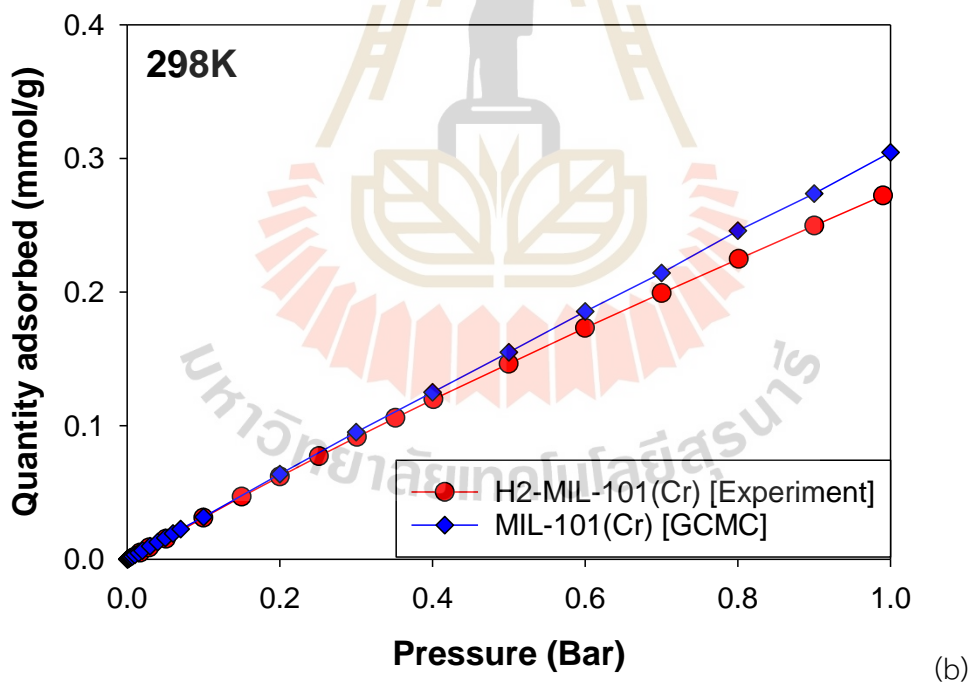
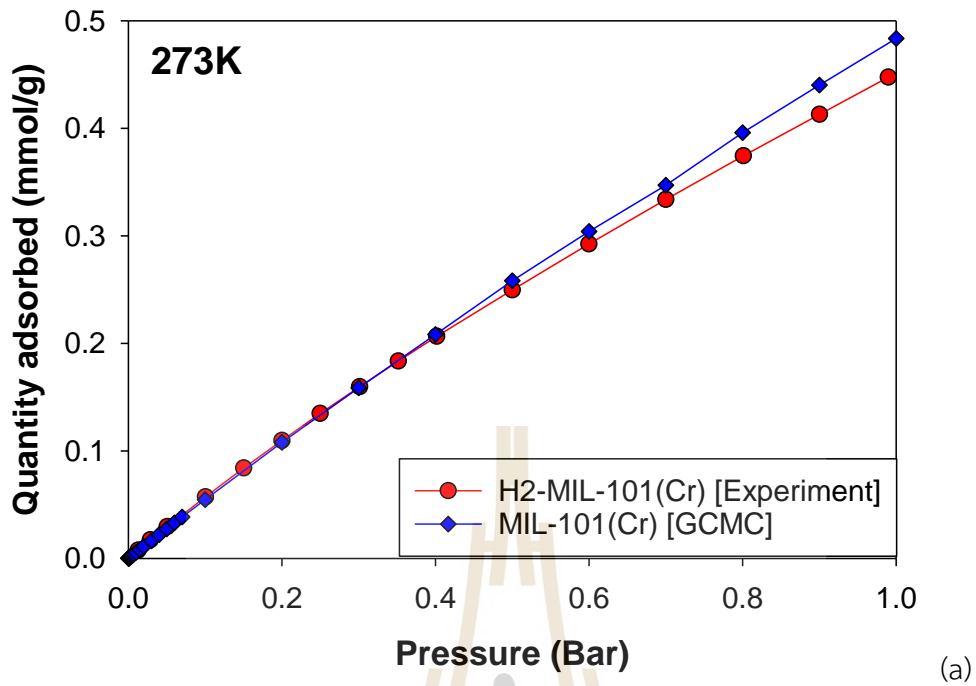


(a)



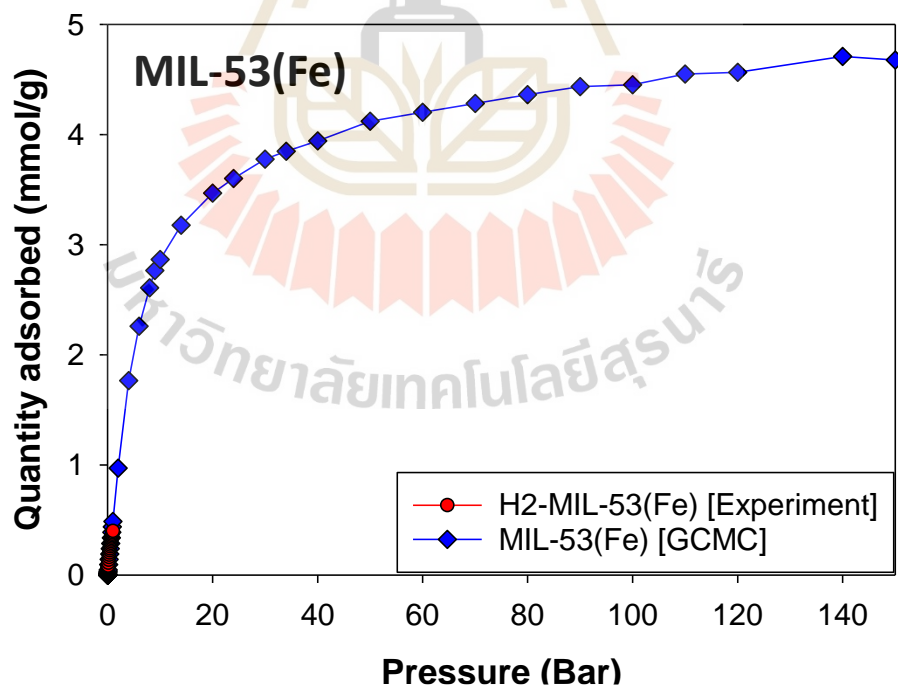
(b)

รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-100(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

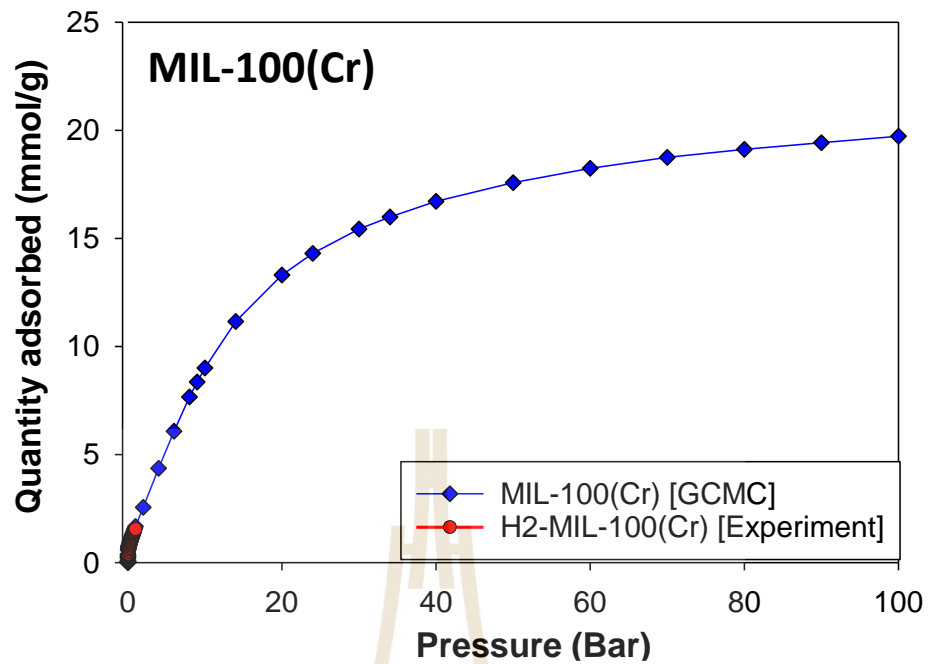


รูปที่ 4.35 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนของ MIL-101(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

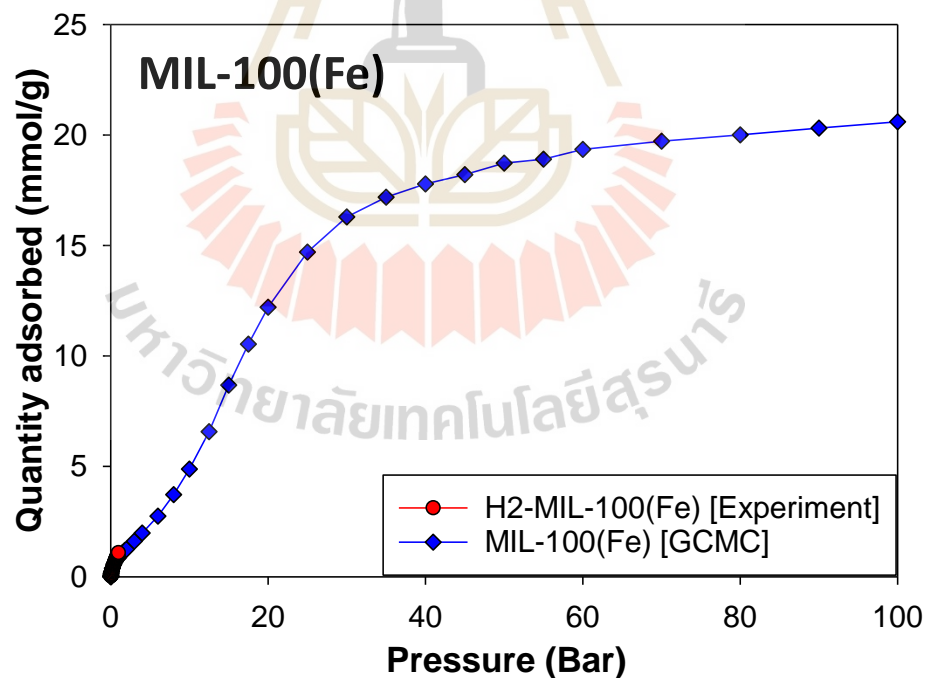
นอกจากนี้แบบจำลองเชิงโมเลกุลสามารถทำนายพฤติกรรมและปริมาณการดูดซับที่ความดันสูงได้เพื่อหาความดันที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับในระดับอุตสาหกรรม จากรูปที่ 4.36-4.39 พบว่าตัวดูดซับ MILs ในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนเมื่อถึงความดันประมาณ 60 bar ปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่ โดยที่ความดัน 60 bar มีปริมาณการดูดซับของ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) MIL-101(Cr) เท่ากับ 4.17 18.25 19.35 และ 40.73 mmol/g ตามลำดับ และสำหรับการดูดซับแก๊สมีเทน (รูปที่ 4.40-4.43) พบว่าตัวดูดซับ MILs แต่ละชนิดปริมาณการดูดซับเริ่มคงที่ที่ความดันแตกต่างกันโดย MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) เริ่มมีปริมาณการดูดซับคงที่ที่ความดัน 350 60 200 และ 200bar ตามลำดับ และมีปริมาณการดูดซับเท่ากับ 2.98 16.58 13.56 26.26 mmol/g ตามลำดับ จากที่กล่าวมาพบว่าถึงแม้ MIL-100(Cr) มีปริมาณการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสูงที่สุดที่ความดัน 1 bar แต่เมื่อความดันสูงขึ้น MIL-101(Cr) มีปริมาณการดูดซับสูงมากกว่าเนื่องด้วยที่ความดันสูงอิทธิพลของการกระจายตัวขนาดรูพรุนส่งผลน้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิว อันส่งผลให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวสูงสามารถกักเก็บปริมาณของแก๊สได้มากกว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าที่ความดันสูง



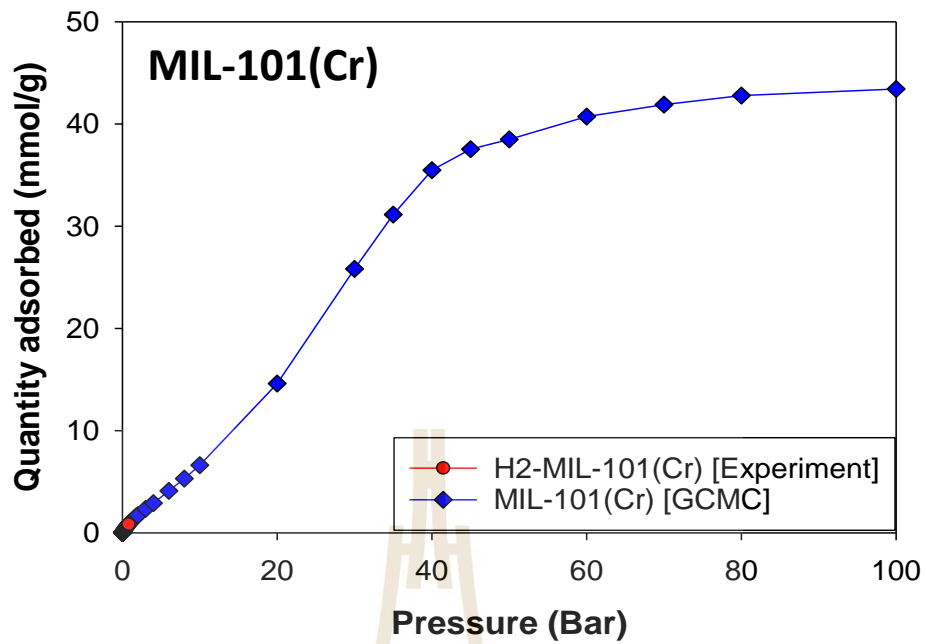
รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-53(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



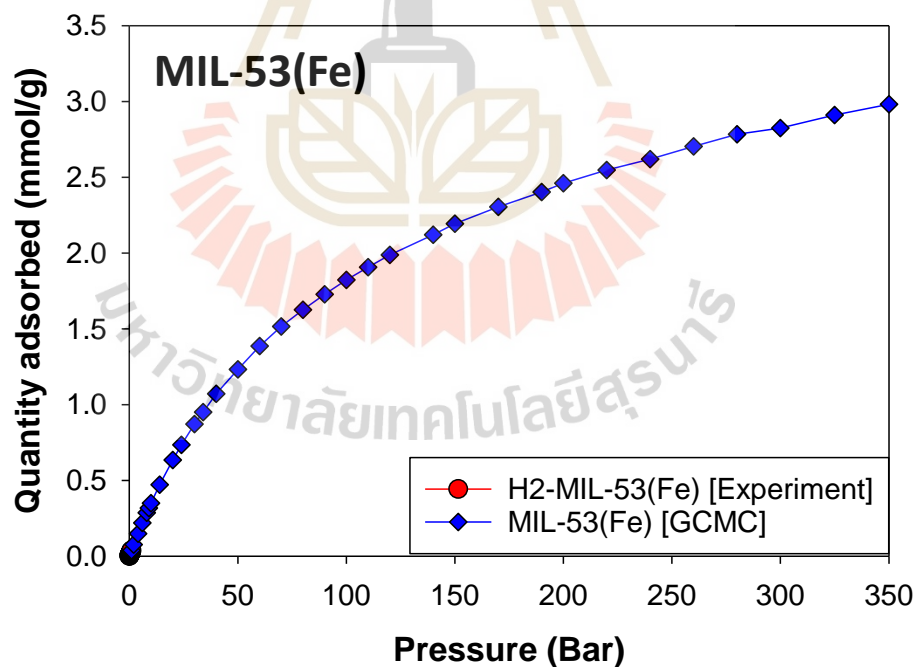
รูปที่ 4.37 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



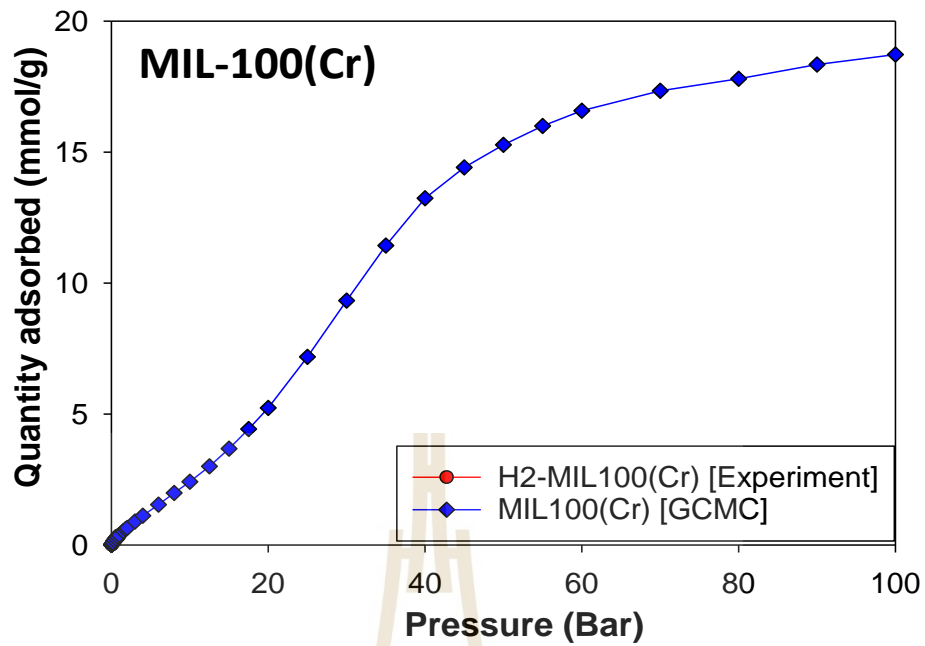
รูปที่ 4.38 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-100(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



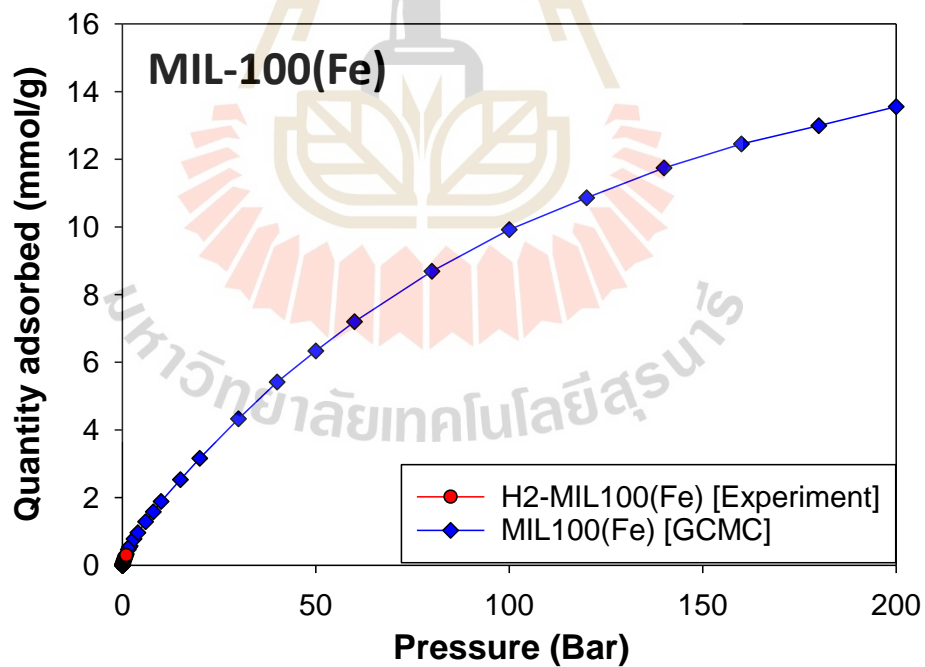
รูปที่ 4.39 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของ MIL-101(Cr) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



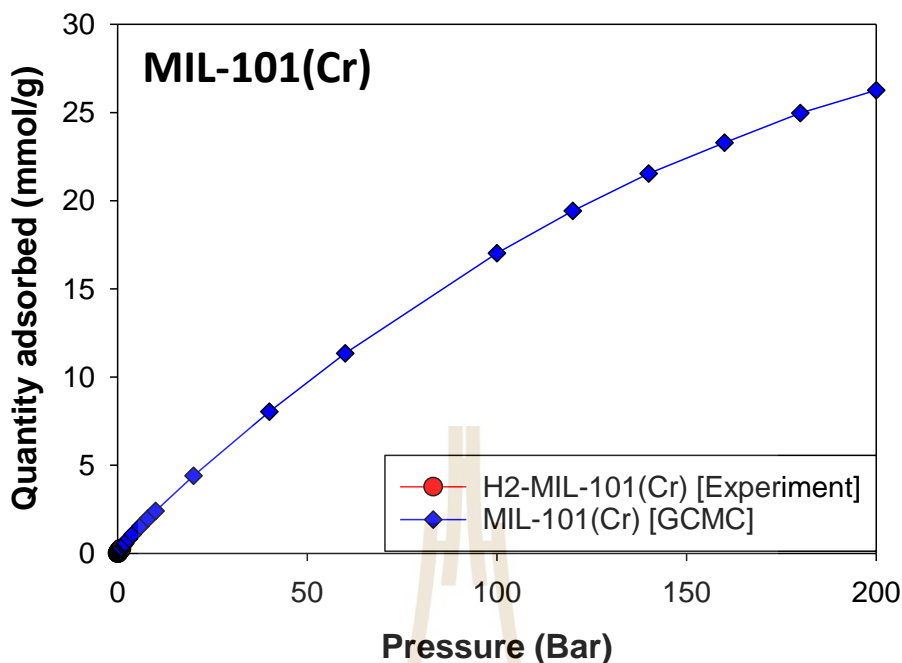
รูปที่ 4.40 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับมีเทนของ MIL-53(Fe) ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



รูปที่ 4.41 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับมีเทนของ MIL-100(Cr) ที่ได้จากการทดลอง และแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



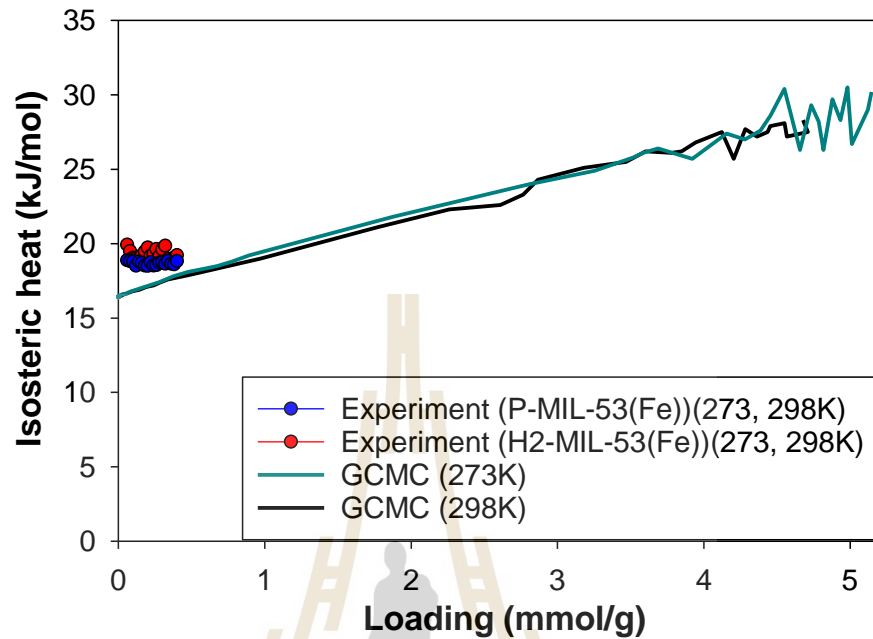
รูปที่ 4.42 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับมีเทนของ MIL-100(Fe) ที่ได้จากการทดลอง และแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K



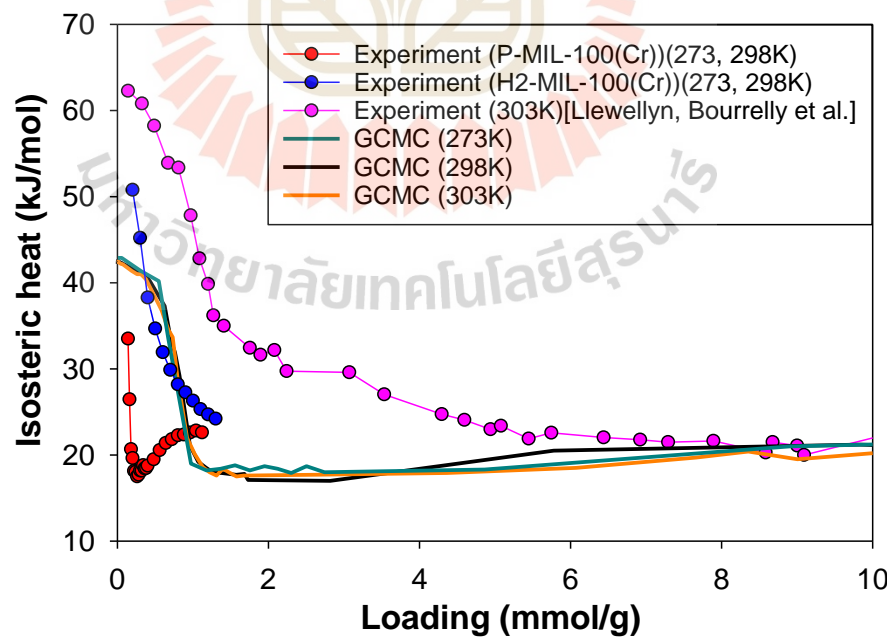
รูปที่ 4.43 เปรียบเทียบไอโซเทอมการดูดซับมีเทนของ MIL-101(Cr) ที่ได้จากการทดลอง และแบบจำลองเชิงโมเลกุล ที่ความดันสูงและอุณหภูมิ 298K

ทำการเปรียบเทียบความร้อนจากการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนโดยเปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Llewellyn, Bourrelly et al. 2008, Mei, Jiang et al. 2017, Xie, Fang et al. 2019) ที่อุณหภูมิ 273-303K แสดงดังรูปที่ 4.44-4.51 พบว่าพบว่าความร้อนของการดูดซับทั้งหมดในแบบจำลองเชิงโมเลกุลมีลักษณะใกล้เคียงกับการทดลองและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Llewellyn, Bourrelly et al. 2008, Mei, Jiang et al. 2017, Xie, Fang et al. 2019) แต่ถึงแม้จะมีลักษณะกราฟใกล้เคียงกันแต่กลับมีความแตกต่างกันเล็กน้อยเนื่องด้วยตัวดูดซับที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นไปได้อย่างที่จะมีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกับแบบจำลองเชิงโมเลกุล อีกทั้งความร้อนของการดูดซับของตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวมีปริมาณสูงกว่าก่อนการปรับปรุงพื้นผิวเป็นที่ยืนยันได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยแก๊สไฮโดรเจนสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีขึ้น และเมื่อพิจารณาพฤติกรรมคายความร้อนของตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน พบว่าตัวดูดซับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีลักษณะคล้ายกันยกเว้นในช่วงการดูดซับต่ำ (Henry's law region) โดยความร้อนที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุลและวารสารในตอนเริ่มดูดซับมีปริมาณสูงที่สุดและลดลงอย่างรวดเร็วก่อนที่จะเริ่มคงที่ในช่วงปริมาณการดูดซับที่สูงซึ่งในช่วงปริมาณการดูดซับต่ำ (Henry's law region) อย่างไรก็ตามตัวดูดซับ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีปริมาณความร้อนจากการดูดซับความแตกต่างกันเนื่องด้วยโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกันและสำหรับ

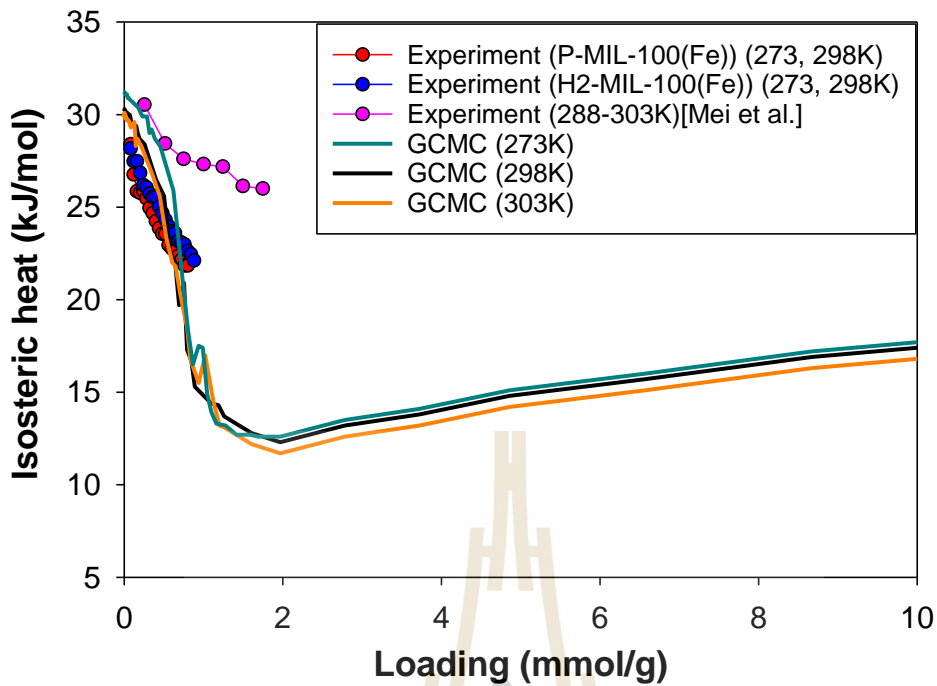
ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) พบว่าพฤติกรรมการคายความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ตั้งแต่ช่วงปริมาณการดูดซับต่ำ ซึ่งพฤติกรรมการคายความร้อนที่เกิดจากการดูดซับนี้สามารถอธิบายในลำดับต่อไป



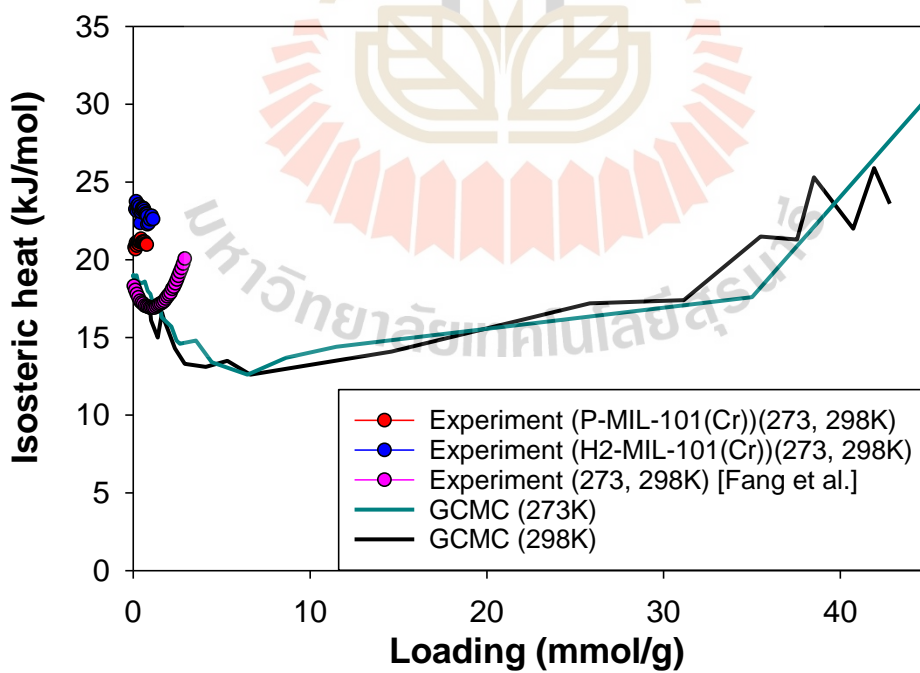
รูปที่ 4.44 กราฟความร้อนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



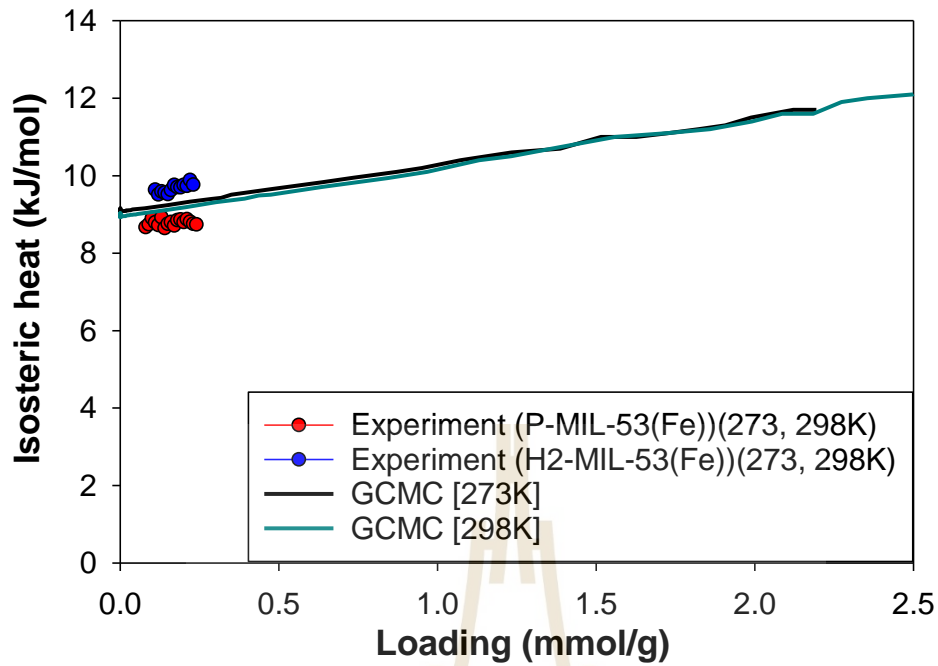
รูปที่ 4.45 กราฟความร้อนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



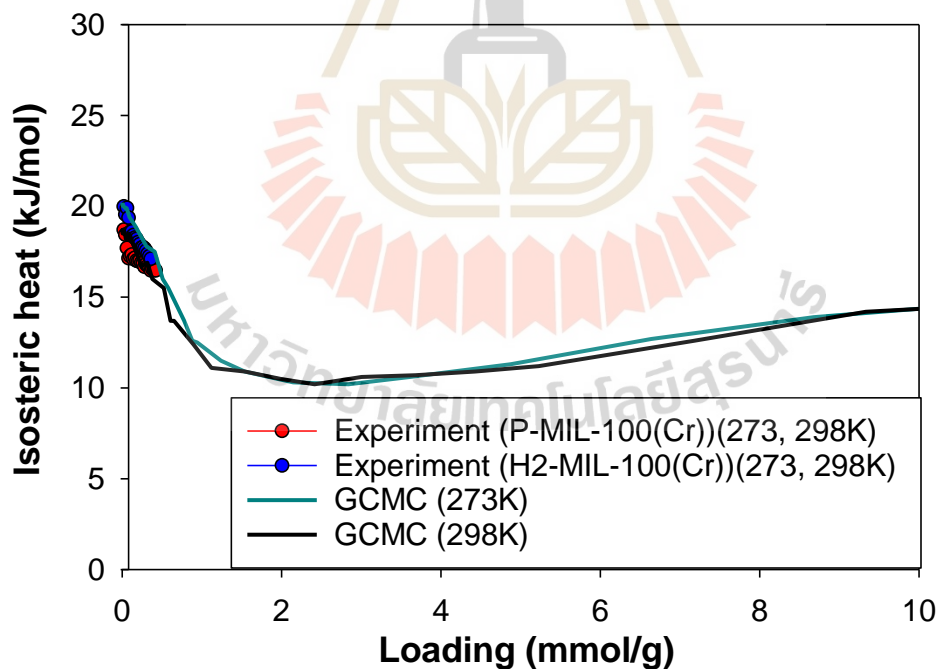
รูปที่ 4.46 กราฟความร้อนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



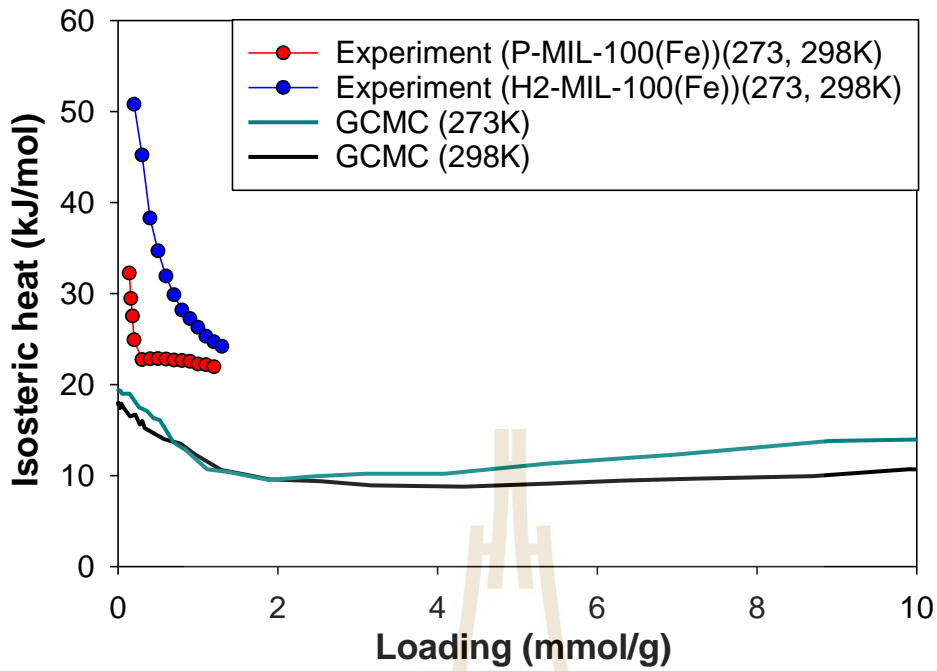
รูปที่ 4.47 กราฟความร้อนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลอง แบบจำลองเชิงโมเลกุลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



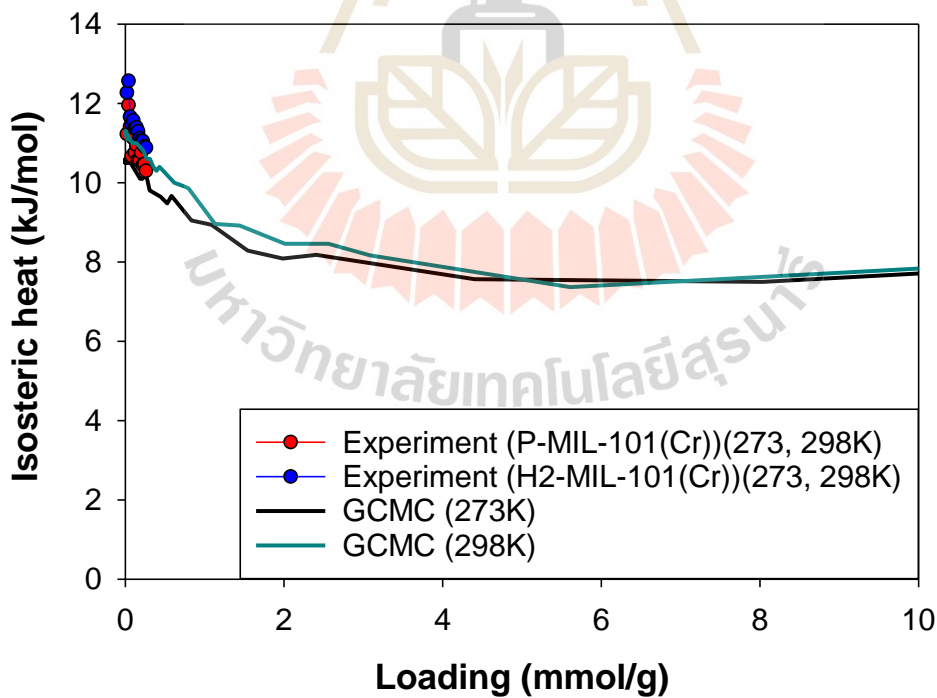
รูปที่ 4.48 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



รูปที่ 4.49 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



รูปที่ 4.50 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



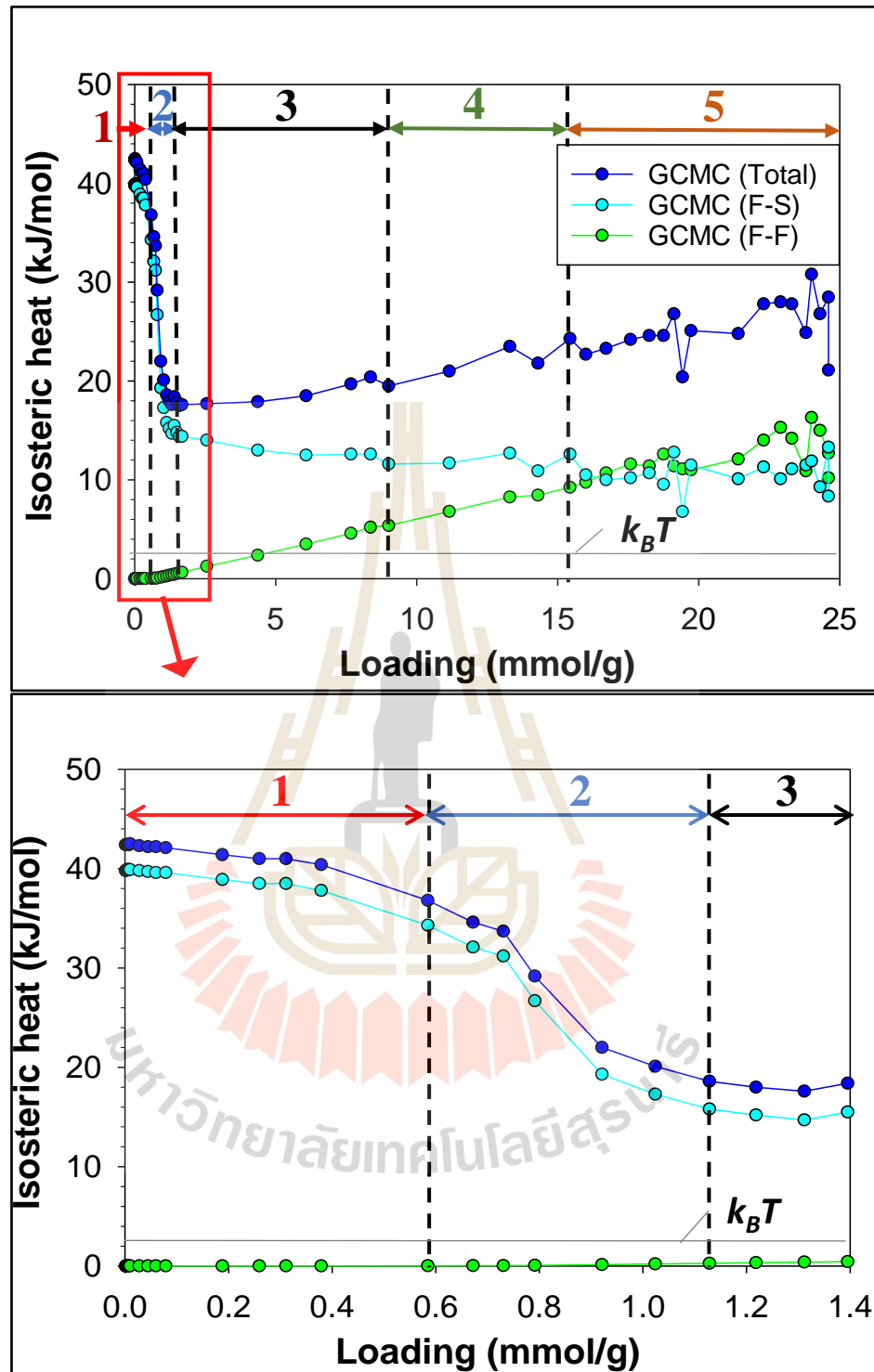
รูปที่ 4.51 กราฟความร้อนจากการดูดซับมีเทนของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) เปรียบเทียบระหว่างผลการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล

4.6.2 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระดับโมเลกุล

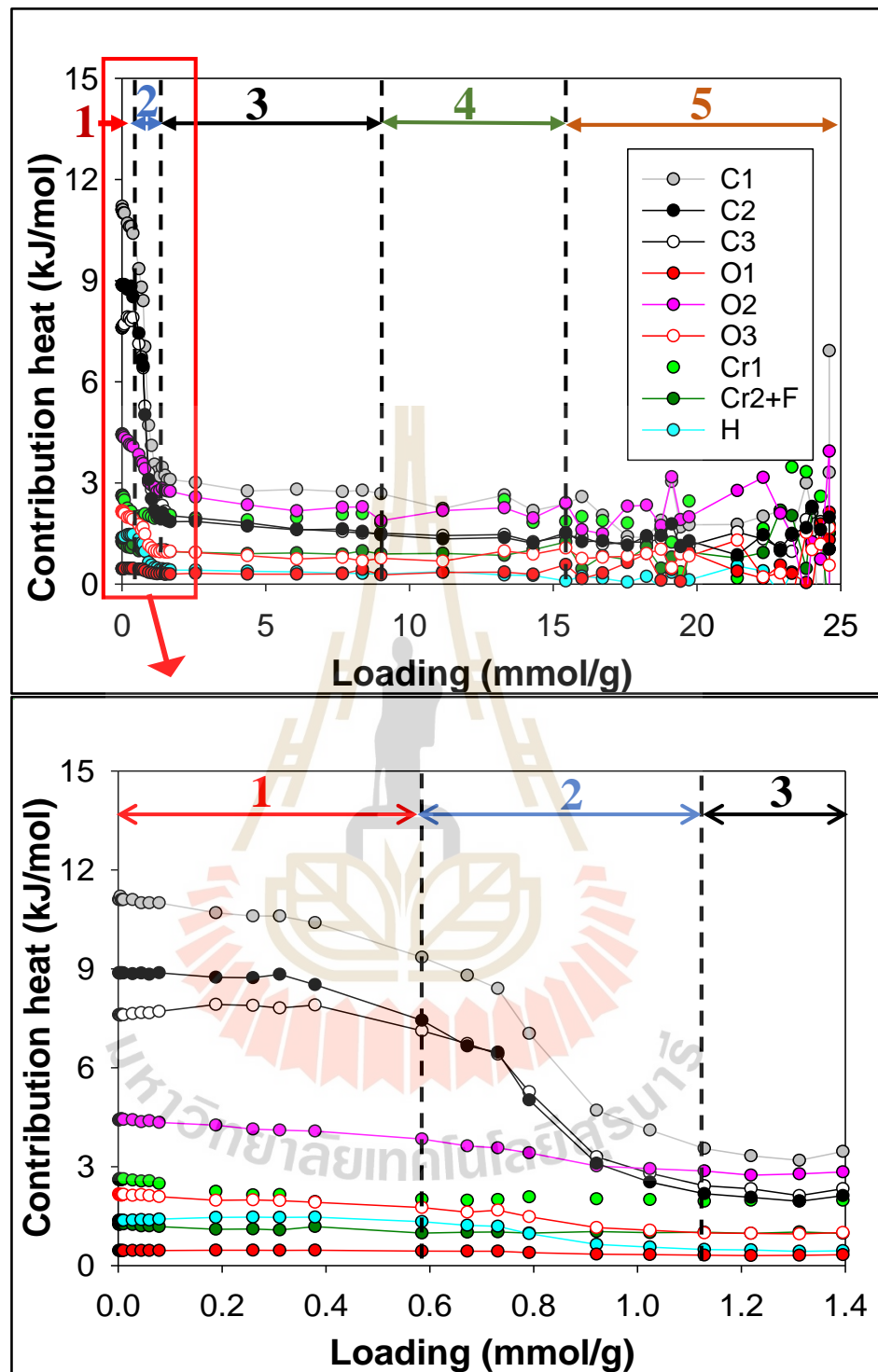
ความร้อนจากการดูดซับระหว่างของแก๊ส-แก๊ส(F-F) แก๊ส-MILs(F-S) และความร้อนจากการดูดซับทั้งหมด คำนวณโดยใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo; GCMC) อีกทั้งแบบจำลองเชิงโมเลกุลนี้สามารถคำนวณหาความร้อนจากการดูดซับของทุกอะตอมในตัวดูดซับ MILs

การอธิบายกลไกการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสามารถแบ่งกลไกได้ตามพฤติกรรมคายความร้อนจากการดูดซับ นอกจากนี้โครงสร้างทางโมเลกุลของตัวดูดซับยังมีผลต่อพฤติกรรมดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในงานวิจัยนี้จำแนกพฤติกรรมดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนของ MILs เป็น 5 พฤติกรรมตาม 5 บริเวณการคายความร้อน ดังรูปที่ 4.52-4.65 เนื่องด้วยโครงสร้างทางโมเลกุลของ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีลักษณะคล้ายคลึงกันส่งผลให้มีพฤติกรรมดูดซับได้เป็น 5 บริเวณ และ MIL-53(Fe) มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างจากตัวดูดซับอื่นและมีลักษณะโครงสร้างไม่ซับซ้อนส่งผลให้แบ่งพฤติกรรมดูดซับได้เป็น 2 บริเวณเป็นบริเวณที่ 1 และ 5

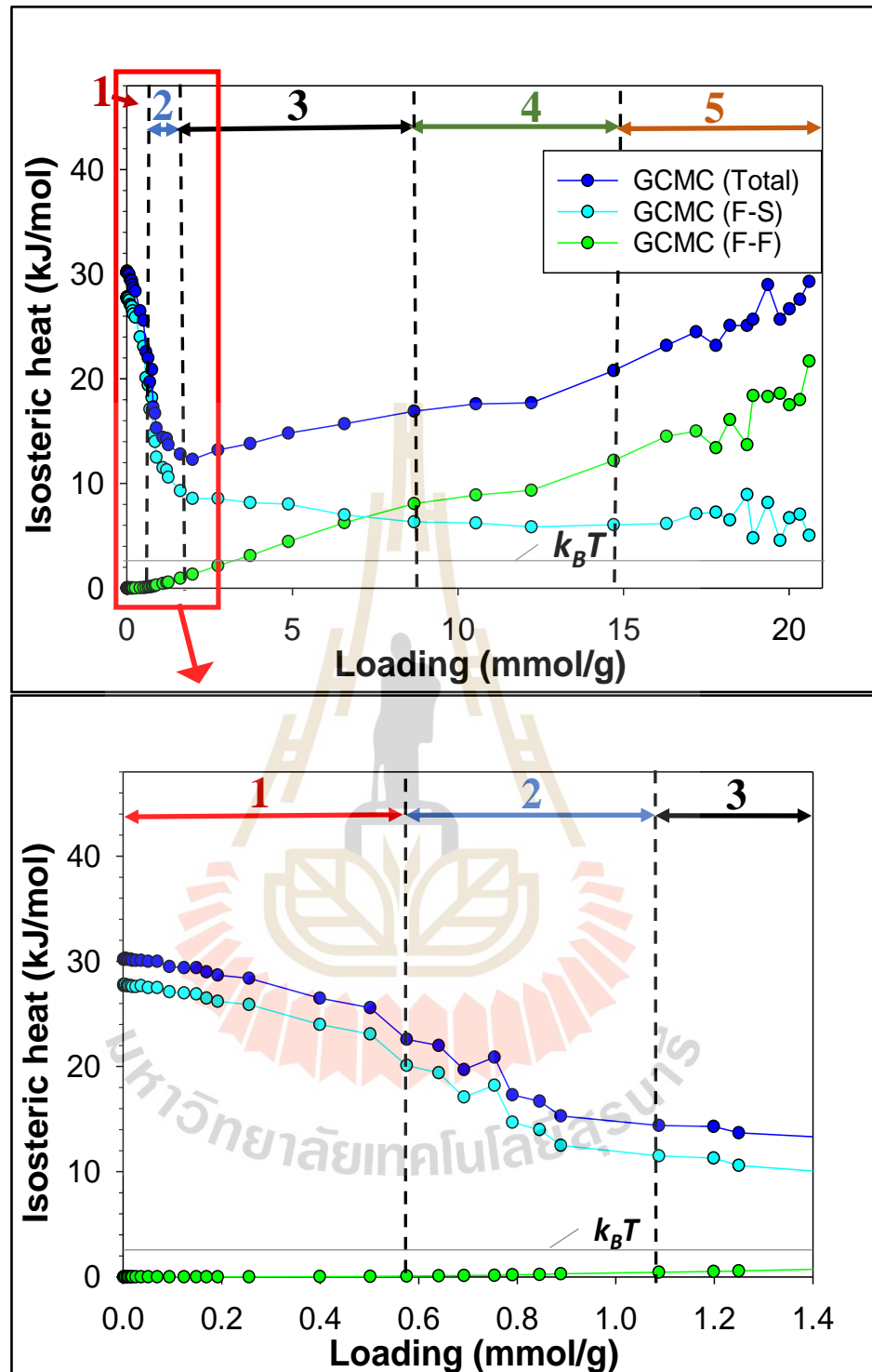




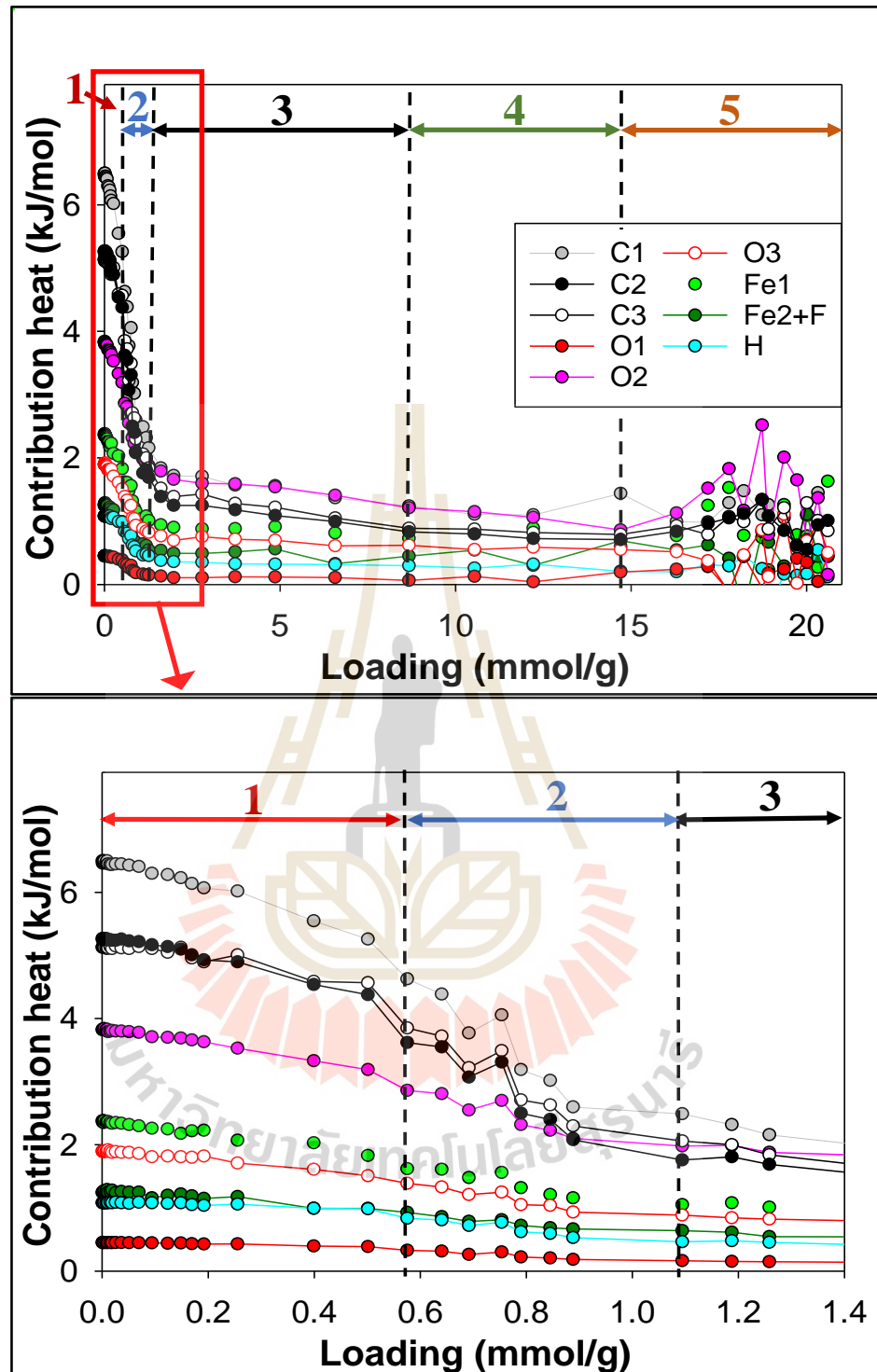
รูปที่ 4.52 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO₂- CO₂ CO₂-MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K



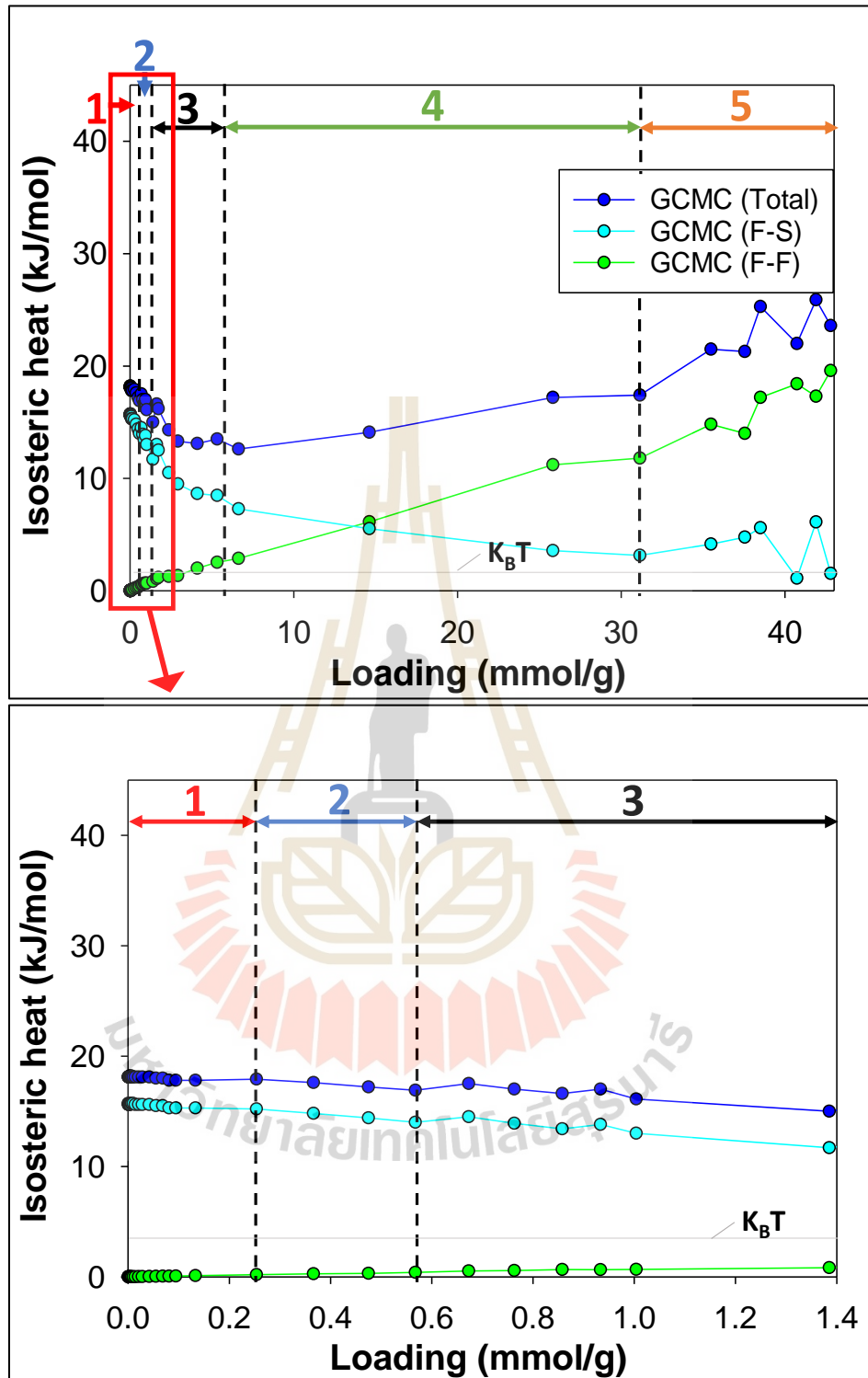
รูปที่ 4.53 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K



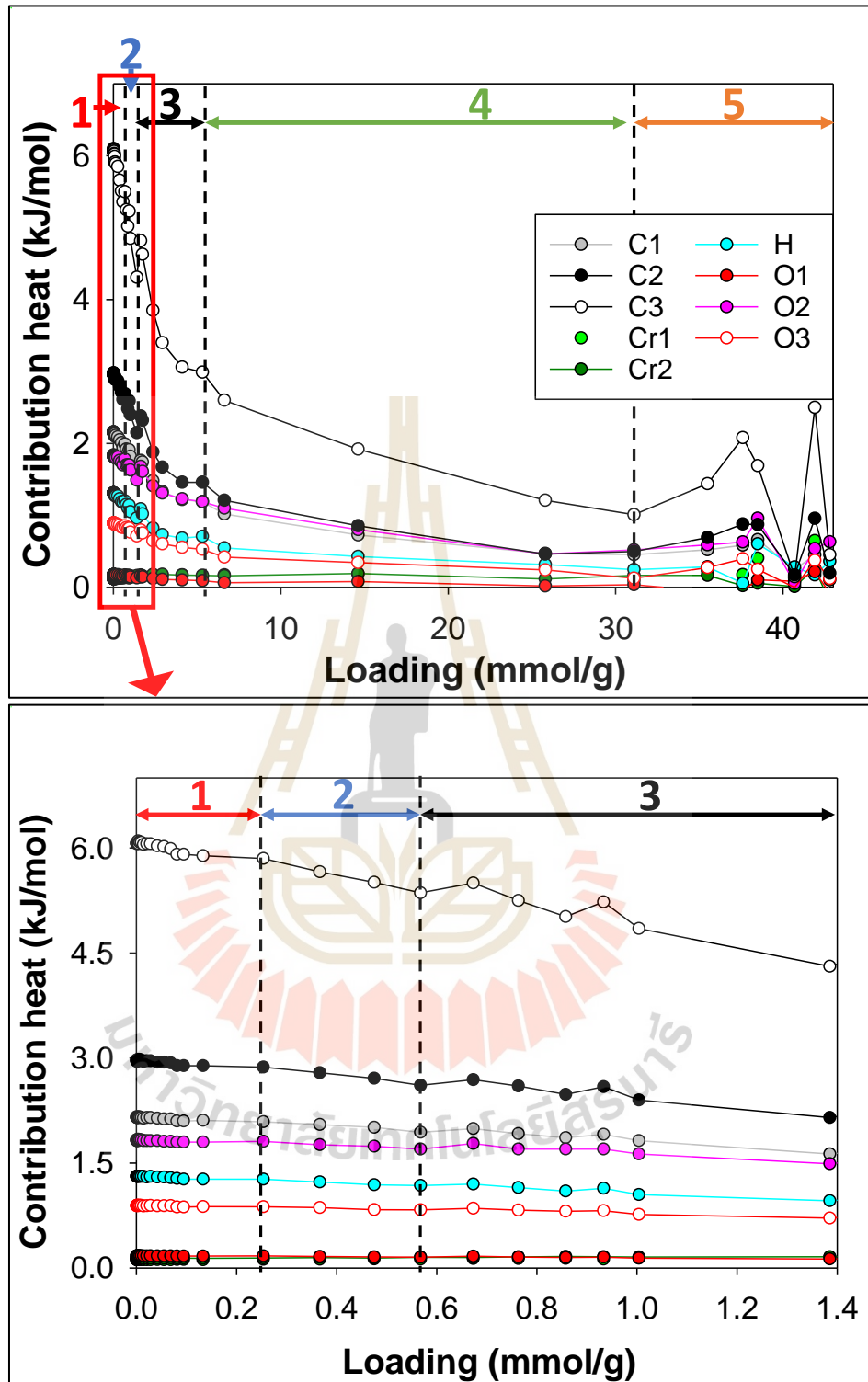
รูปที่ 4.54 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO₂- CO₂ CO₂-MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K



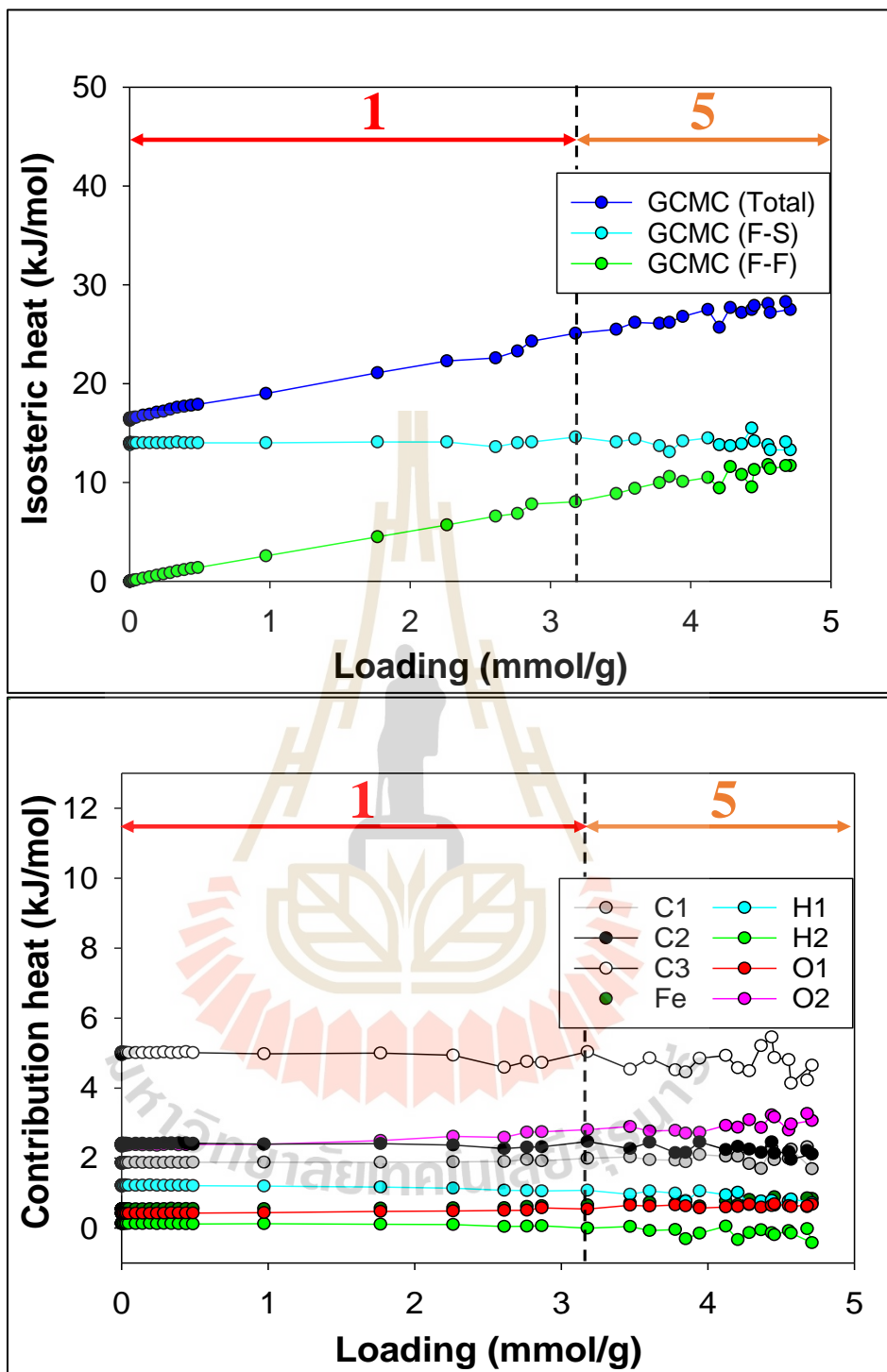
รูปที่ 4.55 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K



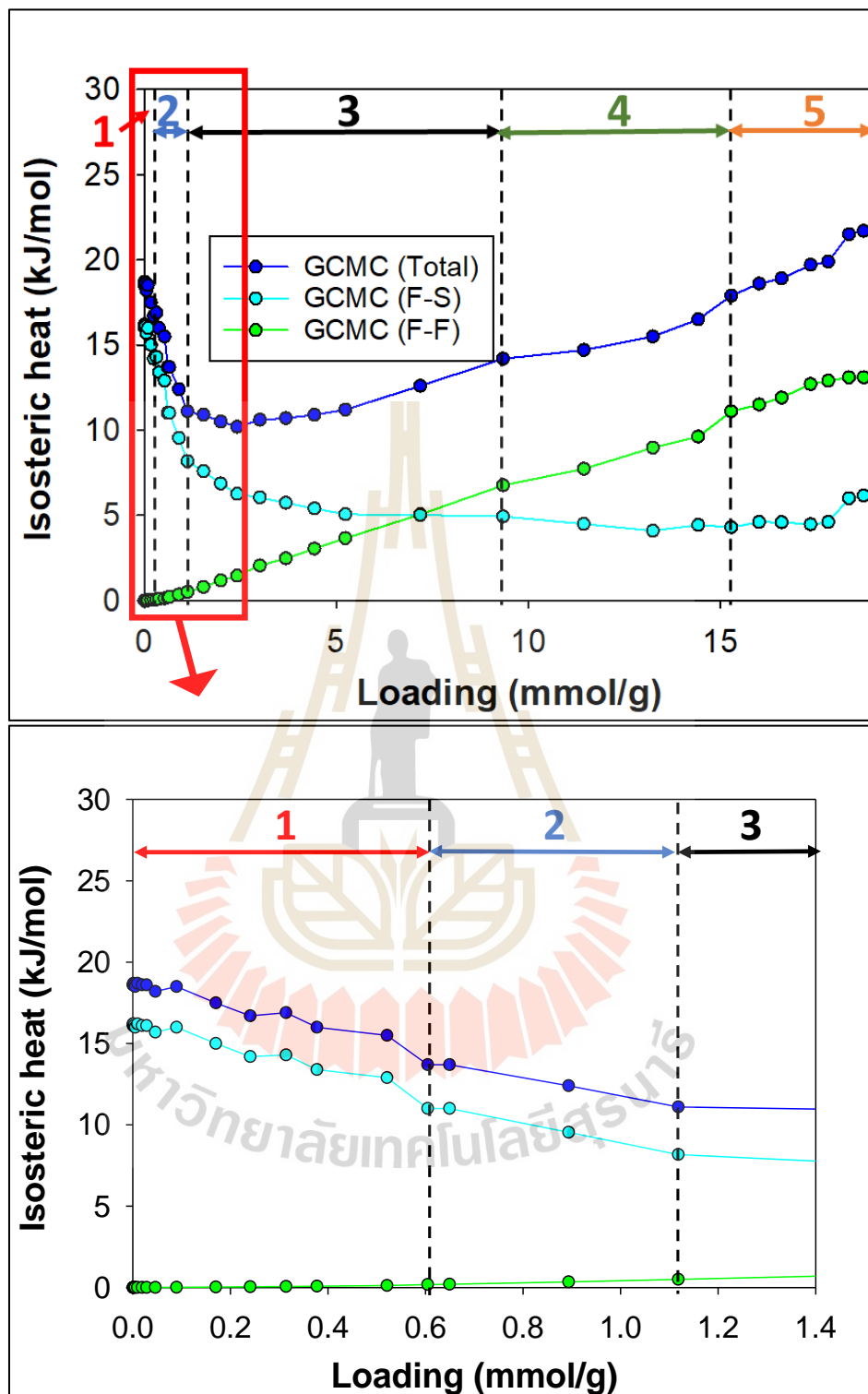
รูปที่ 4.56 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO₂- CO₂ CO₂-MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K



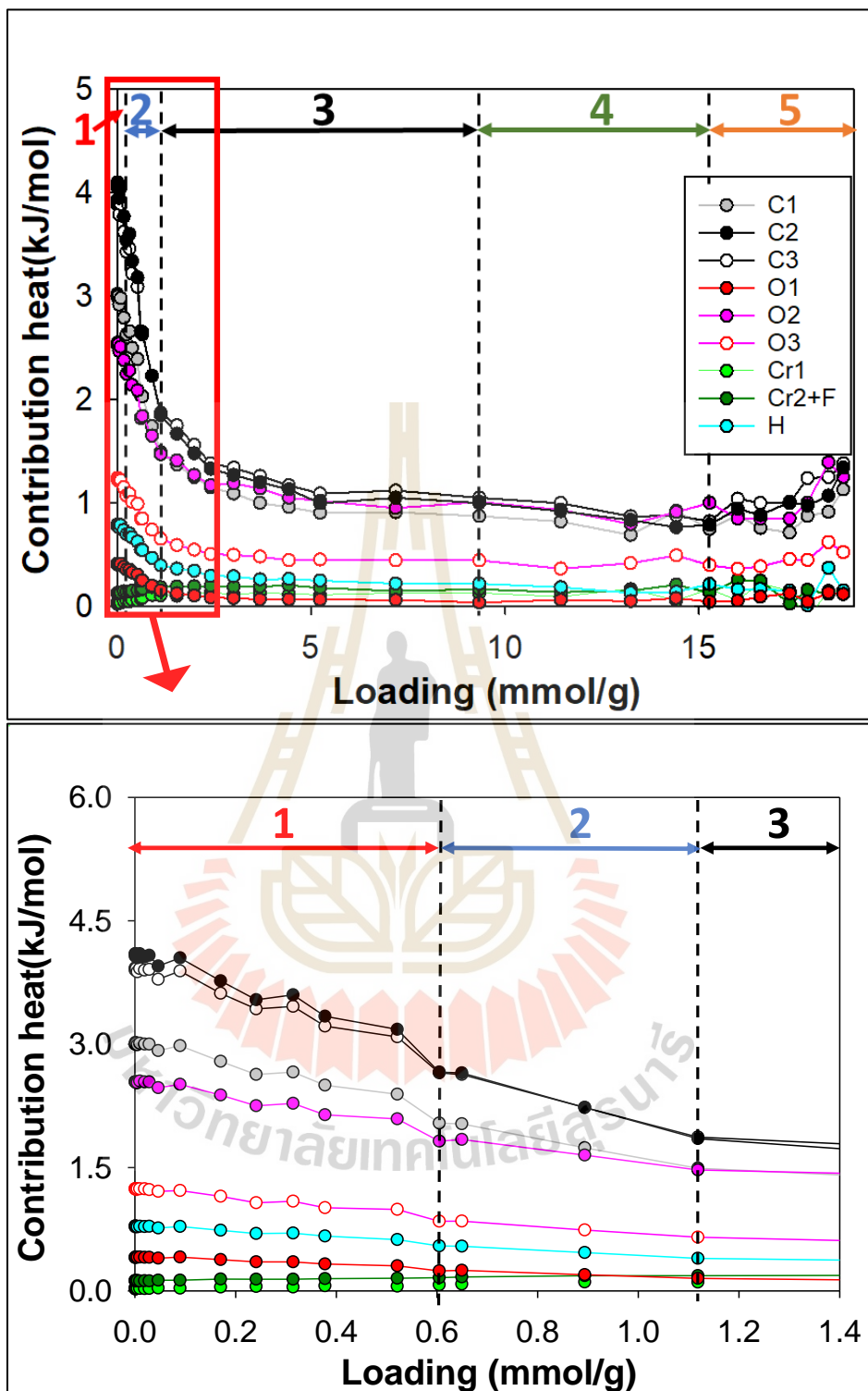
รูปที่ 4.57 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K



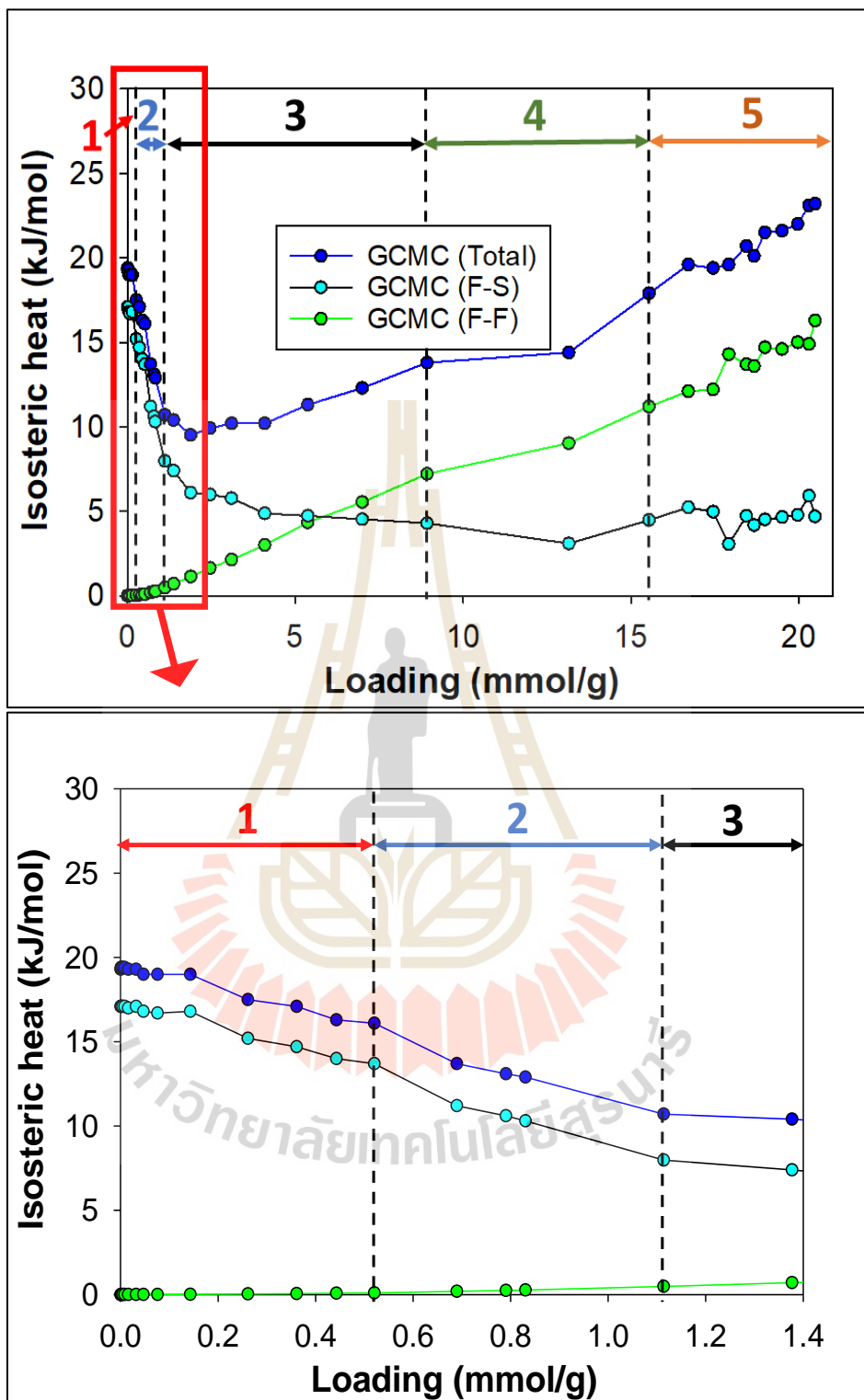
รูปที่ 4.58 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CO_2 - CO_2 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมด และความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K



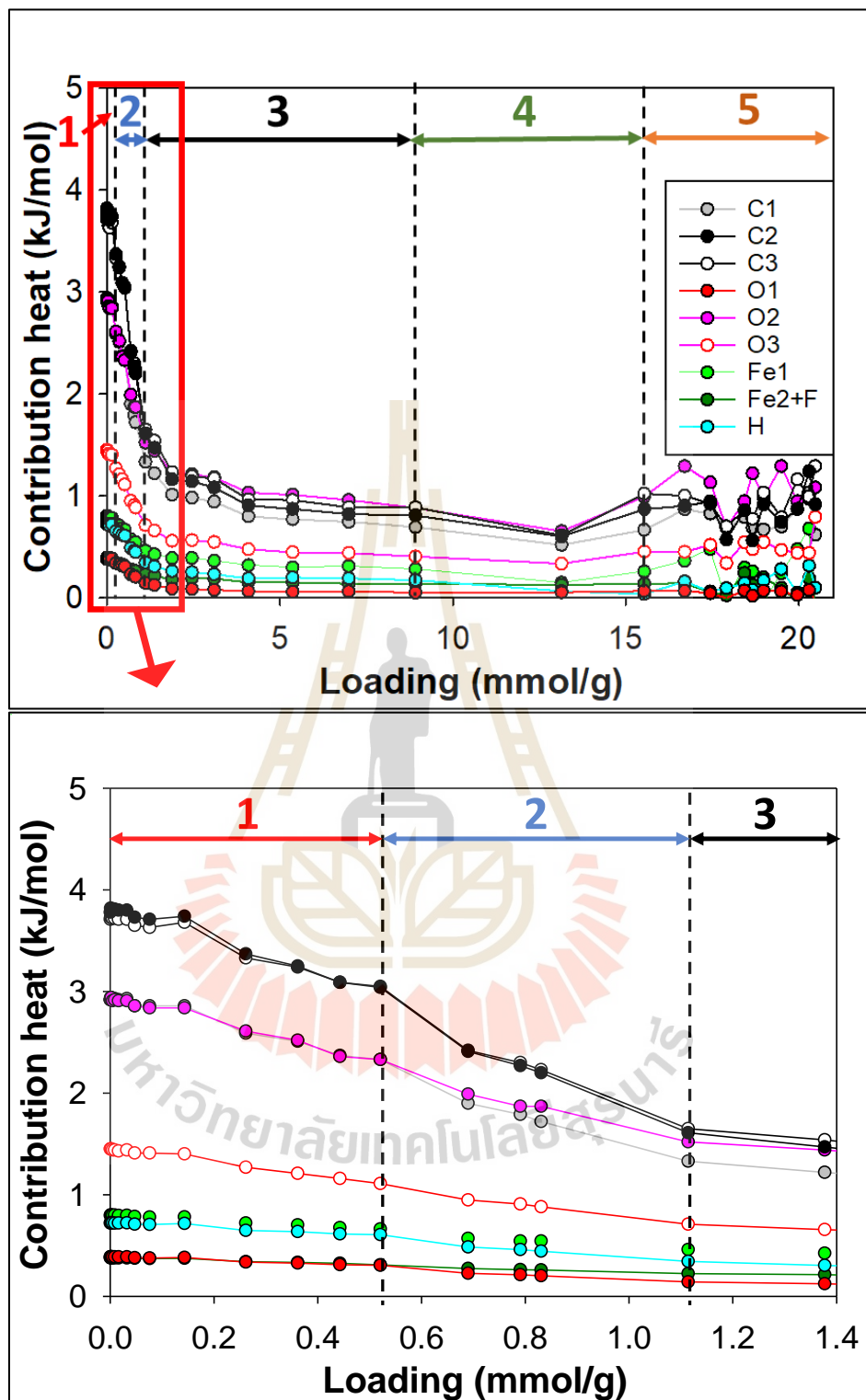
รูปที่ 4.59 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH₄-CH₄ CH₄-MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K



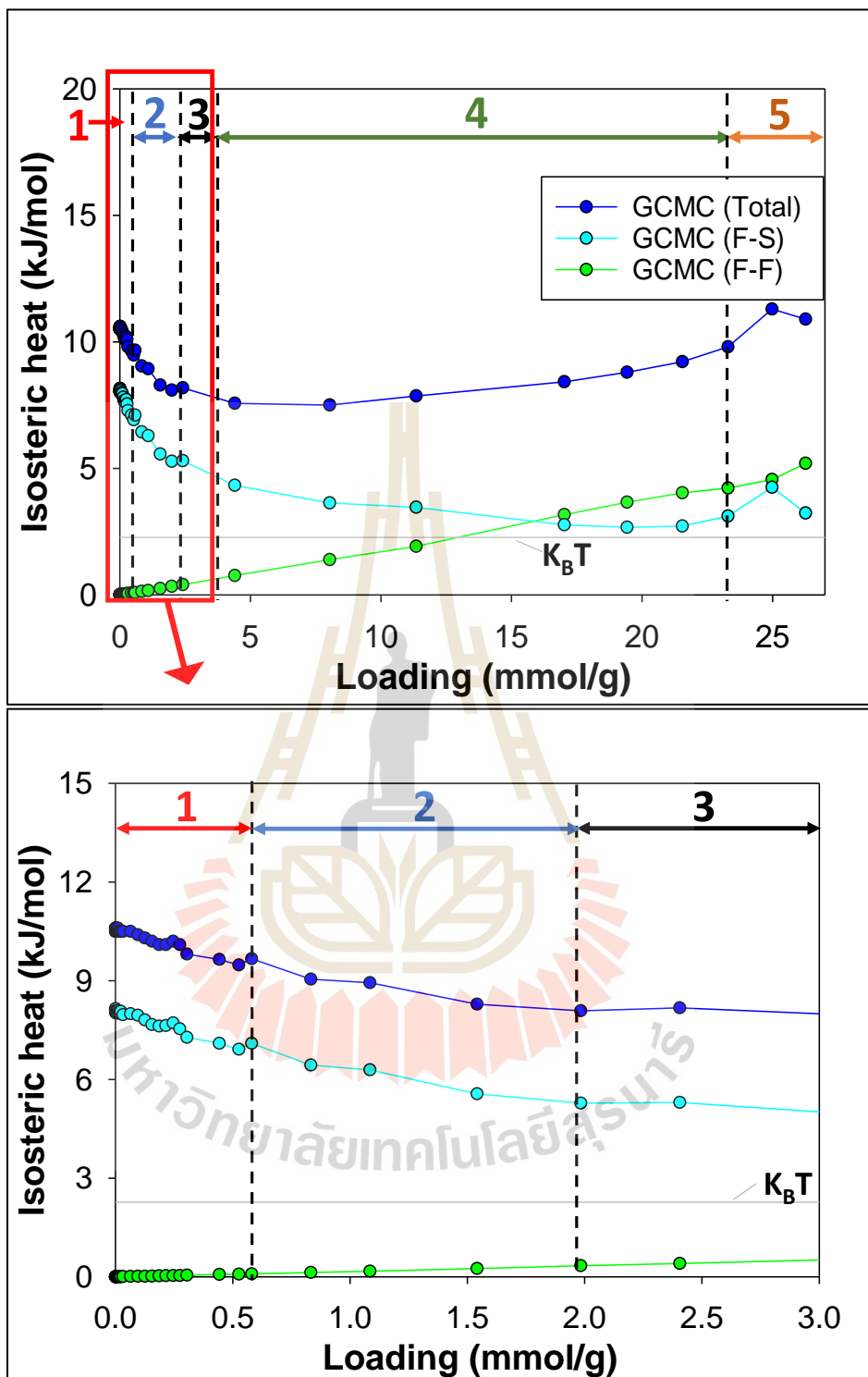
รูปที่ 4.60 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Cr) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K



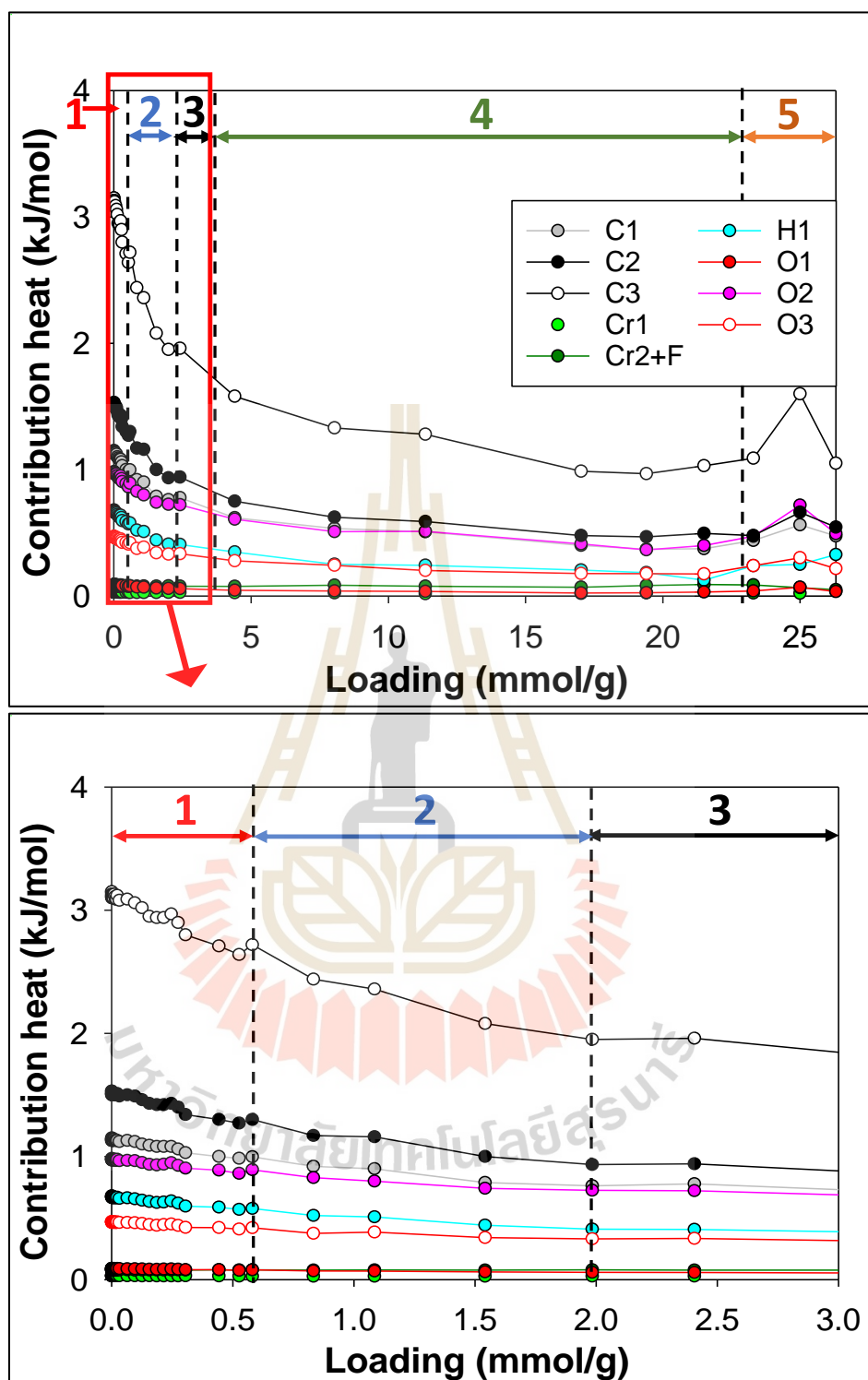
รูปที่ 4.61 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH_4 - CH_4 CH_4 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K



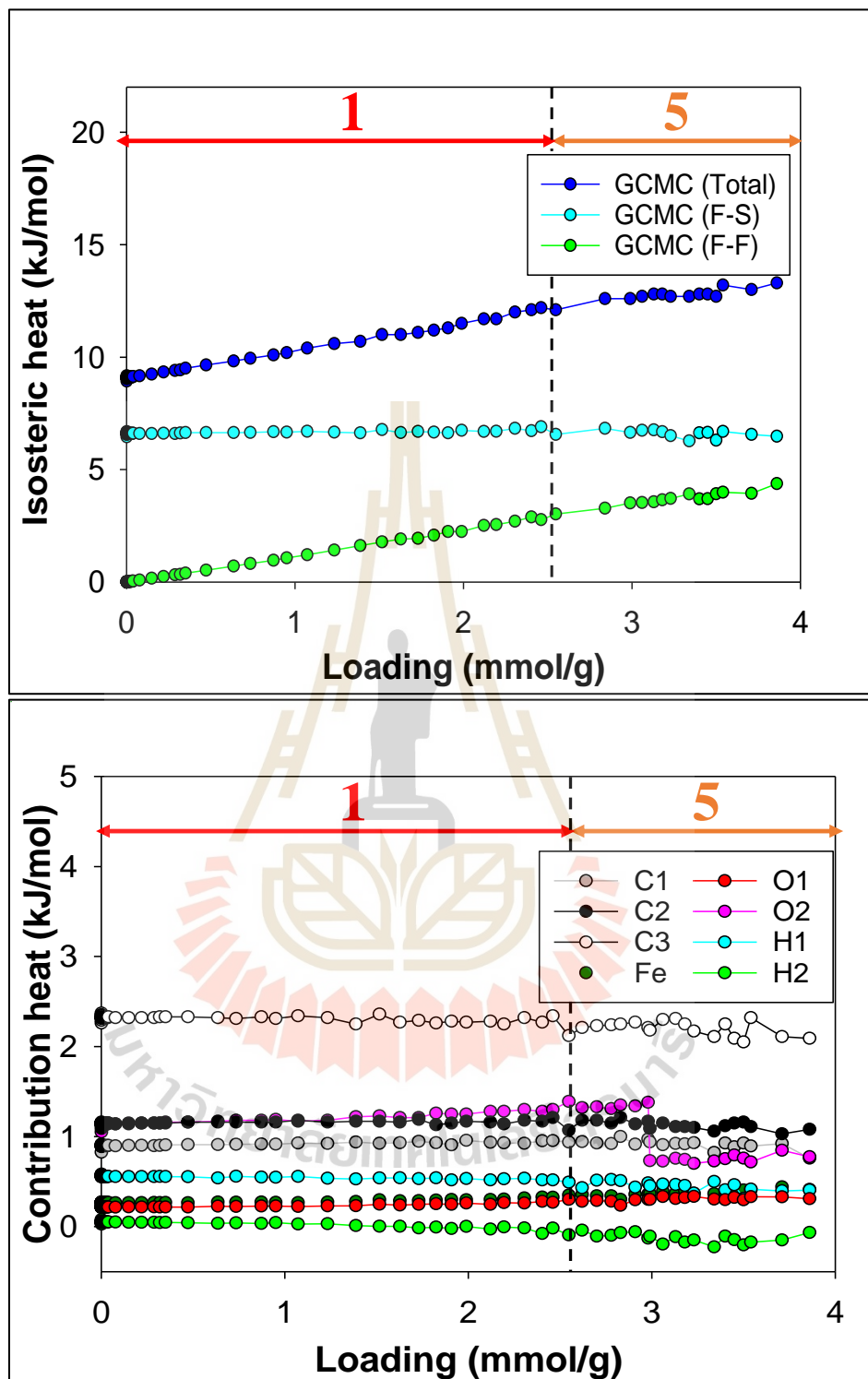
รูปที่ 4.62 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-100(Fe) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K



รูปที่ 4.63 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง CH_4 - CH_4 CH_4 -MILs และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมดของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) ที่อุณหภูมิ 298 K



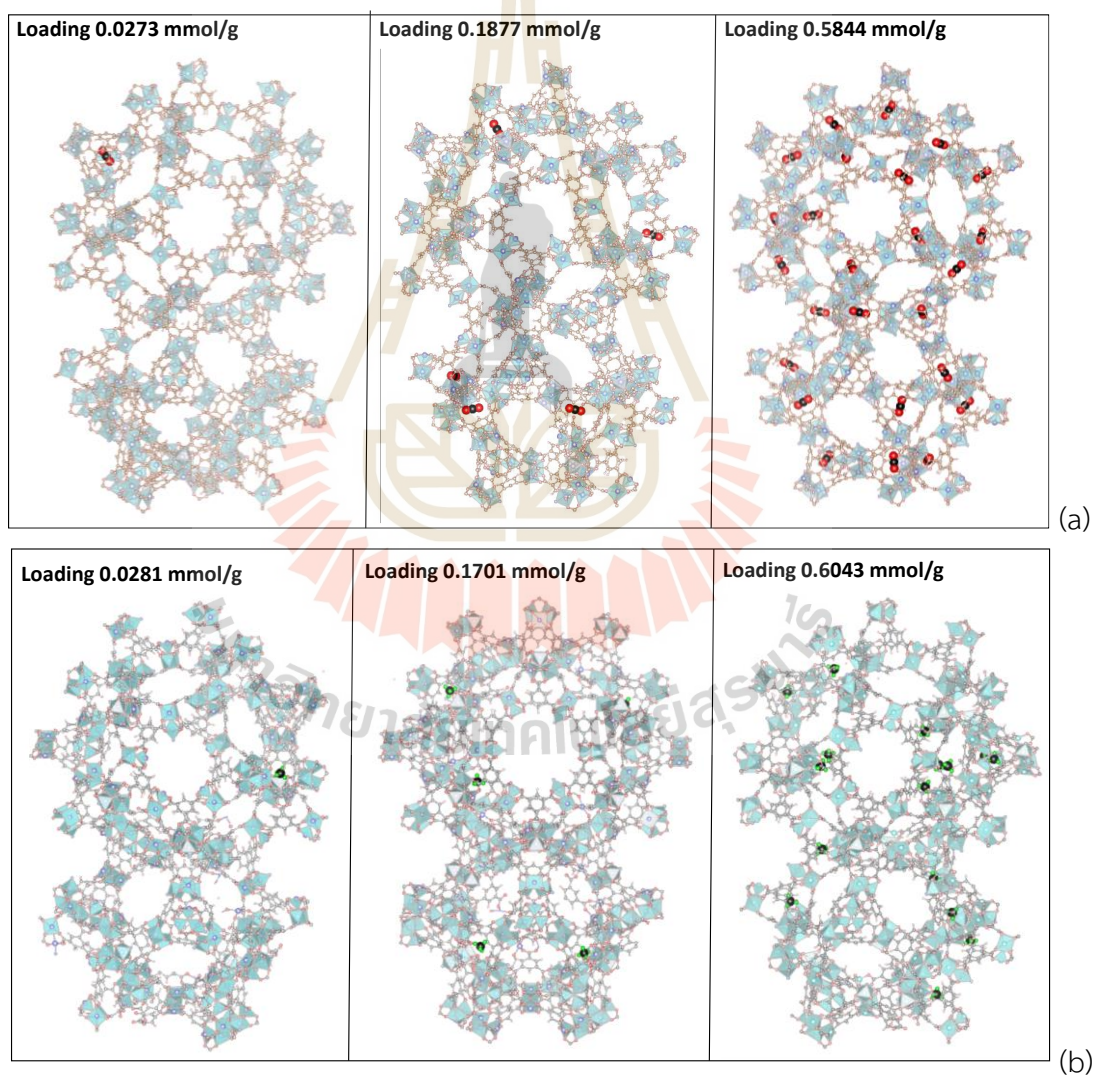
รูปที่ 4.64 กราฟความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-101(Cr) และมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K



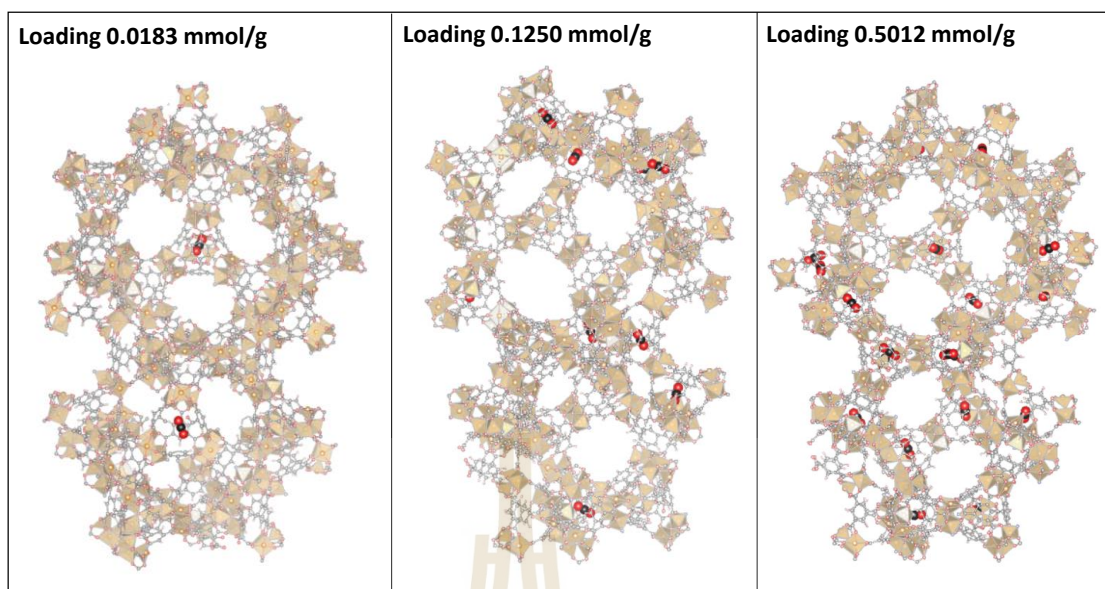
รูปที่ 4.65 กราฟความร้อนจากการดูดซับระหว่าง $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ $\text{CH}_4\text{-MILs}$ และความร้อนจากการดูดซับที่เกิดขึ้นทั้งหมด และความร้อนของการดูดซับที่เกิดจากการดูดซับของอะตอมแต่ละตัวของตัวดูดซับ MIL-53(Fe) ที่อุณหภูมิ 298 K

จากรูปที่ 4.52-4.65 สามารถบอกถึงปริมาณความร้อนสูงสุดที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุลนี้ ซึ่งความร้อนจากการดูดซับนอกจากช่วยอธิบายกลไกการดูดซับสามารถช่วยในการออกแบบหอดูดซับอีกด้วยโดยอาศัยข้อมูลการคายความร้อนที่สูงที่สุด พฤติกรรมการคายความร้อนหลังดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 1 มีปริมาณการคายความร้อนจากการดูดซับสูง เนื่องด้วย โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนตัวแรกถูกดูดซับอยู่ในซูเปอร์เททราฮีดรอน (Supertetrahedron) ดังแสดงในรูปที่ 4.66-4.67 โครงสร้างโมเลกุลของซูเปอร์เททราฮีดรอนประกอบด้วยอะตอมอย่างหนาแน่นส่งผลให้ภายในโครงสร้างนี้สามารถดึงดูดโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีที่สุดในบริเวณนี้แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับและอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด (C1 C2 และ C3) มีนัยยะสำคัญมากที่สุดต่อแรงดึงดูดระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์-MILs นอกจากนี้อะตอม O2 M1 (unsaturated metal site) O3 M2 (saturated metal site) H และ O1 มีนัยยะสำคัญรองลงมาตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.53 4.55 4.60 และ 4.62 และสำหรับ MIL-101(Cr) อะตอม C3 มีนัยยะสำคัญมากที่สุด รองลงมาคืออะตอม C2 C1 O2 H O3 O1 Cr1 และ Cr2+F มีนัยยะสำคัญรองลงมาตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.57 และ 4.64 ถึงแม้โครงสร้างโมเลกุลของ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) เชื่อมต่อโครงสร้างด้วยซูเปอร์เททราฮีดรอนเหมือนกันแต่โครงสร้างซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) แตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 2.12 อันส่งผลให้แรงดึงดูดต่อโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนแตกต่างกัน เมื่อความดันสูงขึ้นโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับในซูเปอร์เททราฮีดรอนโดยไม่ถูกดูดซับในบริเวณอื่นจนกระทั่งซูเปอร์เททราฮีดรอนทั้งหมดถูกเติมเต็มด้วยโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ยกเว้น MIL-101(Cr) ถึงแม้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ถูกเติมเต็มในซูเปอร์เททราฮีดรอนก่อนแต่กลับไม่ถูกเติมเต็มจนหมดก่อนจะถูกดูดซับก่อนบริเวณอื่น (ดังรูปที่ 4.68) อันเนื่องจากโครงสร้างซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-101(Cr) มีความหนาแน่นของอะตอมน้อยกว่า MIL-100(M) ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างอะตอมของ MIL-101(Cr) น้อยกว่า MIL-100(M) อีกทั้งโครงสร้างของซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) สามารถดูดซับโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้เพียงตัวเดียวส่งผลให้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนอยู่ห่างกันอันเป็นผลให้ไม่มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลตัวถูกดูดซับด้วยกันเองในบริเวณนี้ ตรงกันข้ามกับ MIL-101(Cr) ภายในซูเปอร์เททราฮีดรอนสามารถดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ 2 ตัวอันเนื่องจากโครงสร้างซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-101(Cr) มีขนาดใหญ่กว่า MIL-100(M) แสดงดังรูปที่ 2.12 เนื่องด้วยสาเหตุนี้ส่งผลให้ในช่วงบริเวณที่ 1 หรือที่ความดันต่ำ MIL-100(M) สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีกว่า MIL-101(Cr) โดยอาศัยข้อมูลการกระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน 1 และ 2 มิติ (แสดงในภาคผนวก ก) ในงานนี้เรานิยามมุม α และ θ เป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ $O=C=O$ ของโมเลกุล

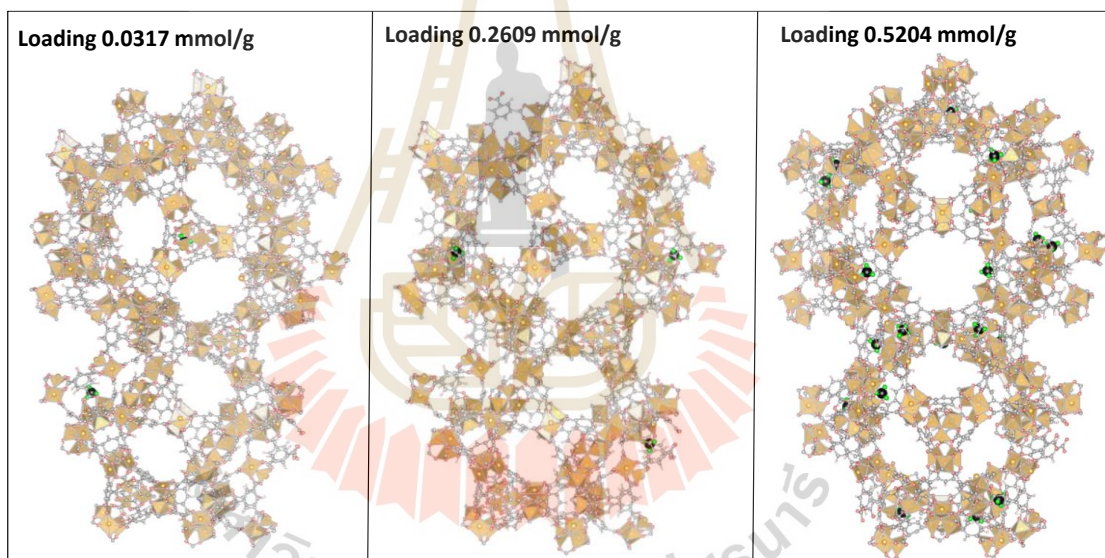
คาร์บอนไดออกไซด์และแนว xyz สำหรับกราฟโอเรียนเทชัน (Orientation) แสดงดังรูปที่ 4.70a แต่ ละโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกคำนวณมุม α และ θ อยู่ในช่วง $0-180^\circ$ ในการเก็บค่า α และ θ เราแบ่งขนาดขนาดกล่องออกเป็นทีละ 2° ยกตัวอย่างเช่น $0-2^\circ$, $2-4^\circ$, $4-6^\circ$, ..., $178-180^\circ$ และนำเสนอในกราฟโครงร่าง (Contour plot) ซึ่งกราฟโอเรียนเทชันบ่งบอกถึงโมเลกุล คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับอย่างเป็นรูปแบบต่อพื้นผิวของรูพรุน แสดงดังรูปที่ 4.70b (Klomkliang, Khongtor et al. 2021) สำหรับ MIL-53(Fe) ถูกดูดซับในพื้นที่โพรงทั้งหมดในบริเวณ ที่ 1 (ดังรูปที่ 4.69) นอกจากนี้ความร้อนจากการดูดซับของอะตอม C3 มีมากที่สุด รองลงมาคือ O2 C2 C1 H1 O1 และ H2 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.58 และ 4.65



รูปที่ 4.66 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน

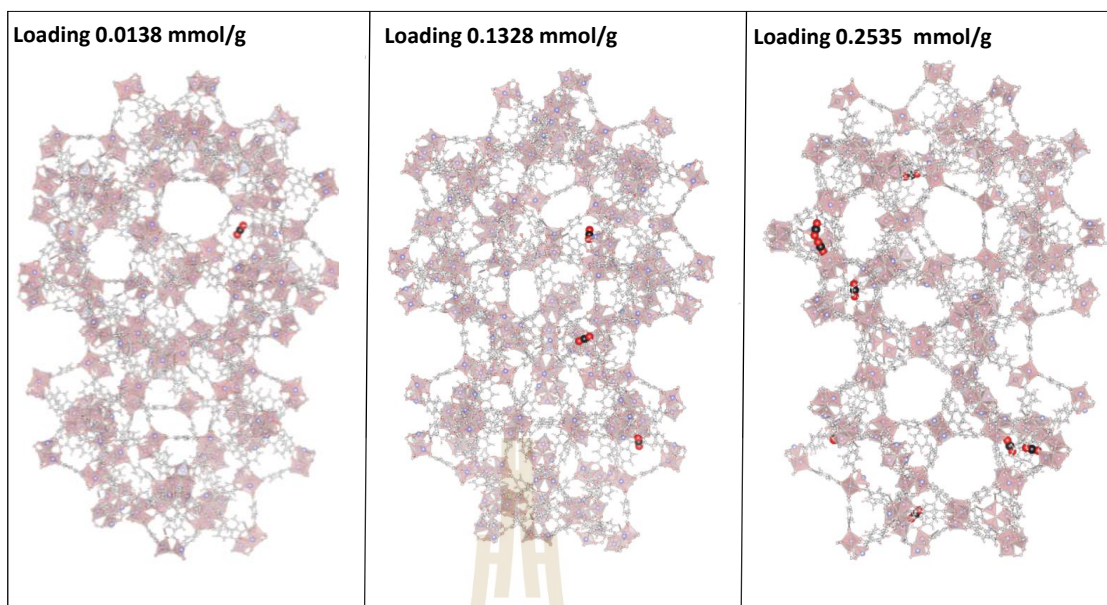


(a)

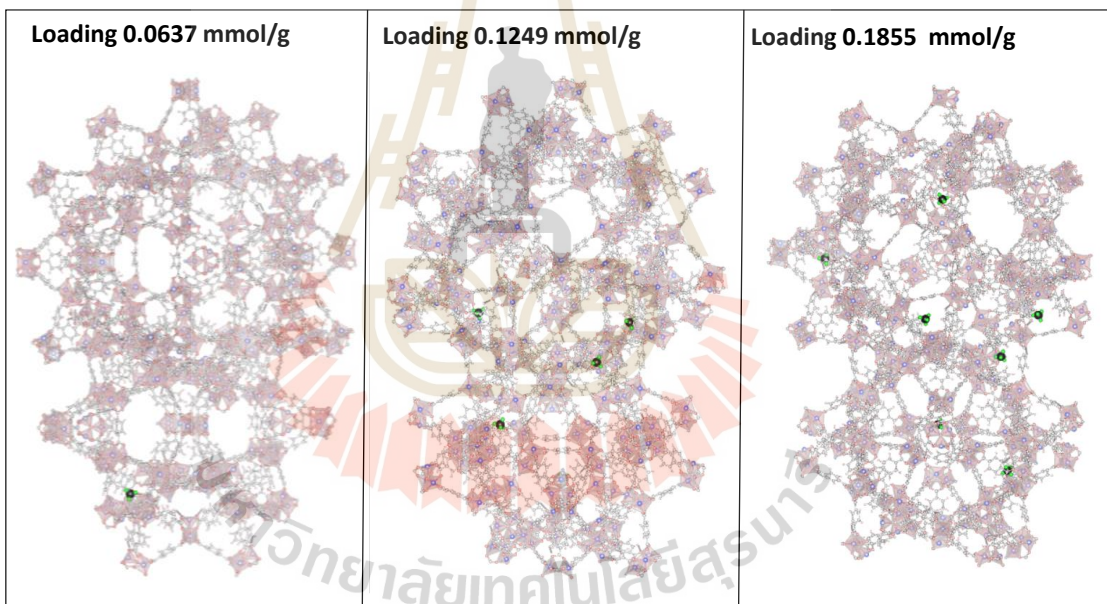


(b)

รูปที่ 4.67 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน

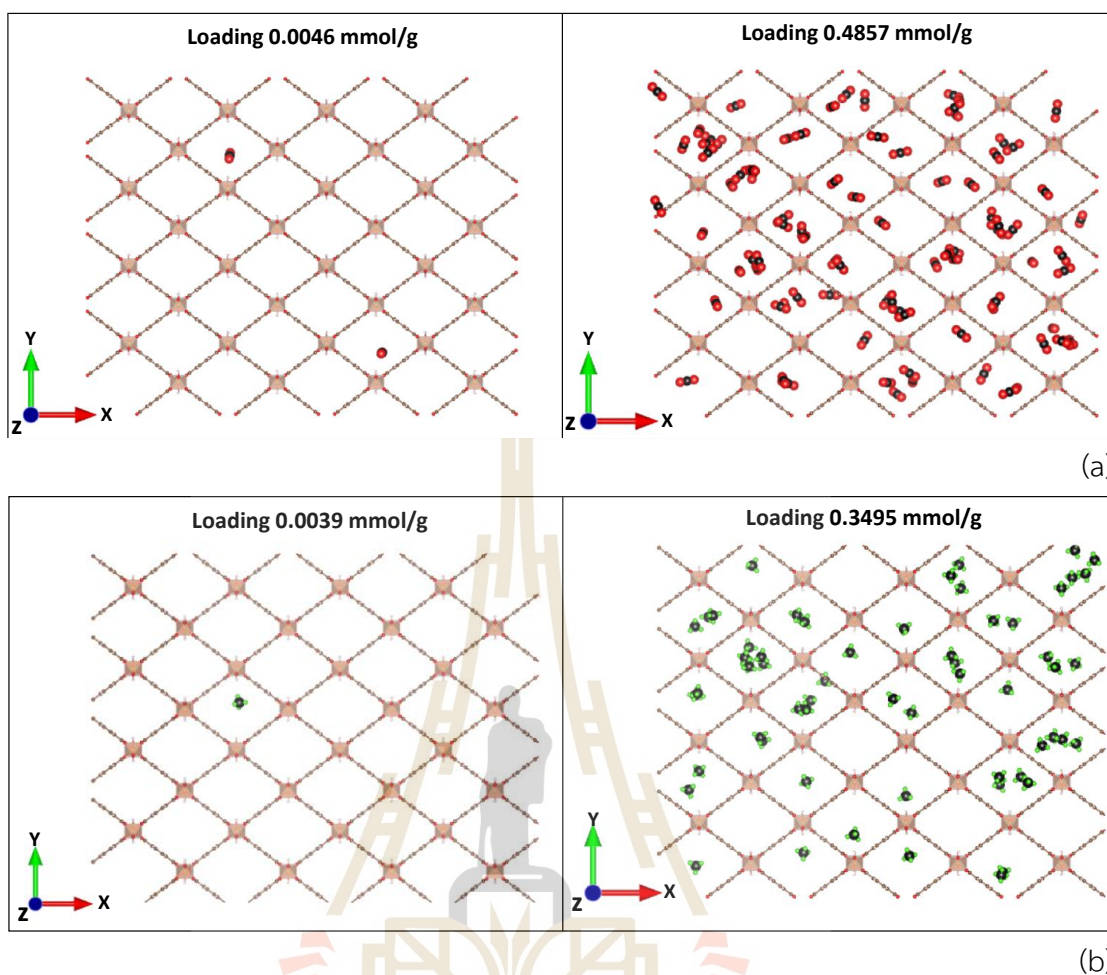


(a)

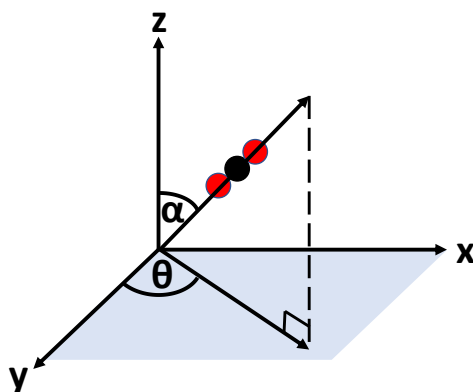


(b)

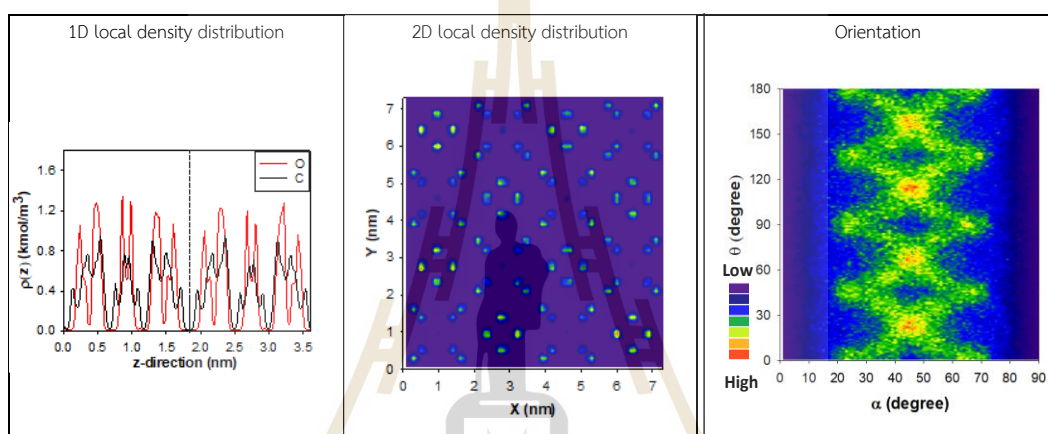
รูปที่ 4.68 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน



รูปที่ 4.69 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-53(Fe) ในบริเวณที่ 1 โดยแสดงรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ที่ปริมาณการดูดซับแตกต่างกัน



(a)

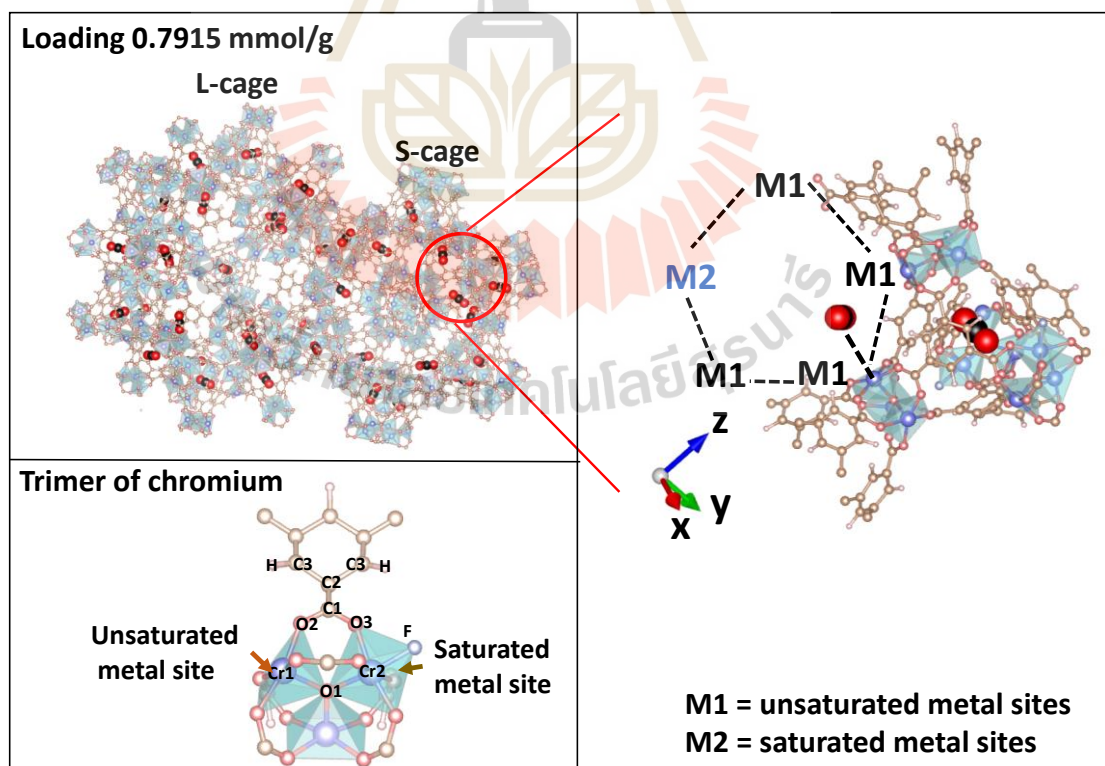


(b)

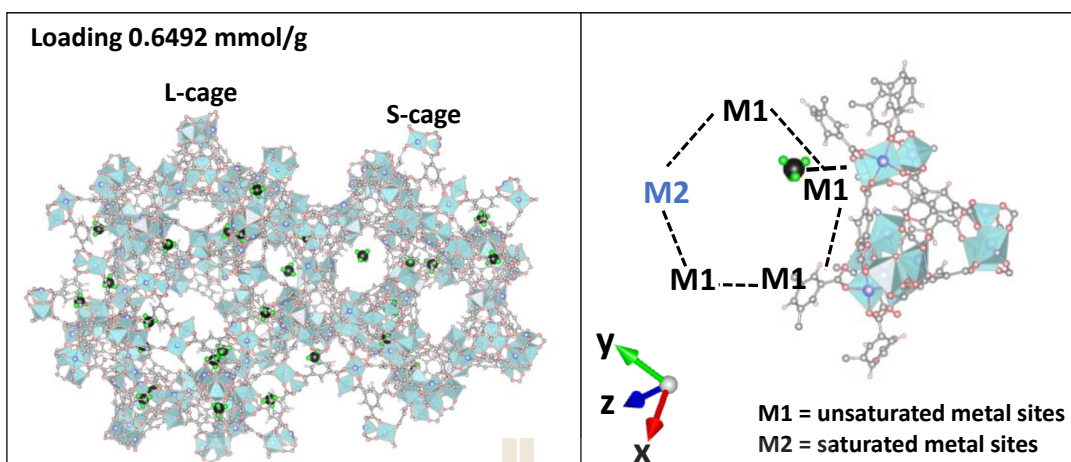
รูปที่ 4.70 (a) ภาพโอเรียนเทชันของคาร์บอนไดออกไซด์และ (b) กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชันของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) ที่ปริมาณการดูดซับ 0.5844 mmol/g

ในบริเวณที่ 2 MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ความร้อนจากการดูดซับจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากความร้อนจากการดูดซับระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนกับอะตอม C O₂ และ O₃ ลดลงอันเนื่องมาจากโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และถูกดึงดูดพื้นที่อื่นนอกเหนือซูเปอร์เททราฮีดรอน โดยในบริเวณที่ 2 นี้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับบนโลหะไม่อิ่มตัว (unsaturated metal sites หรือ M1) ดังแสดงในรูป 4.71-4.72 อย่างไรก็ตาม โลหะไม่อิ่มตัวนี้เป็นส่วนประกอบในโครงสร้างของหน้าต่างห้าและหกเหลี่ยม (pentagonal และ hexagonal window) ของรูพรุนขนาดเล็ก (S-cage) และขนาดใหญ่ (L-cage) ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.75 หน้าต่างห้าเหลี่ยมของรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดใหญ่ของ MIL-100(M) สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 รูปแบบ 1) มีโลหะไม่อิ่มตัว 1 ตัวและโลหะไม่อิ่มตัว 4 ตัว 2) มีโลหะไม่อิ่มตัวอยู่ติดกัน 2 ตัวและโลหะไม่อิ่มตัว 3 ตัว และ 3) มี 2 โลหะไม่อิ่มตัวห่างกันและโลหะไม่อิ่มตัว 3 ตัว ในทางตรงข้ามหน้าต่างหกเหลี่ยมเป็นส่วนประกอบของรูพรุนขนาดใหญ่เท่านั้นโดยหน้าต่างนี้สามารถแบ่งออกได้

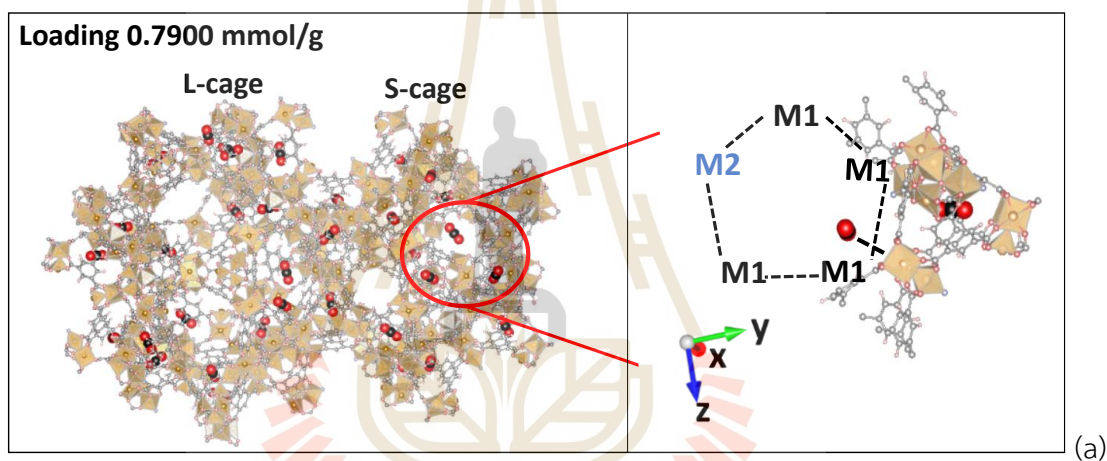
เพียง 1 รูปแบบสำหรับ MIL-100(M) โดยประกอบด้วยโลหะอิมตัวสลักับโลหะไม่อิมตัว ในหน้าต่างเหล่านี้หน้าต่างห้าเหลี่ยมรูปแบบที่ 1 มีความสามารถดึงดูดโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้สูงที่สุดเนื่องด้วยในหน้าต่างนี้ประกอบด้วยโลหะไม่อิมตัว 4 ตัวถูกเชื่อมต่อกับโลหะอิมตัวเพียงตัวเดียว ตรงกันข้ามกับ MIL-101(Cr) ประกอบด้วยหน้าต่างห้าเหลี่ยมอย่างละ 1 ชนิด (รูปที่ 4.74) อีกทั้งจากรูปที่ 4.53 4.55 4.57 4.60 4.62 และ 4.64 กราฟความร้อนจากการถูกขับของอะตอมแต่ละตัวใน MILs กับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบ่งบอกว่าโลหะไม่อิมตัว (M1 คือ Cr1 และ Fe1) มีปริมาณความร้อนสูงกว่าโลหะอิมตัว (M2 คือ Cr1 และ Fe1) อันบอกได้ว่าโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสามารถถูกดูดซับบนโลหะไม่อิมตัวดีกว่าโลหะอิมตัว อย่างไรก็ตามโลหะไม่อิมตัวนี้สามารถดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพียง 1 โมเลกุลดังรูปที่ 4.71-4.74 ดังนั้นในบริเวณที่ 2 โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับบนโลหะไม่อิมตัวเพียงตัวเดียวเพื่อเติมเต็มในบริเวณนี้ก่อนคล้ายกับบริเวณที่ 2 อย่างไรก็ตามหน้าต่างเหล่านี้มีขนาดใหญ่กว่าซูเปอร์เททราฮีดรอน อีกทั้งโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับในบริเวณที่ 1 และ 2 ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของซูเปอร์เททราฮีดรอนเท่านั้นส่งผลให้ในบริเวณที่ 2 นี้ความร้อนจากการดูดซับทั้งหมดลดลงอย่างรวดเร็วและความร้อนจากการดูดซับระหว่างโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยตัวเองเพิ่มขึ้นเล็กน้อย



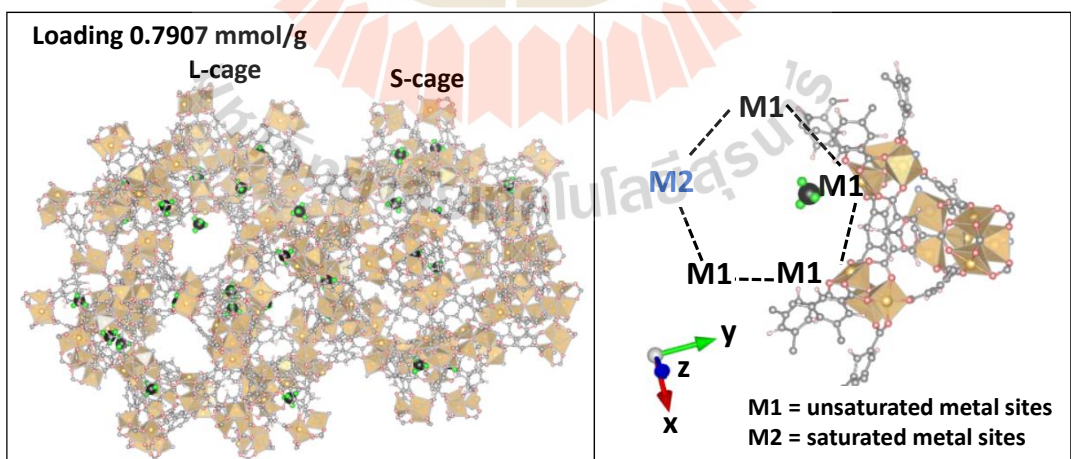
รูปที่ 4.71 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง ได้แก่ รูปทรงขนาดเล็ก รูปทรงขนาดใหญ่ หน้าต่างห้าเหลี่ยม และไตรเมอร์ของโครเมียม



รูปที่ 4.72 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรรมการดูดซับมีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้าเหลี่ยม

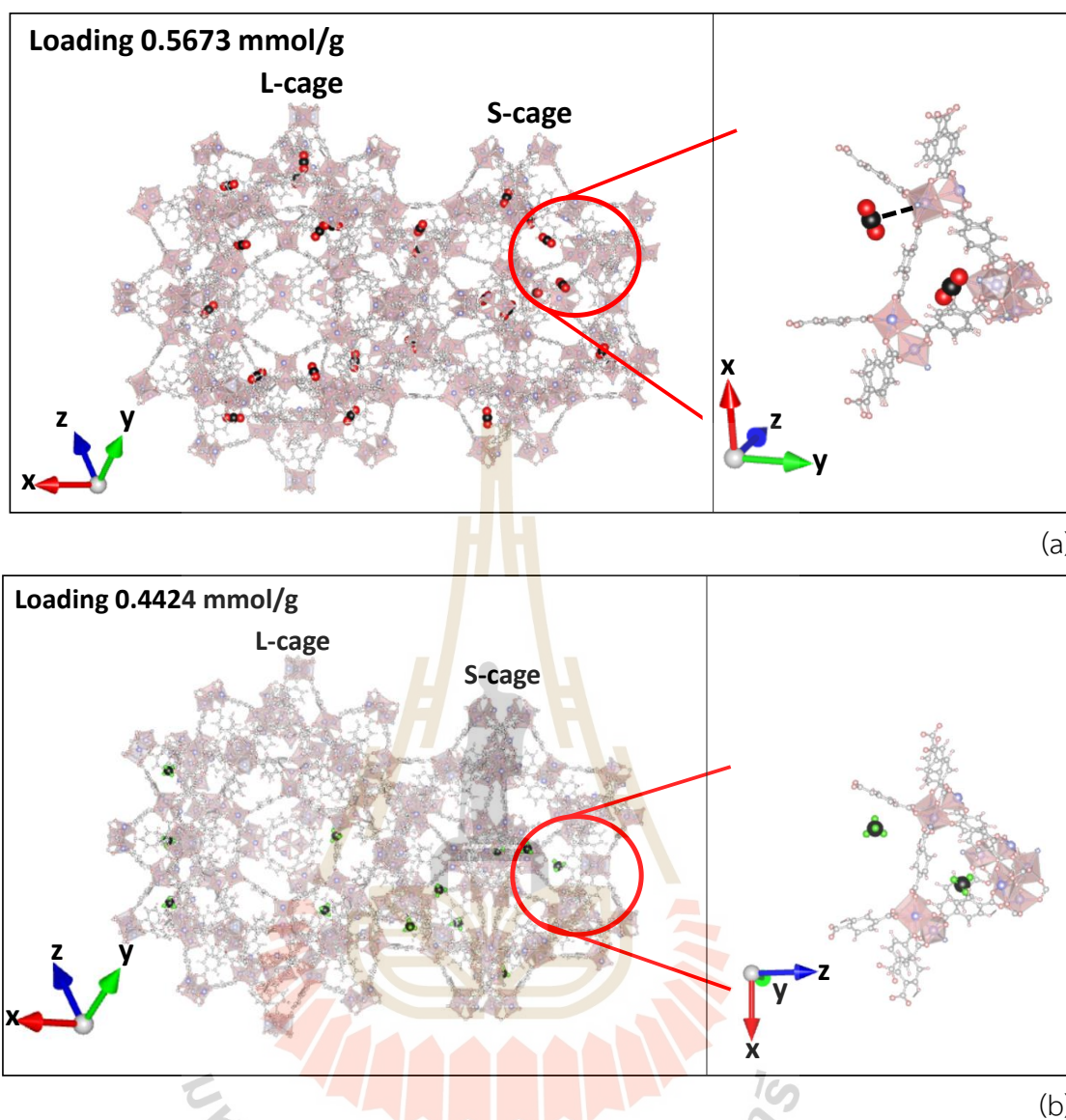


(a)

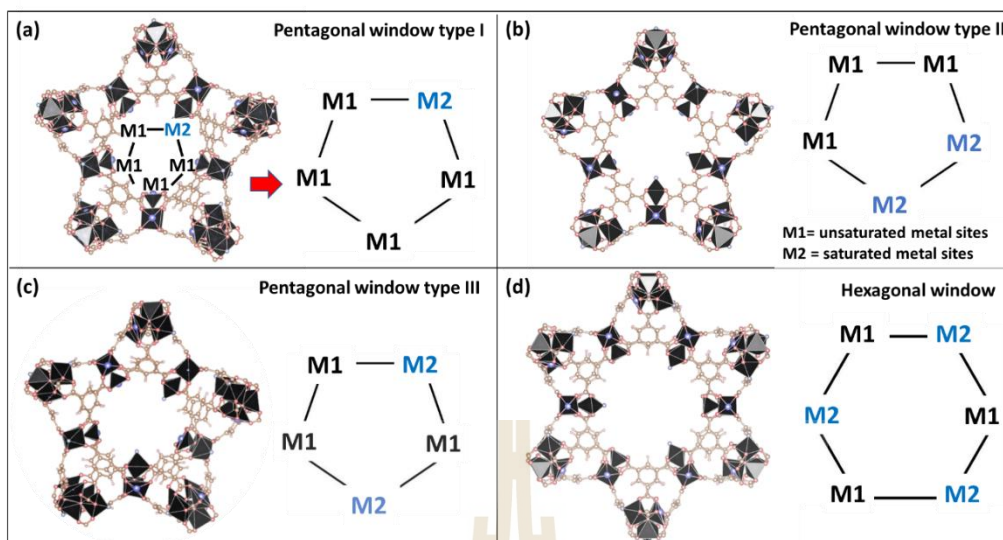


(b)

รูปที่ 4.73 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรรมการดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้าเหลี่ยม

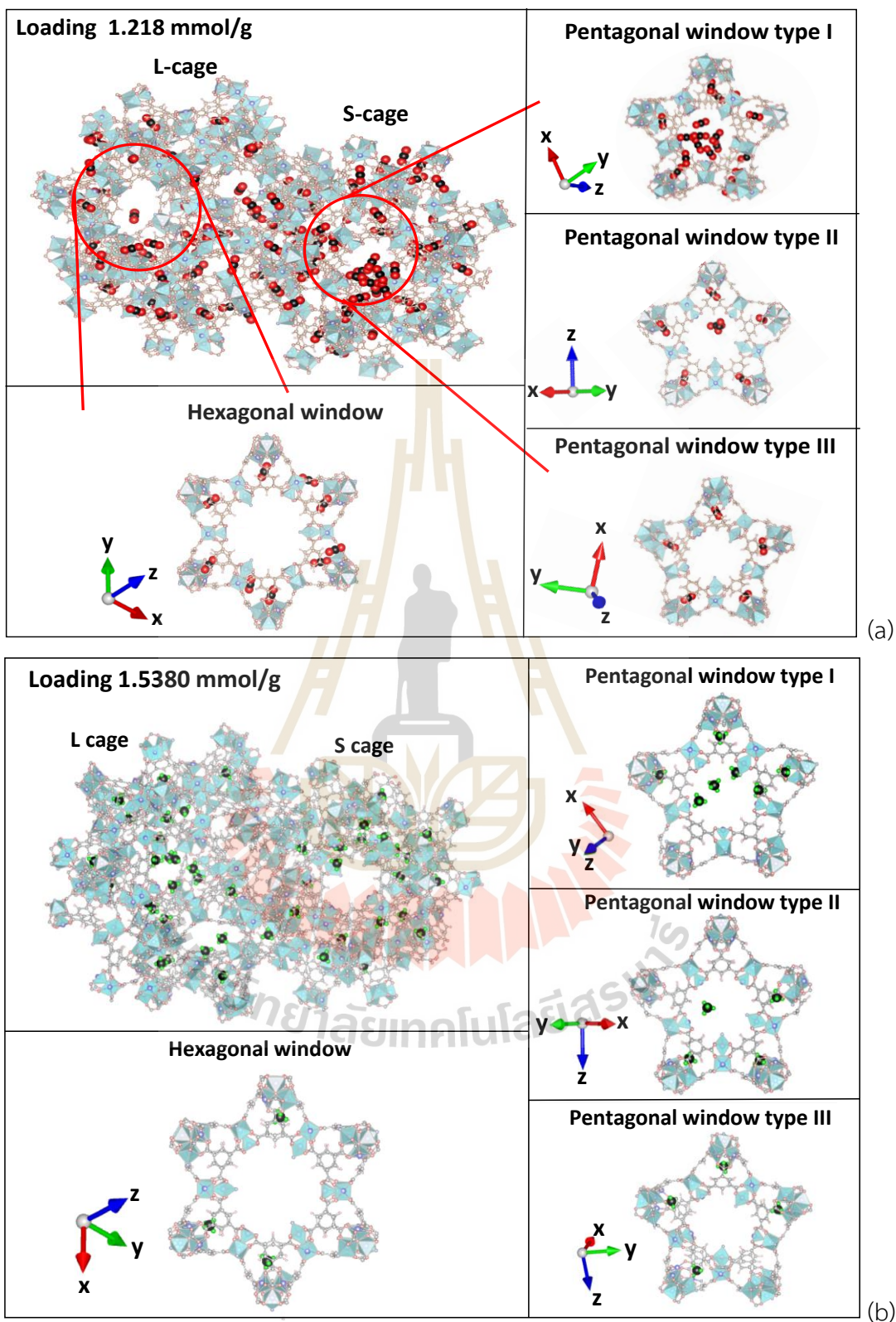


รูปที่ 4.74 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 2 ซึ่งแสดงรูพรุนขนาดเล็ก ขนาดใหญ่ และหน้าต่างห้าเหลี่ยม

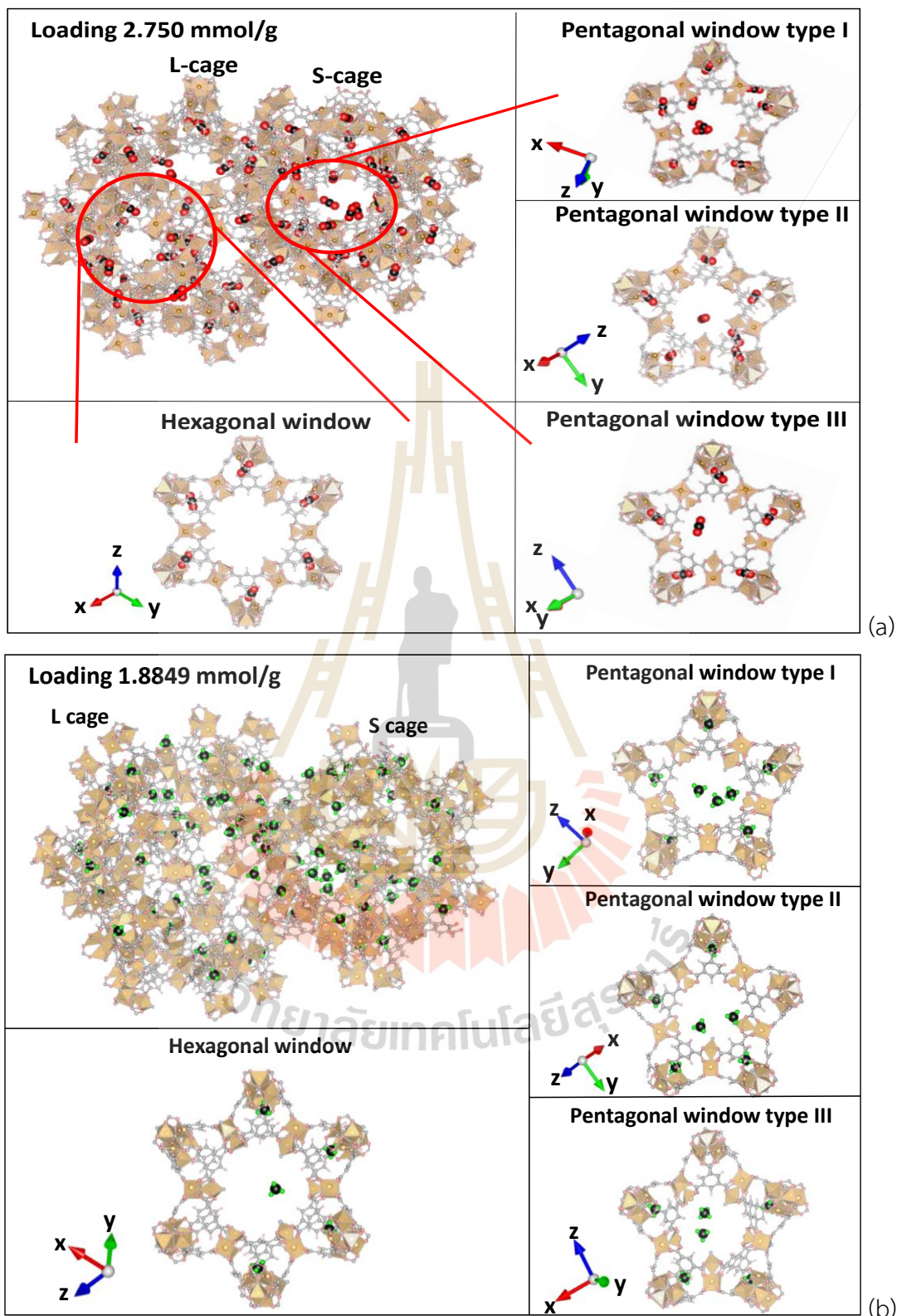


รูปที่ 4.75 หน้าต่างห้าเหลี่ยมของรูพรุนขนาดเล็ก (a) รูปแบบที่ 1 (b) รูปแบบที่ 2 (c) รูปแบบที่ 3 และ (d) หน้าต่างหกเหลี่ยมของรูพรุนขนาดใหญ่

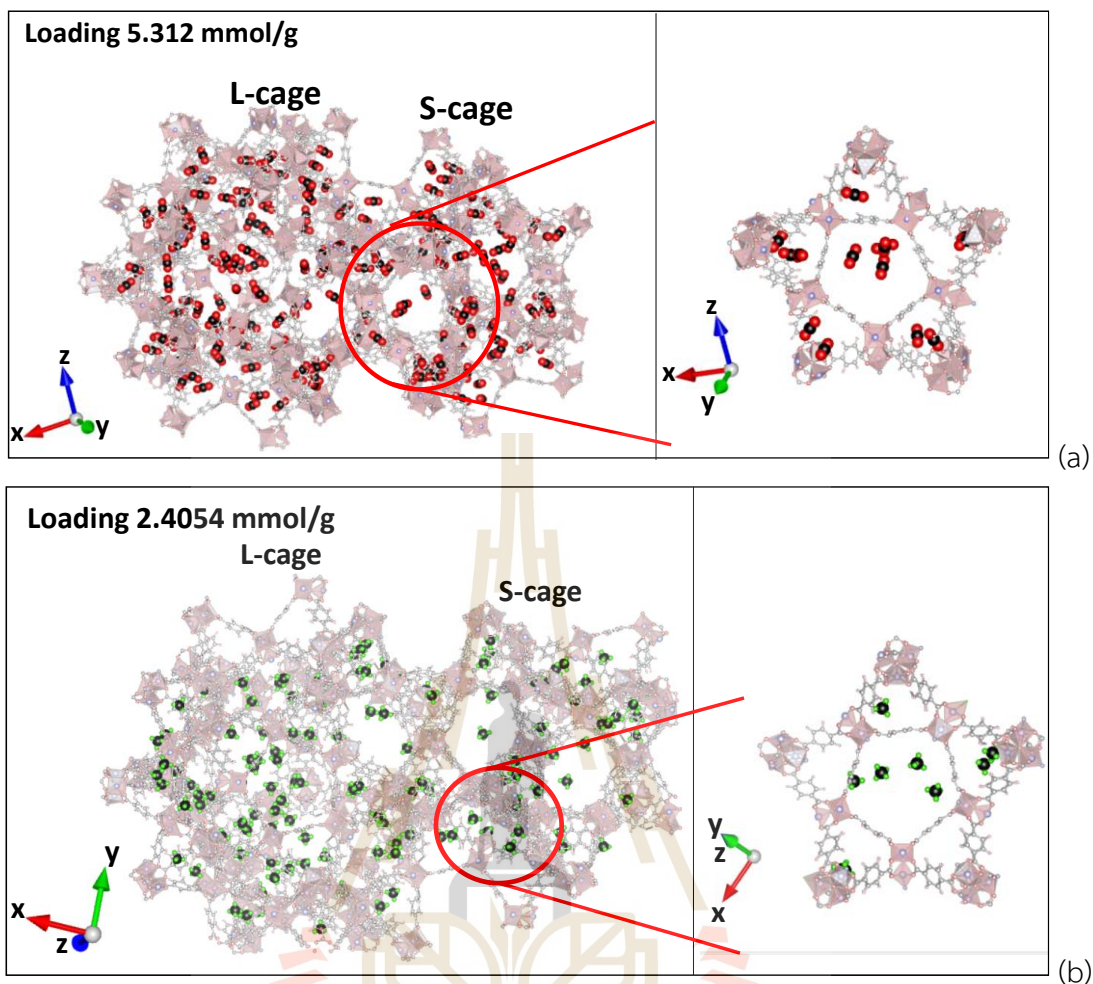
ในบริเวณที่ 3 หน้าต่างห้าเหลี่ยมมีแรงดึงดูดโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ น้อยลง อย่างไรก็ตามหน้าต่างห้าเหลี่ยมรูปแบบที่ 1 ยังคงมีแรงดึงดูดสูงที่สุดในบริเวณที่ 3 เพราะถึงแม้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ถูกดูดซับในบริเวณที่ 2 แต่หน้าต่างห้าเหลี่ยมรูปแบบที่ 1 ยังเหลือโลหะไม่อิ่มตัวมากกว่าหน้าต่างชนิดอื่นๆ เมื่อเกิดการดูดซับเพิ่มขึ้นในบริเวณนี้ของ MIL-100(M) และ MIL-101(Cr) โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะถูกดูดซับตรงโลหะไม่อิ่มตัว ก่อนหลังจากนั้นจะเริ่มเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยกันส่งผลให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับใกล้กันดังรูปที่ 4.76-4.78 เนื่องด้วยพฤติกรรมนี้ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนกับ MIL-100(M) เกือบที่จะคงที่แต่แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยกันเองเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 4.76 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูปขนาดเล็ก รูปขนาดใหญ่ หน้าต่างห้าเหลี่ยม และหน้าต่างหกเหลี่ยม



รูปที่ 4.77 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูพรุนขนาดเล็ก รูพรุนขนาดใหญ่ หน้าต่างห้าเหลี่ยม และหน้าต่างหกเหลี่ยม

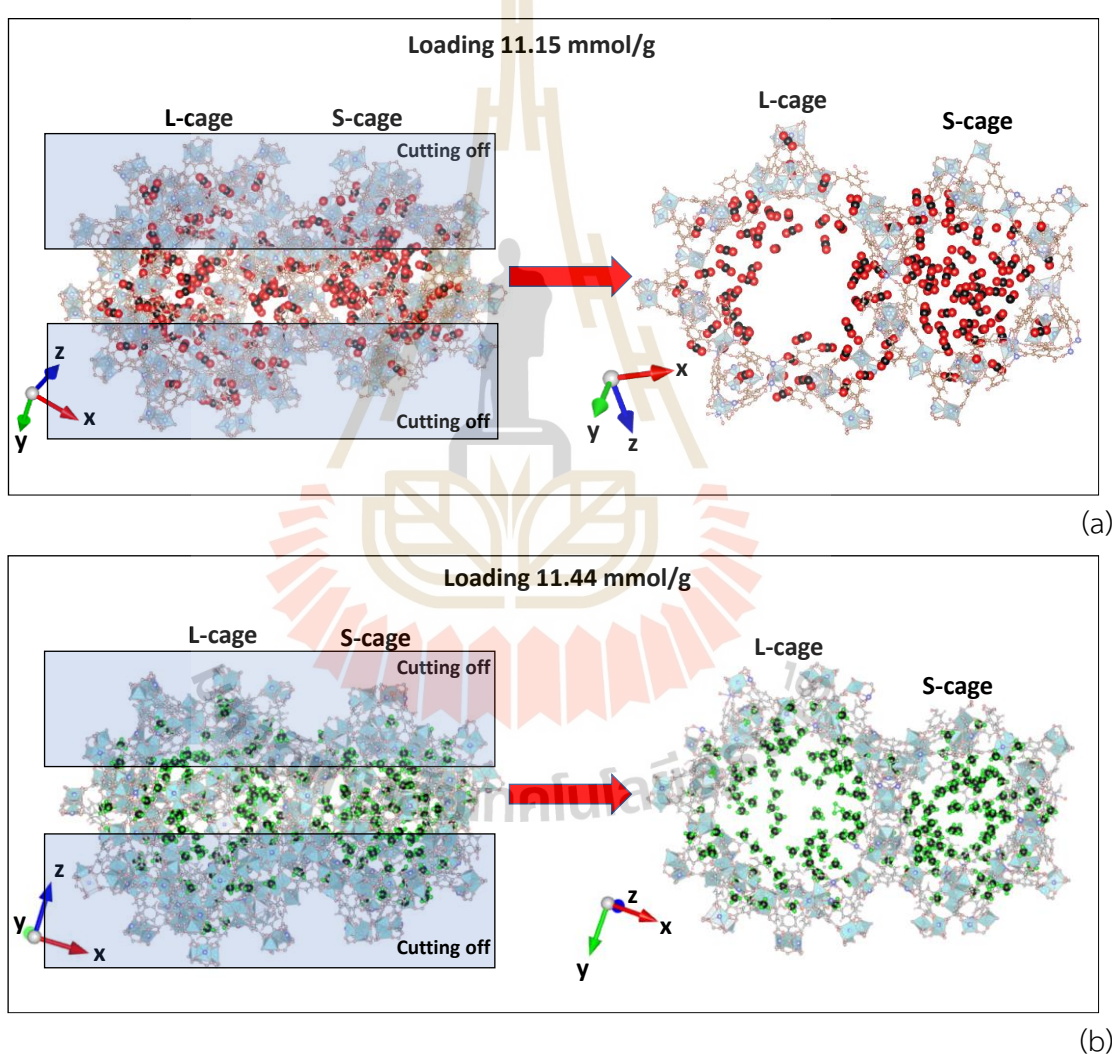


รูปที่ 4.78 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์ และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 3 ซึ่งแสดงหลายมุมมอง เช่น รูปทรงขนาดเล็ก รูปทรงขนาดใหญ่ หน้าต่างห้าเหลี่ยม และหน้าต่างหกเหลี่ยม

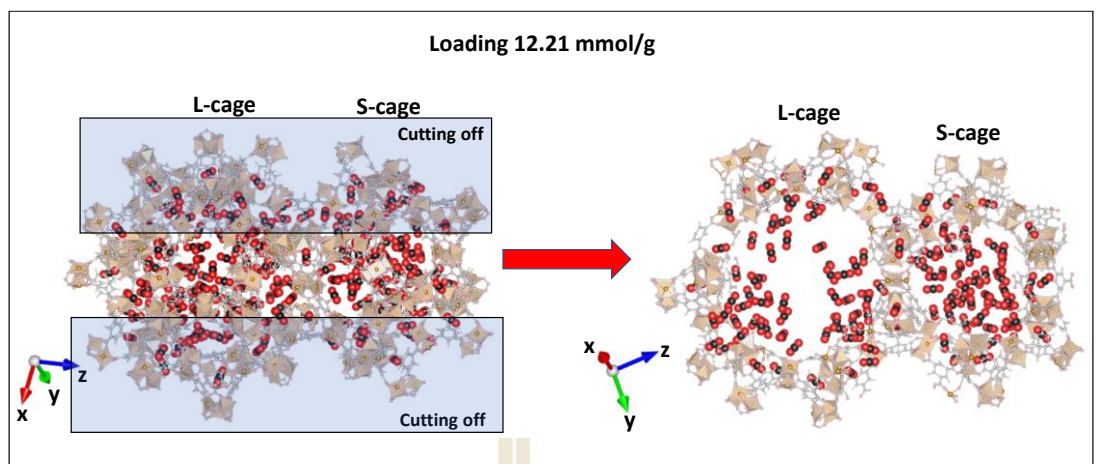
เมื่อปริมาณการดูดซับสูงถึงบริเวณที่ 4 ขึ้นไป พฤติกรรมคายความร้อนแสดง 2 พฤติกรรมเพิ่มเติม ซึ่งในบริเวณที่ 4 ความร้อนจากการดูดซับทั้งหมดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยตัวเอง (รูปที่ 4.52-4.65) อีกทั้งในบริเวณนี้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกเติมเต็มในรูปทรงขนาดเล็กก่อนรูปทรงขนาดใหญ่ดังรูป 4.79-4.81 เนื่องจากภายในรูปทรงขนาดเล็กมีพื้นที่น้อยกว่ารูปทรงขนาดใหญ่ส่งผลให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ถูกดูดซับอยู่ใกล้กันมากกว่าส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยตัวเองมากกว่าในรูปทรงขนาดใหญ่

ในบริเวณที่ 5 รูปทรงขนาดเล็กและขนาดใหญ่ของ MILs ถูกเติมเต็มอย่างสมบูรณ์ อีกทั้งพฤติกรรมของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในบริเวณนี้ถูกจัดเรียงใหม่ในรูปทรงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการบรรจุในรูปทรงดังรูปที่ 4.82-4.85 ดังนั้นความร้อนจากการดูดซับระหว่างตัวดูดซับ

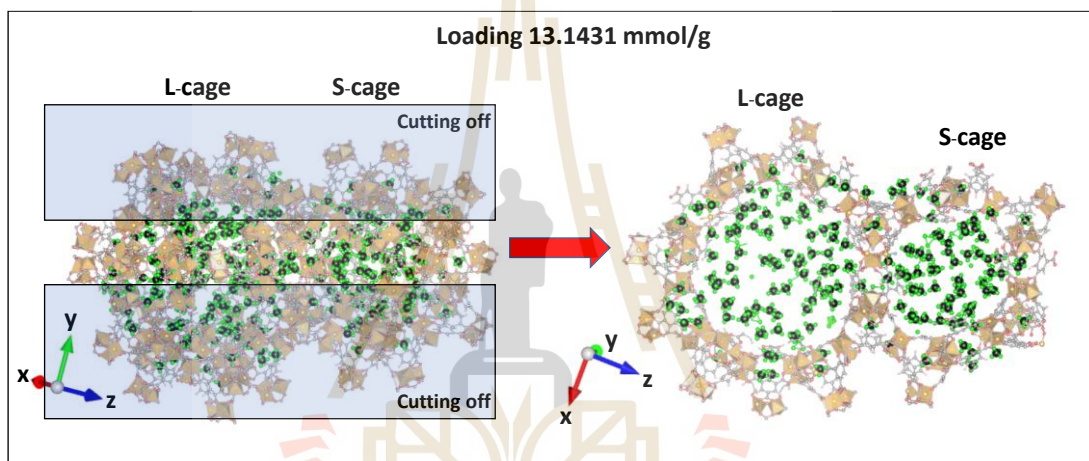
และโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จะมีเทนจึงเกิดการผันผวน ดังแสดงในรูปที่ 4.52-4.65 อีกทั้งพบว่า ปริมาณการดูดซับจนถึงมีรูพรุนของ MIL-101(Cr) สูงกว่า MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ถึงแม้ในช่วงความดันต่ำมีปริมาณการดูดซับได้น้อยกว่าเพราะโครงสร้างซูเปอร์เททราฮีดรอนของ MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ดึงดูดโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่า MIL-101(Cr) แต่เมื่อความดันสูงขึ้นขนาดโครงสร้างหรือรูพรุนของ MIL-101(Cr) มากกว่า MIL-100(Cr) และ MIL-100(Fe) ส่งผลให้มีพื้นที่ในการบรรจุโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทนมากกว่า อันส่งผลให้ที่ความดันสูง MIL-101(Cr) มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสูงที่สุด



รูปที่ 4.79 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรการดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 4

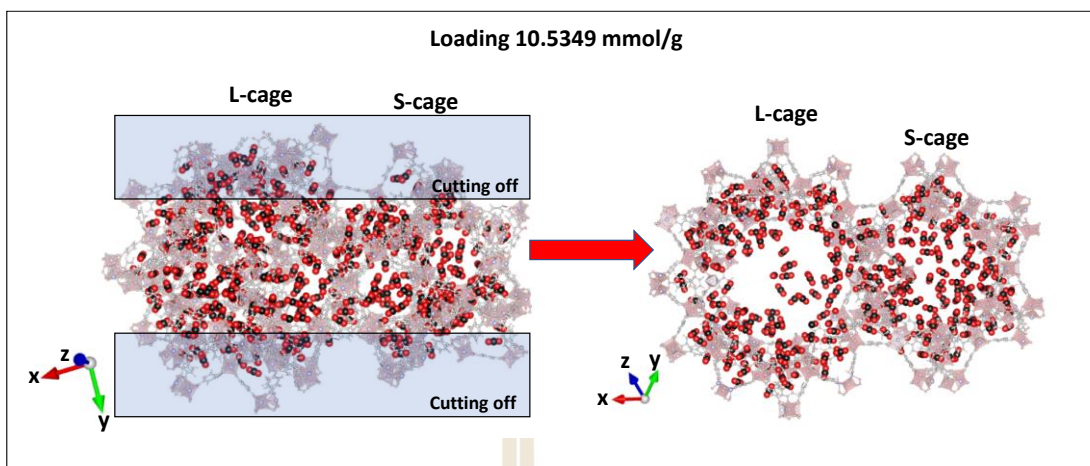


(a)

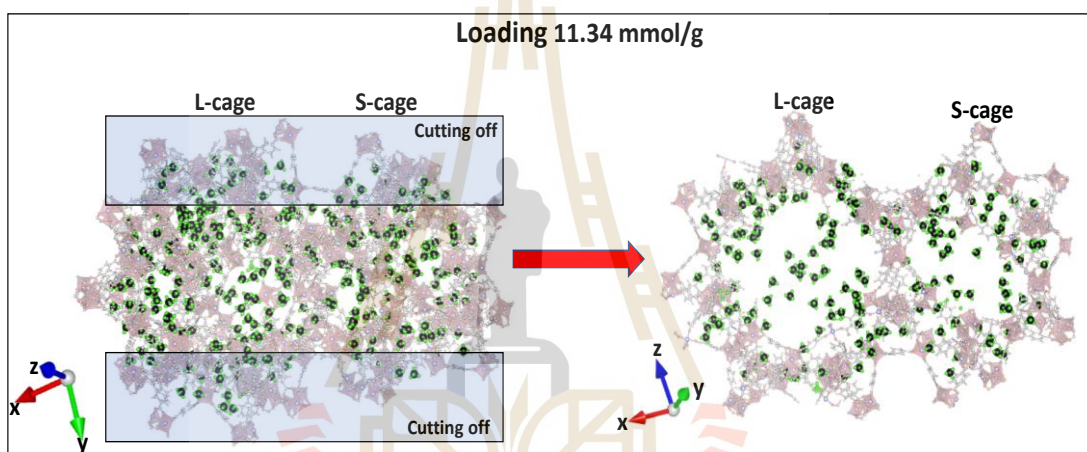


(b)

รูปที่ 4.80 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 4

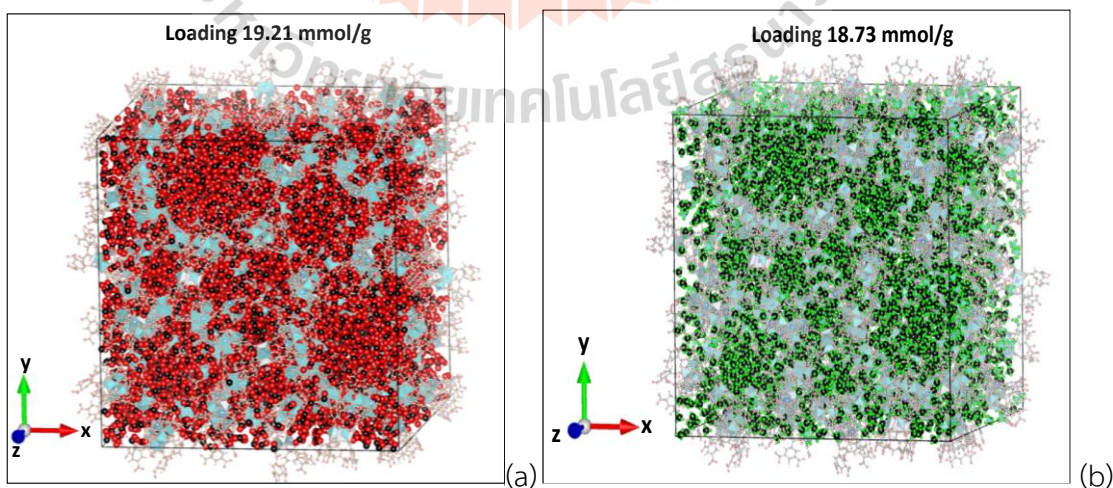


(a)

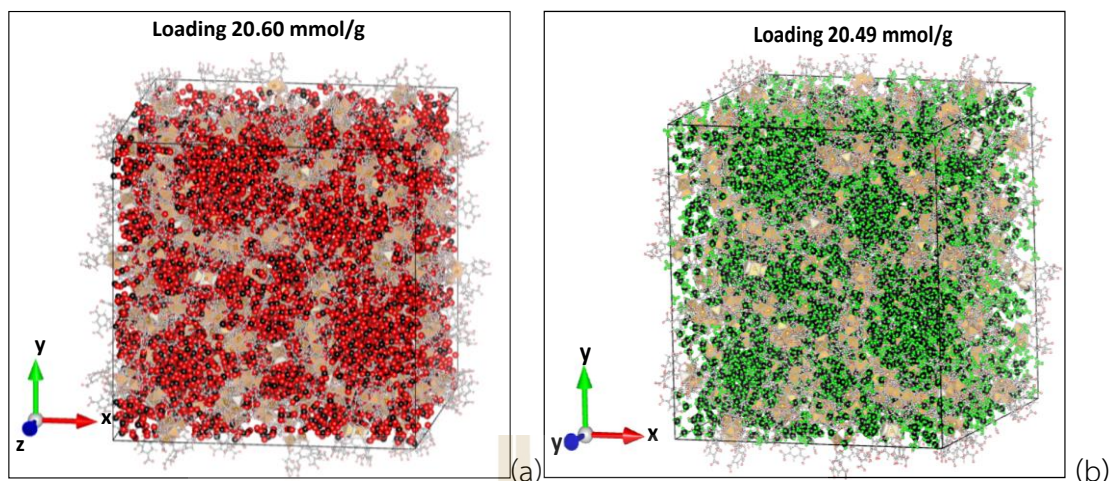


(b)

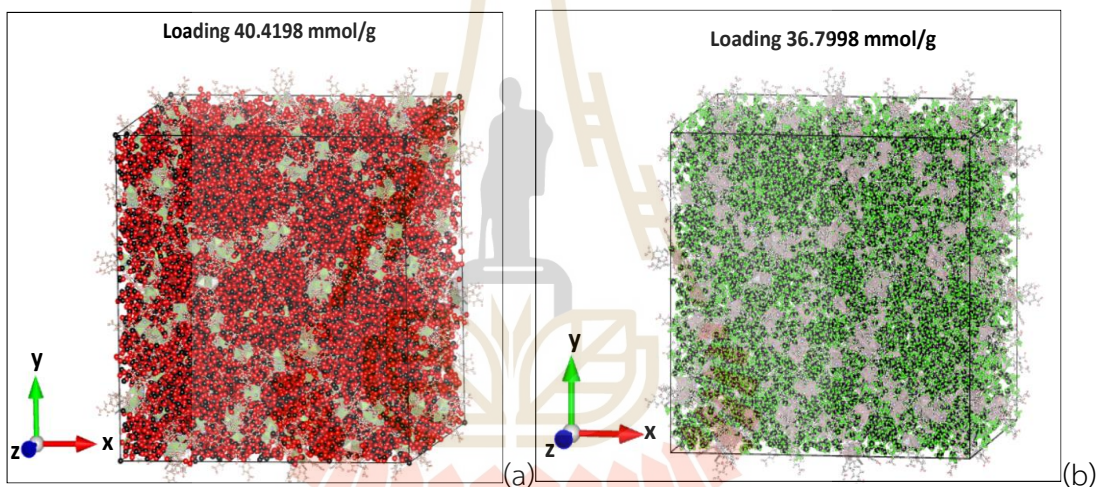
รูปที่ 4.81 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 4



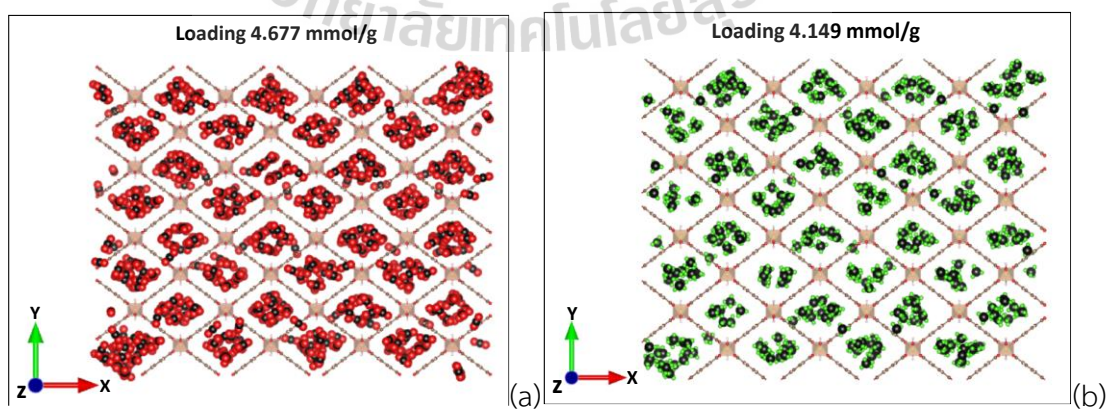
รูปที่ 4.82 ภาพถ่ายพฤติกรรมดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Cr) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด



รูปที่ 4.83 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรรมการดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-100(Fe) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด



รูปที่ 4.84 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรรมการดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-101(Cr) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด



รูปที่ 4.85 ภาพถ่ายพฤติกรรมกรรมการดูดซับ (a) คาร์บอนไดออกไซด์และ (b) มีเทนใน MIL-53(Fe) ในบริเวณที่ 5 โดยแสดงหน่วยเซลล์ทั้งหมด

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จนถึงความดัน 1 bar และอาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลเพื่ออธิบายกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 ตัวดูดซับ MILs ที่สังเคราะห์เมื่อผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน พบว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดสูงขึ้น และจากผลการวิเคราะห์ลักษณะผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD) พบว่าหลังการปรับปรุงพื้นผิวส่งผลให้ลักษณะผลึกของ MILs ที่สังเคราะห์ได้มีค่าอัตราความสูงของพีคเข้าใกล้ผล XRD ของแบบจำลองเชิงโมเลกุล

5.1.2 ผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับ MILs พบว่าที่อุณหภูมิ 273K สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 298 K อีกทั้งหลังการปรับปรุงพื้นผิวของตัวดูดซับ MILs มีปริมาณการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนสูงกว่าตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว

5.1.3 ผลจากแบบจำลองเชิงโมเลกุล GCMC ในงานวิจัยนี้มีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมีลักษณะใกล้เคียงกับการทดลอง อีกทั้งพบว่าไอโซเทอมการดูดซับแก๊สมีเทนจากแบบจำลองเชิงโมเลกุลมีลักษณะใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ความร้อนจากการดูดซับทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุลมีลักษณะใกล้เคียงกับผลการทดลองและในวารสารอื่นๆ

5.1.4 ความร้อนจากการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับ MILs ที่ได้จากแบบจำลองเชิงโมเลกุลสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 บริเวณ โดยในแต่ละบริเวณมีพฤติกรรมดูดซับแตกต่างกัน ได้แก่ 1) ดูดซับภายในซูเปอร์เทร่าฮีดรอน 2) ดูดซับบริเวณโลหะไม่อิมมิตัว 3) ดูดซับบริเวณหน้าต่างห้าและหกเหลี่ยม 4) ทั้งโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะถูกดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กจนเกือบเต็มก่อนรูพรุนขนาดใหญ่ และ 5) โมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับจนเต็มโครงสร้างโมเลกุลของตัวดูดซับ

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

จากการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับ MILs ก่อนและหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลสามารถศึกษาต่อยอดเพิ่มขึ้นได้ โดยทางผู้เขียนมีข้อเสนอแนะดังต่อไปนี้

5.2.1 เพิ่มการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิคอื่นเช่น โด๊ปไนโตรเจนเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันสำหรับการดูดซับแก๊สที่มีขั้ว

5.2.2 เพิ่มการศึกษาพฤติกรรมกลไกการดูดซับนอกเหนือจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนชนิดอื่น ได้แก่ ไฮโดรเจน น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น และตัวดูดซับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดอื่น ได้แก่ HKUST IRMOF หรือ MILs ชนิดอื่นๆ เป็นต้น

5.2.3 เพิ่มการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในอุตสาหกรรมจริงเพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับในพื้นที่ที่มีแก๊สชนิดอื่นอยู่

5.2.4 เพิ่มการศึกษาผลอุณหภูมิสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุล



เอกสารอ้างอิง

- Abid, H. R., Z. H. Rada, J. Shang and S. Wang. Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53. *Polyhedron*, 2016. 120: p. 103-111.
- Andriamitantsoa, R. S., W. Dong, H. Gao and G. Wang. Porous organic-inorganic hybrid xerogels for stearic acid shape-stabilized phase change materials. *New Journal of Chemistry*, 2017. 41(4): p. 1790-1797.
- Arstad, B., H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang and R. Blom. Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption*, 2008. 14(6): p. 755-762.
- Avgul, N. N., G. I. Berezin, A. V. Kiselev and I. A. Lygina. The adsorption and heat of adsorption of normal alcohols on graphitized carbon black. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1961. 10(2): p. 186-193.
- Bouguessa, R., L. Tarabet, K. Loubar, T. Belmrabet and M. Tazerout. Experimental investigation on biogas enrichment with hydrogen for improving the combustion in diesel engine operating under dual fuel mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(15): p. 9052-9063.
- Bourrelly, S., P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. 127(39): p. 13519-13521.
- Burtch, N. C., H. Jasuja and K. S. Walton. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 2014. 114(20): p. 10575-10612.

- Cabello, C. P., G. Berlier, G. Magnacca, P. Rumori and G. T. Palomino. Enhanced CO₂ adsorption capacity of amine-functionalized MIL-100(Cr) metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, 2015. 17(2): p. 430-437.
- Castro-Muñiz, A., F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón and T. Kyotani. Energy Storage on Ultrahigh Surface Area Activated Carbon Fibers Derived from PMIA. 2013. 6(8): p. 1406-1413.
- Chen, Y., F. Zhang, Y. Wang, C. Yang, J. Yang and J. Li. Recyclable ammonia uptake of a MIL series of metal-organic frameworks with high structural stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018. 258: p. 170-177.
- Choi, S., J. H. Drese and C. W. Jones. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*, 2009. 2(9): p. 796-854.
- Chowdhury, P., C. Bikkina and S. Gumma. Gas Adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(16): p. 6616-6621.
- Cimino, R., K. A. Cychoz, M. Thommes and A. V. Neimark. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. 437: p. 76-89.
- Cornell, W. D., P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. 117(19): p. 5179-5197.
- Costa, G. M. N., Y. Guerrieri, S. Kislansky, F. L. P. Pessoa, S. A. B. Vieira de Melo and M. Embiruçu. Simulation of Flash Separation in Polyethylene Industrial Processing: Comparison of SRK and SL Equations of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(18): p. 8613-8628.
- Cychoz, K. A., X. Guo, W. Fan, R. Cimino, G. Y. Gor, M. Tsapatsis, A. V. Neimark and M. Thommes. Characterization of the Pore Structure of Three-Dimensionally

- Ordered Mesoporous Carbons Using High Resolution Gas Sorption. *Langmuir*, 2012. 28(34): p. 12647-12654.
- D'Alessandro, D. M., B. Smit and J. R. Long. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. 49(35): p. 6058-6082.
- Dastgheib, S. A. and T. Karanfil. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 274(1): p. 1-8.
- Dastgheib, S. A., T. Karanfil and W. Cheng. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon*, 2004. 42(3): p. 547-557.
- De Lange, M. F., J.-J. Gutierrez-Sevillano, S. Hamad, T. J. H. Vlugt, S. Calero, J. Gascon and F. Kapteijn. Understanding Adsorption of Highly Polar Vapors on Mesoporous MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): Experiments and Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(15): p. 7613-7622.
- Fan, C., D. D. Do and D. Nicholson. Condensation and Evaporation in Capillaries with Nonuniform Cross Sections. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(39): p. 14304-14314.
- Fang, Q., J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu and Y. Yan. 3D Porous Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks for Drug Delivery. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. 137(26): p. 8352-8355.
- Fang, Y., J. Wen, G. Zeng, F. Jia, S. Zhang, Z. Peng and H. Zhang. Effect of mineralizing agents on the adsorption performance of metal-organic framework MIL-100(Fe) towards chromium(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2018. 337: p. 532-540.
- Farha, O. K., I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin and J. T. Hupp. Metal-Organic Framework

- Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(36): p. 15016-15021.
- Férey, G., C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, 2005. 309(5743): p. 2040.
- Férey, G., C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. 43(46): p. 6296-6301.
- Furukawa, H., K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 2013. 341(6149).
- Gandhi, A. C. and S. Y. Wu. Unidirectional anisotropy mediated giant memory effect in antiferromagnetic Cr₂O₃ nanorods. *RSC Advances*, 2017. 7(41): p. 25512-25518.
- Han, L., H. Qi, D. Zhang, G. Ye, W. Zhou, C. Hou, W. Xu and Y. Sun. A facile and green synthesis of MIL-100(Fe) with high-yield and its catalytic performance. *New Journal of Chemistry*, 2017. 41(22): p. 13504-13509.
- He, Z., Y. Yang, P. Bai and X. Guo. Metal-organic framework MIL-53(Cr) as a superior adsorbent: Highly efficient separation of xylene isomers in liquid phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. 77: p. 262-272.
- Hitchcock, I., M. Lunel, S. Bakalis, R. S. Fletcher, E. M. Holt and S. P. Rigby. Improving sensitivity and accuracy of pore structural characterisation using scanning curves in integrated gas sorption and mercury porosimetry experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014. 417: p. 88-99.
- Horikawa, T., D. D. Do and D. Nicholson. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011. 169(1): p. 40-58.

- Huang, S., K.-L. Yang, X.-F. Liu, H. Pan, H. Zhang and S. Yang. MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid. *RSC Advances*, 2017. 7(10): p. 5621- 5627.
- Huang, S., K.-L. Yang, X.-F. Liu, H. Pan, H. Zhang and S. Yang. MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid. *RSC Adv.*, 2017. 7: p. 5621-5627.
- Huang, X., Q. Hu, L. Gao, Q. Hao, P. Wang and D. Qin. Adsorption characteristics of metal– organic framework MIL-101(Cr) towards sulfamethoxazole and its persulfate oxidation regeneration. *RSC Advances*, 2018. 8: p. 27623-27630.
- J.M. Esparza , M. L. O., A. Campero , A. Domínguez , I. Kornhauser , and A. M. V. F. Rojas , R.H. López , G. Zgrablich. N₂ sorption scanning behavior of SBA-15 porous substrates. *colloids and Surfaces A*, 2004. 241((1-3)): p. 35-45.
- Kennedy, R. D., V. Krungleviciute, D. J. Clingerman, J. E. Mondloch, Y. Peng, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha and C. A. Mirkin. Carborane-Based Metal–Organic Framework with High Methane and Hydrogen Storage Capacities. *Chemistry of Materials*, 2013. 25(17): p. 3539-3543.
- Klomklang, N., D. D. Do and D. Nicholson. Effects of temperature, pore dimensions and adsorbate on the transition from pore blocking to cavitation in an ink-bottle pore. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 239: p. 274-283.
- Klomklang, N., D. D. Do and D. Nicholson. Hysteresis Loop and Scanning Curves of Argon Adsorption in Closed-End Wedge Pores. *Langmuir*, 2014. 30(43): p. 12879-12887.
- Klomklang, N., D. D. Do and D. Nicholson. Hysteresis Loop and Scanning Curves for Argon Adsorbed in Mesopore Arrays Composed of Two Cavities and Three Necks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(17): p. 9355-9363.
- Klomklang, N., N. Khongtor, P. Phadungbut, S. Chaemchuen and D. Nicholson. Atomic Heat Contributions for Carbon Dioxide Adsorption in IRMOF-1. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021. 60(34): p. 12650-12662.
- Koh, M. and T. Nakajima. Adsorption of aromatic compounds on CxN-coated activated carbon. *Carbon*, 2000. 38(14): p. 1947-1954.

- Kolokathis, P. D., E. Pantatosaki and G. K. Papadopoulos. Atomistic Modeling of Water Thermodynamics and Kinetics within MIL-100(Fe). *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(34): p. 20074-20084.
- Kondratiev, J. N. and S. S. Ivanchev. Possibilities for optimization of technological modes for ethylene polymerization in autoclave and tubular reactors. *Chemical Engineering Journal*, 2005. 107(1): p. 221-226.
- Lan, X., H. Zhang, P. Bai and X. Guo. Investigation of metal organic frameworks for the adsorptive removal of hydrochloride from dilute aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 231: p. 40-46.
- Lee, J. S., S. H. Jung, J. W. Yoon, Y. K. Hwang and J.-S. Chang. Adsorption of methane on porous metal carboxylates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009. 15(5): p. 674-676.
- Li, W., P. Su, G. Zhang, C. Shen and Q. Meng. Preparation of continuous NH₂-MIL-53 membrane on ammoniated polyvinylidene fluoride hollow fiber for efficient H₂ purification. *Journal of Membrane Science*, 2015. 495: p. 384-391.
- Li, X., Z. Zeng, G. Zeng, D. Wang, R. Xiao, Y. Wang, C. Zhou, H. Yi, S. Ye, Y. Yang and W. Xiong. A “bottle-around-ship” like method synthesized yolk-shell Ag₃PO₄@MIL-53(Fe) Z-scheme photocatalysts for enhanced tetracycline removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019.
- Li, X., Z. Zeng, G. Zeng, D. Wang, R. Xiao, Y. Wang, C. Zhou, H. Yi, S. Ye, Y. Yang and W. Xiong. A “bottle-around-ship” like method synthesized yolk-shell Ag₃PO₄@MIL-53(Fe) Z-scheme photocatalysts for enhanced tetracycline removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. 561: p. 501-511.
- Lian, X. and B. Yan. A Postsynthetic Modified MOF Hybrid as Heterogeneous Photocatalyst for α -Phenethyl Alcohol and Reusable Fluorescence Sensor. *Inorganic Chemistry*, 2016. 55(22): p. 11831-11838.
- Liu, H., L. Zhang and N. A. Seaton. Sorption hysteresis as a probe of pore structure. *Langmuir*, 1993. 9(10): p. 2576-2582.

- Liu, J., P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown and J. Liu. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(6): p. 2308-2322.
- Liu, S., Q. Huo, R. Chen, P. Chen, Y. Li and Y. Han. Synthesis and Characterization of an Iron Nitride Constructed by a Novel Template of Metal Organic Framework. *Journal of Spectroscopy*, 2015. 2015: p. 1-8.
- Llewellyn, P. L., S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung and G. Férey. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal—Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*, 2008. 24(14): p. 7245-7250.
- Llewellyn, P. L., P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk and G. Férey. Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe). *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(36): p. 13002-13008.
- Long, P., H. Wu, Q. Zhao, Y. Wang, J. Dong and J. Li. Solvent effect on the synthesis of MIL-96(Cr) and MIL-100(Cr). *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 142(2): p. 489-493.
- Louvain, N., A. Fakhry, P. Bonnet, M. El-Ghozzi, K. Guérin, M.-T. Sougrati, J.-C. Jumas and P. Willmann. One-shot versus stepwise gas–solid synthesis of iron trifluoride: investigation of pure molecular F₂ fluorination of chloride precursors. *CrystEngComm*, 2013. 15(18): p. 3664-3671.
- Low, J. J., A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(43): p. 15834-15842.
- Ma, S. and H.-C. Zhou. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chemical Communications*, 2010. 46(1): p. 44-53.
- Makal, T. A., J.-R. Li, W. Lu and H.-C. Zhou. Methane storage in advanced porous materials. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(23): p. 7761-7779.

- Mao, Y., H. Qi, G. Ye, L. Han, W. Zhou, W. Xu and Y. Sun. Green and time-saving synthesis of MIL-100(Cr) and its catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. 274: p. 70-75.
- Marco-Lozar, J. P., M. Kunowsky, F. Suárez-García, J. D. Carruthers and A. Linares-Solano. Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(12): p. 9833-9842.
- Martin, M. G. and J. I. Siepmann. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. 102(14): p. 2569-2577.
- Mei, L., T. Jiang, X. Zhou, Y. Li, H. Wang and Z. Li. A novel DOBDC-functionalized MIL-100(Fe) and its enhanced CO₂ capacity and selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 321: p. 600-607.
- Men'shchikov, I., A. Shiryaev, A. Shkolin, V. Vysotskii, E. Khozina and A. Fomkin. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021. 38(2): p. 276-291.
- Menéndez, J. A., M. J. Illán-Gómez, C. Leon Y Leon and L. Radovic. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, 1995. 33: p. 1655-1657.
- Menéndez, J. A., J. Phillips, B. Xia and L. R. Radovic. On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties. *Langmuir*, 1996. 12(18): p. 4404-4410.
- Menéndez, J. A., L. R. Radovic, B. Xia and J. Phillips. Low-Temperature Generation of Basic Carbon Surfaces by Hydrogen Spillover. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. 100(43): p. 17243-17248.
- Monson, P. A., Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. 160: p. 47-66.

- Morishige, K., Adsorption hysteresis in ordered mesoporous silicas. *Adsorption*, 2008. 14(2): p. 157-163.
- Muñiz, J., J. E. Herrero and A. B. Fuertes. Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. 18(1): p. 171-179.
- Mutyala, S., S. M. Yakout, S. S. Ibrahim, M. Jonnalagadda and H. Mitta. Enhancement of CO₂ capture and separation of CO₂/N₂ using post-synthetic modified MIL-100(Fe). *New Journal of Chemistry*, 2019. 43(24): p. 9725-9731.
- Nguyen, P. T. M., C. Fan, D. D. Do and D. Nicholson. On the Cavitation-Like Pore Blocking in Ink-Bottle Pore: Evolution of Hysteresis Loop with Neck Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(10): p. 5475-5484.
- Nicholson, D., Capillary models for porous media. Part 2.—Sorption desorption hysteresis in three dimensional networks. *Transactions of the Faraday Society*, 1968. 67: p. 1-3681.
- Oar-Arteta, L., T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn and J. Gascon. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017. 1(9): p. 1709-1745.
- Oliveira, L. C. A., C. N. Silva, M. I. Yoshida and R. M. Lago. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon*, 2004. 42(11): p. 2279-2284.
- Orbey, H., C. P. Bokis and C.-C. Chen. Equation of State Modeling of Phase Equilibrium in the Low-Density Polyethylene Process: The Sanchez–Lacombe, Statistical Associating Fluid Theory, and Polymer–Soave–Redlich–Kwong Equations of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998. 37(11): p. 4481-4491.
- Pereira, M. F. R., S. F. Soares, J. J. M. Órfão and J. L. Figueiredo. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, 2003. 41(4): p. 811-821.
- Potoff, J. J. and J. I. J. A. j. Siepmann. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. 2001. 47(7): p. 1676-1682.

- Puibasset, J., Adsorption/desorption hysteresis of simple fluids confined in realistic heterogeneous silica mesopores of micrometric length. *The Journal of Chemical Physics*, 2007. 217: p. 154701.
- Puibasset, J., Monte-Carlo Multiscale Simulation Study of Argon Adsorption/Desorption Hysteresis in Mesoporous Heterogeneous Tubular Pores like MCM-41 or Oxidized Porous Silicon. *Langmuir*, 2009. 25(2): p. 903-911.
- Qian, X., B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu and Y. Huang. Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(36): p. 16710-16715.
- Qin, L.-Z., X.-H. Xiong, S.-H. Wang, L. Zhang, L.-L. Meng, L. Yan, Y.-N. Fan, T.-A. Yan, D.-H. Liu, Z.-W. Wei and C.-Y. Su. MIL-101-Cr/Fe/Fe-NH₂ for Efficient Separation of CH₄ and C₃H₈ from Simulated Natural Gas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022. 14(40): p. 45444-45450.
- Rasmussen, C. J., A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz and A. V. Neimark. Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores. *Langmuir*, 2010. 26(12): p. 10147-10157.
- Ravikovitch, P. I. and A. V. Neimark. Density Functional Theory of Adsorption in Spherical Cavities and Pore Size Characterization of Templated Nanoporous Silicas with Cubic and Three-Dimensional Hexagonal Structures. *Langmuir*, 2002. 18(5): p. 1550-1560.
- Reichenbach, C., G. Kalies, D. Enke and D. Klank. Cavitation and Pore Blocking in Nanoporous Glasses. *Langmuir*, 2011. 27(17): p. 10699-10704.
- Sangchoom, W. and R. Mokaya. Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO₂ and Hydrogen Storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015. 3(7): p. 1658-1667.

- Sarkar, C., J. K. Basu and A. N. Samanta. Synthesis of MIL-53(Fe)/SiO₂ composite from LD slag as a novel photo-catalyst for methylene blue degradation. *Chemical Engineering Journal*, 2019. 377: p. 119621.
- Senkovska, I. and S. Kaskel. High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu₃(btc)₂, Zn₂(bdc)₂dabco, and Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 112(1): p. 108-115.
- Seoane, B., C. Téllez, J. Coronas and C. Staudt. NH₂-MIL-53(Al) and NH₂-MIL-101(Al) in sulfur-containing copolyimide mixed matrix membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology*, 2013. 111: p. 72-81.
- Sumida, K., D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 2012. 112(2): p. 724-781.
- Tan, B., Y. Luo, X. Liang, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang and Y. Fang. Mixed-Solvothermal Synthesis of MIL-101(Cr) and Its Water Adsorption/Desorption Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019. 58(8): p. 2983-2990.
- Tan, J. C. and A. K. Cheetham. Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships. *Chemical Society Reviews*, 2011. 40(2): p. 1059-1080.
- Tompsett, G. A., L. Krogh, D. W. Griffin and W. C. Conner. Hysteresis and Scanning Behavior of Mesoporous Molecular Sieves. *Langmuir*, 2005. 21(18): p. 8214-8225.
- Wang, D., Y. Ke, d. Guo and H. Guo. Facile fabrication of cauliflower-like MIL-100(Cr) and its simultaneous determination of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ from aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. 216.
- Wang, Q., J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 2011. 4(1): p. 42-55.
- Wang, Y., C. Ercan, A. Khawajah and R. Othman. Experimental and theoretical study of methane adsorption on granular activated carbons. 2012. 58(3): p. 782-788.

- Wiersum, A. D., J.-S. Chang, C. Serre and P. L. Llewellyn. An Adsorbent Performance Indicator as a First Step Evaluation of Novel Sorbents for Gas Separations: Application to Metal–Organic Frameworks. *Langmuir*, 2013. 29(10): p. 3301-3309.
- Wu, H., T. Yildirim and W. Zhou. Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Its Important Implications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013. 4(6): p. 925-930.
- Wu, Y., Z. Chen, Y. Liu, Y. Xu and Z. Liu. One step synthesis of N-doped activated carbons derived from sustainable microalgae-NaAlg composites for CO₂ and CH₄ adsorption. *Fuel*, 2018. 233: p. 574-581.
- Xie, Q., Y. Li, Z. Lv, H. Zhou, X. Yang, J. Chen and H. Guo. Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101. *Scientific Reports*, 2017. 7(1): p. 3316.
- Xie, Y., Z. Fang, L. Li, H. Yang and T.-F. Liu. Creating Chemisorption Sites for Enhanced CO₂ Photoreduction Activity through Alkylamine Modification of MIL-101-Cr. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019. 11(30): p. 27017-27023.
- Xiong, W., G. Zeng, Y. Zhou, C. Zhang, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J. Wan, C. Zhou, R. Xu and X. Li. Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53(Fe) as new adsorbent. *The Science of the total environment*, 2018. 627: p. 235-244.
- Yaghi, O. M., M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 2003. 423: p. 705.
- Yang, J., H. Bai, F. Zhang, J. Liu, J. Winarta, Y. Wang and B. Mu. Effects of Activation Temperature and Densification on Adsorption Performance of MOF MIL-100(Cr). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019. 64(12): p. 5814-5823.
- Yang, J., B. Du, J. Liu, R. Krishna, F. Zhang, W. Zhou, Y. Wang, J. Li and B. Chen. MIL-100Cr with open Cr sites for a record N₂O capture. *Chemical Communications*, 2018. 54(100): p. 14061-14064.

- Yazaydin, A. Ö., R. Q. Snurr, T.-H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low and R. R. Willis. Screening of Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(51): p. 18198-18199.
- Yu, J., L.-H. Xie, J.-R. Li, Y. Ma, J. M. Seminario and P. B. Balbuena. CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies. *Chemical Reviews*, 2017. 117(14): p. 9674-9754.
- Yu, J., W. Xiong, X. Li, Z. Yang, J. Cao, M. Jia, R. Xu and Y. Zhang. Functionalized MIL-53(Fe) as efficient adsorbents for removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. 290: p. 109642.
- Yuan, B., X. Wang, X. Zhou, J. Xiao and Z. Li. Novel room-temperature synthesis of MIL-100(Fe) and its excellent adsorption performances for separation of light hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal*, 2019. 355: p. 679-686.
- Zhang, X.-t., F.-q. Li, J.-x. Ren, Z.-z. Guan, L.-j. Zhang, H.-j. Feng, X. Hou and C. Ma. Preparation and CO₂ breakthrough adsorption of MIL-101(Cr)-D composites. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019. 21(5): p. 105.
- Zhang, X., Q. Shi, B. Shen, Z. Hu and X. Zhang. MIL-100(Fe) supported Mn-based catalyst and its behavior in Hg⁰ removal from flue gas. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. 381: p. 121003.
- Zhang, Y.-B., J. Su, H. Furukawa, Y. Yun, F. Gándara, A. Duong, X. Zou and O. M. Yaghi. Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(44): p. 16336-16339.
- Zhou, D., X. Chen, B. Liang, X. Fan, X. Wei, J. Liang and L. Wang. Embedding MIL-100(Fe) with magnetically recyclable Fe₃O₄ nanoparticles for highly efficient esterification of diterpene resin acids and the associated kinetics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. 289: p. 109615.

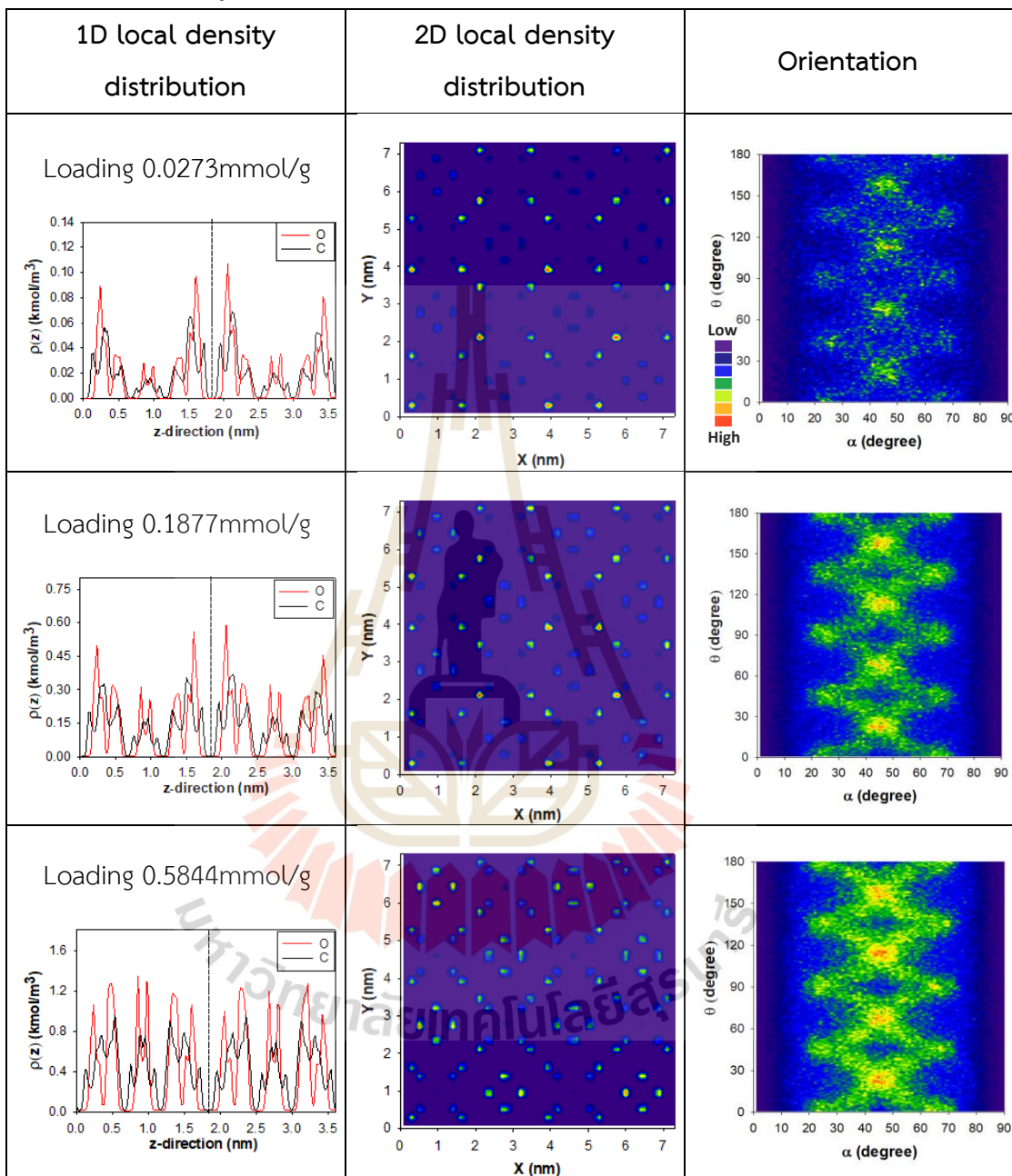
Zhou, W., Z. Zhang, H. Wang, Y. Yan and X. Liu. Molecular insights into competitive adsorption of CO₂/CH₄ mixture in shale nanopores. RSC Advances, 2018. 8(59): p. 33939-33946.



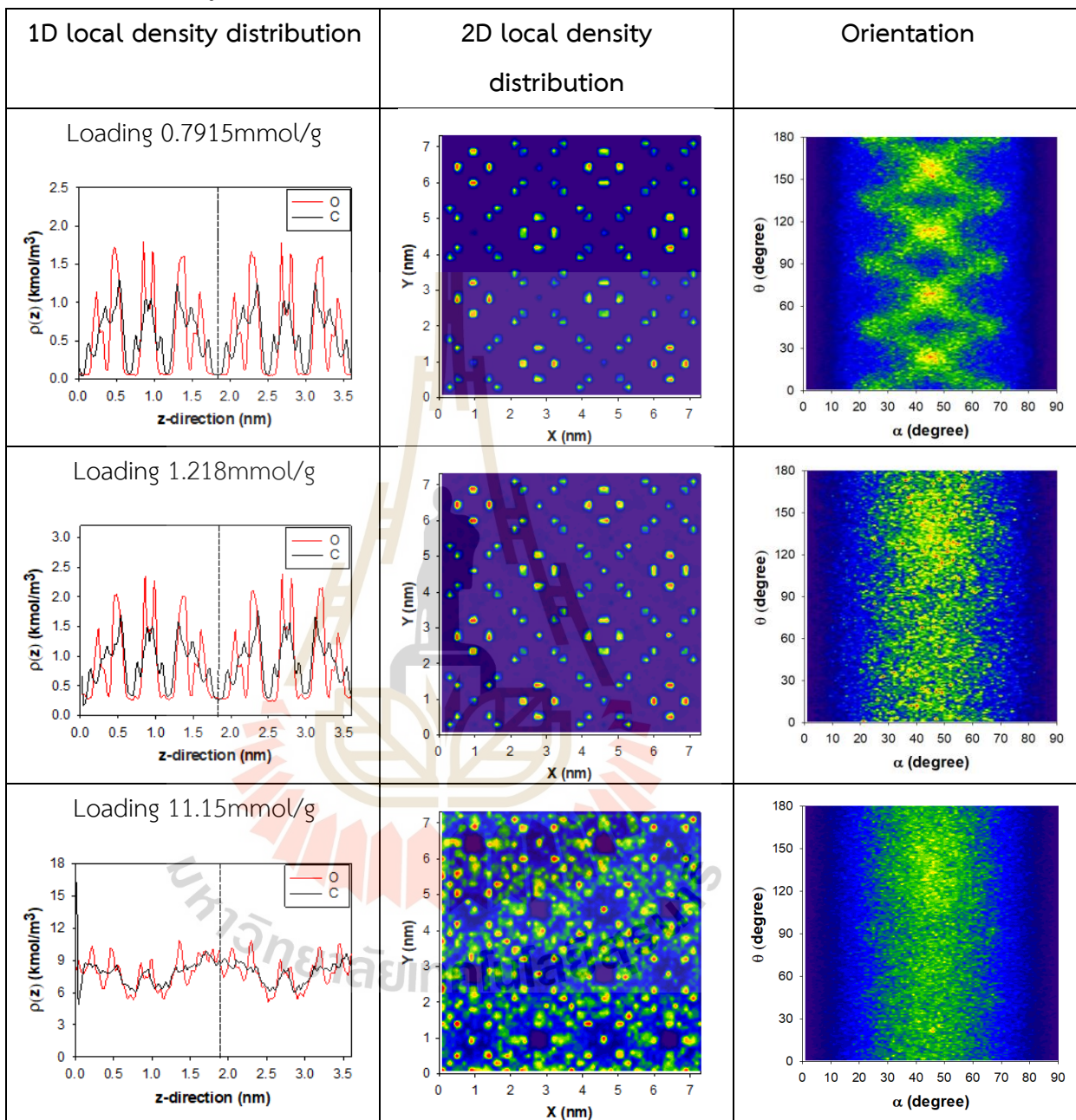
ภาคผนวก ก
ตารางเพิ่มเติม



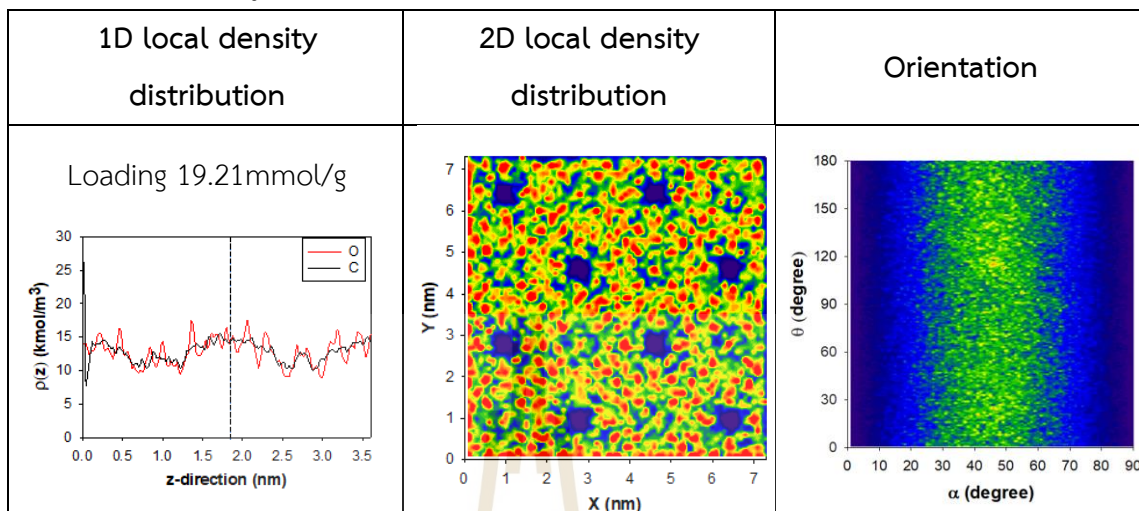
ตารางที่ ก1 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr)



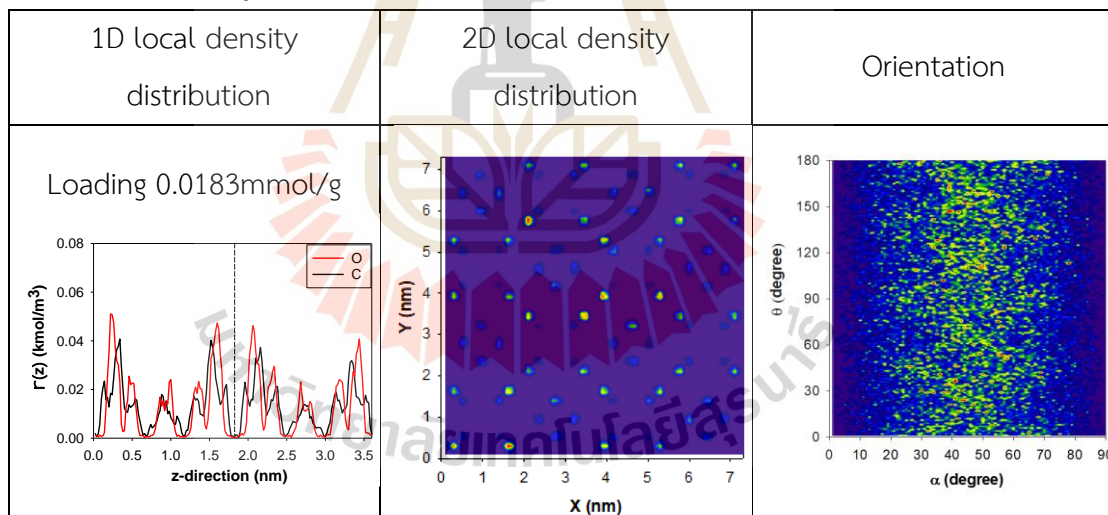
ตารางที่ ก1 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) (ต่อ)



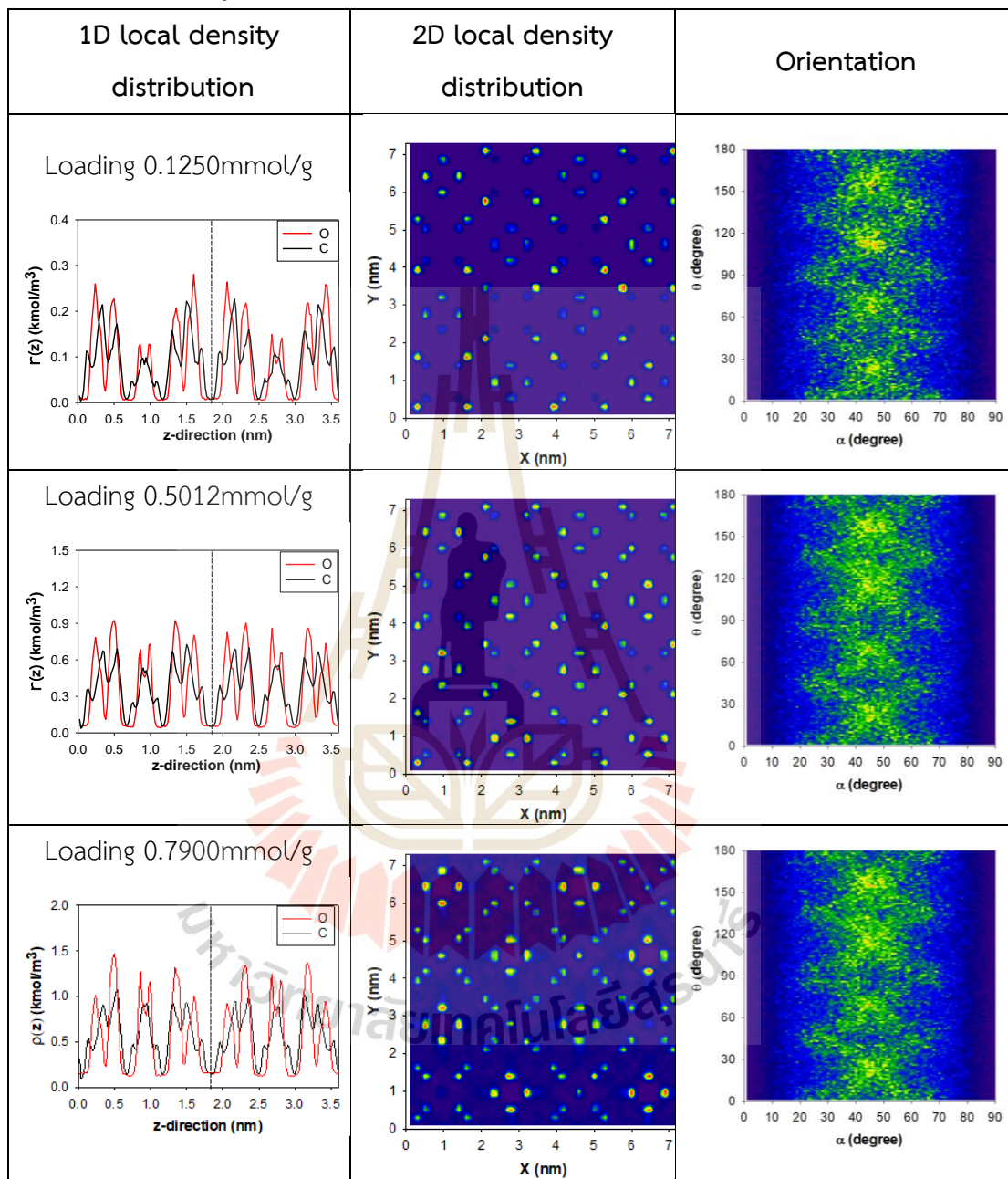
ตารางที่ ก1 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) (ต่อ)



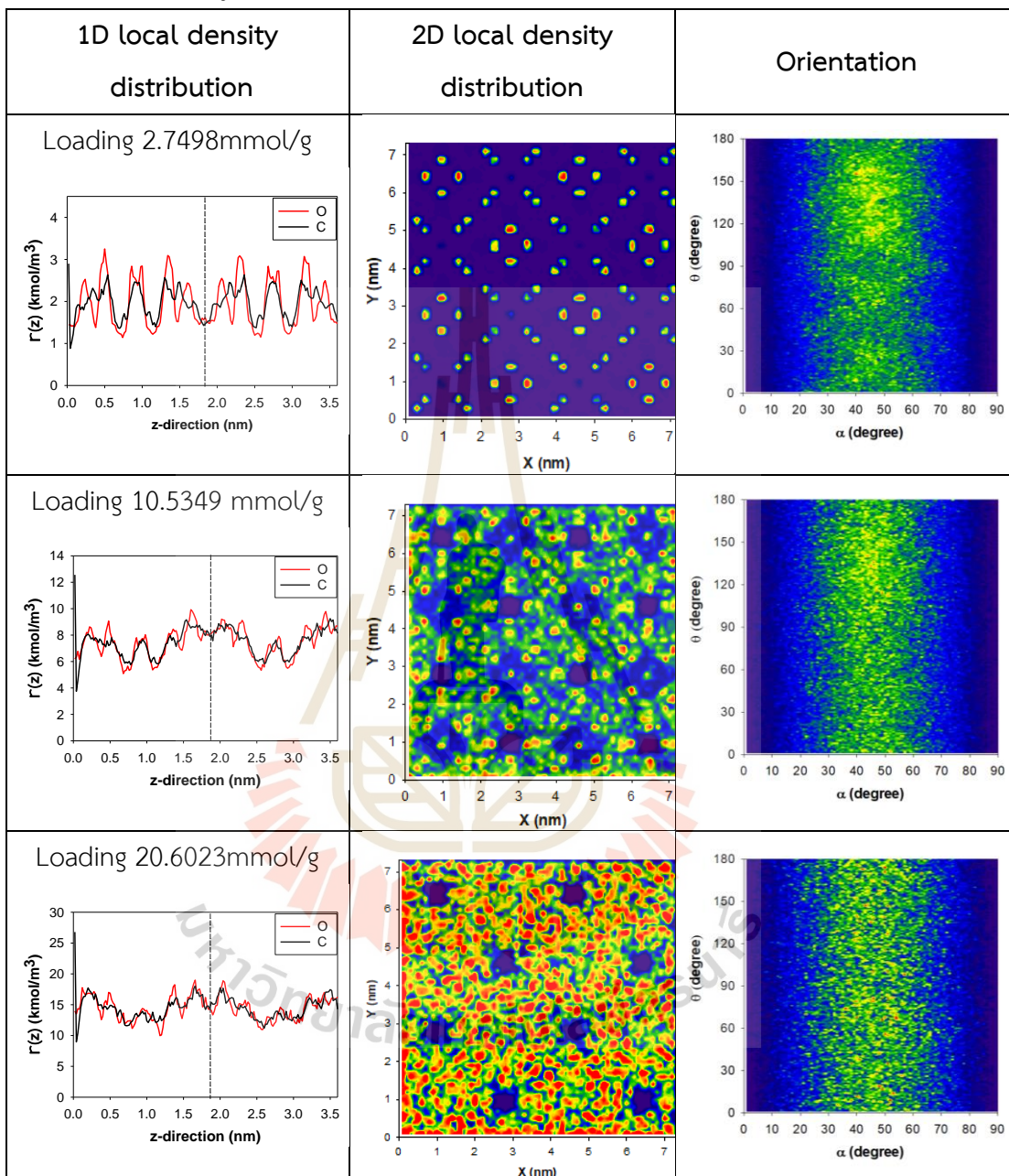
ตารางที่ ก2 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe)



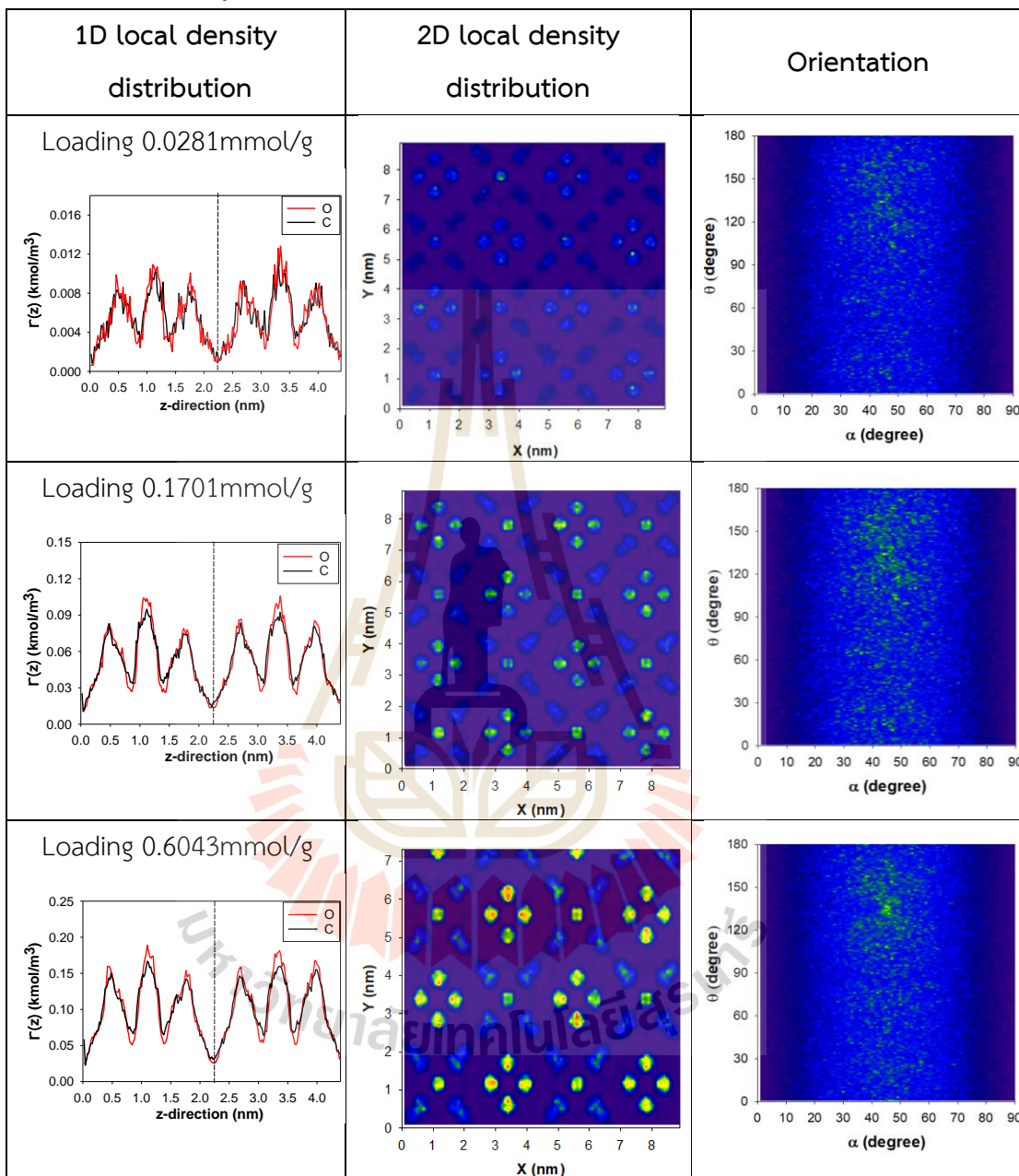
ตารางที่ ก2 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe) (ต่อ)



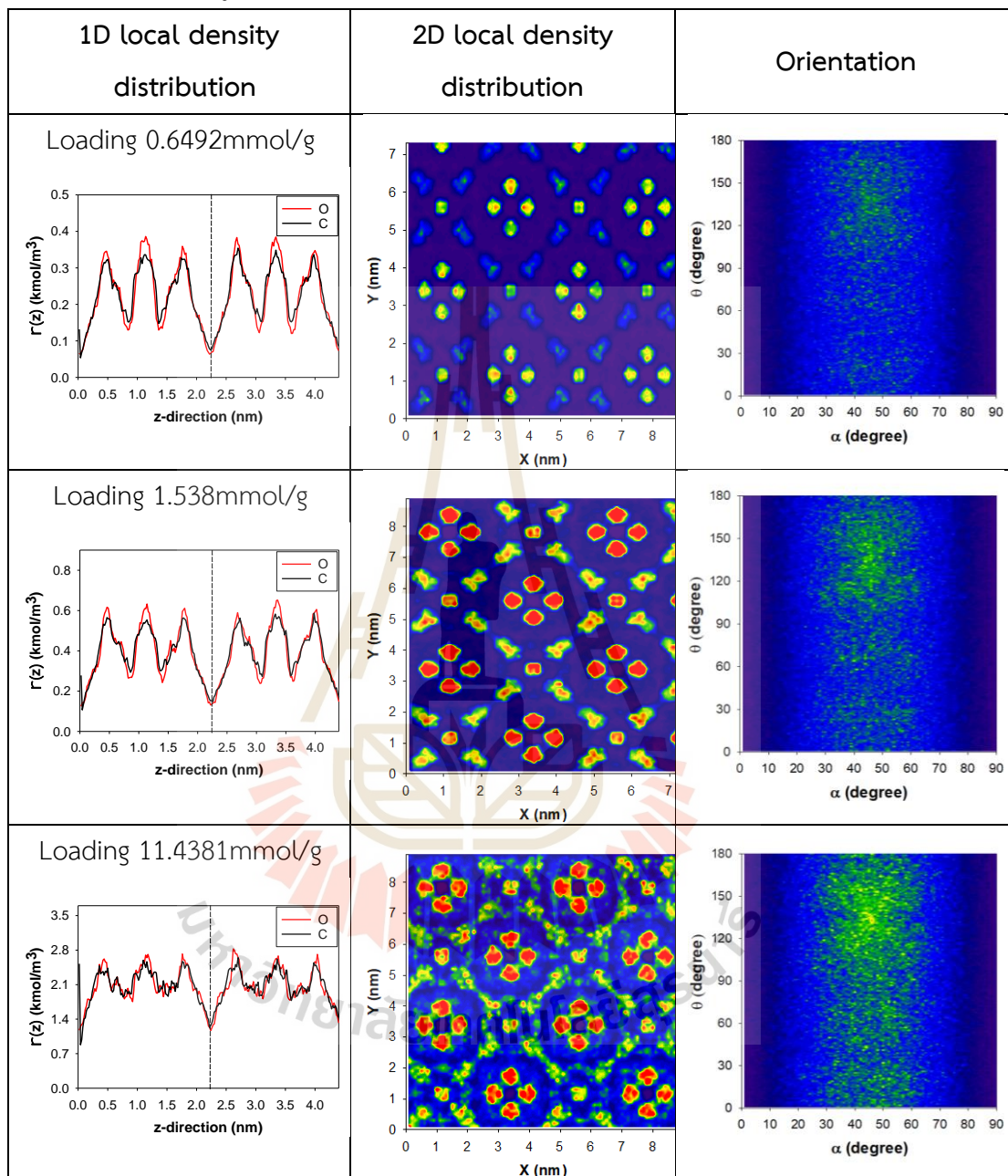
ตารางที่ ก2 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe) (ต่อ)



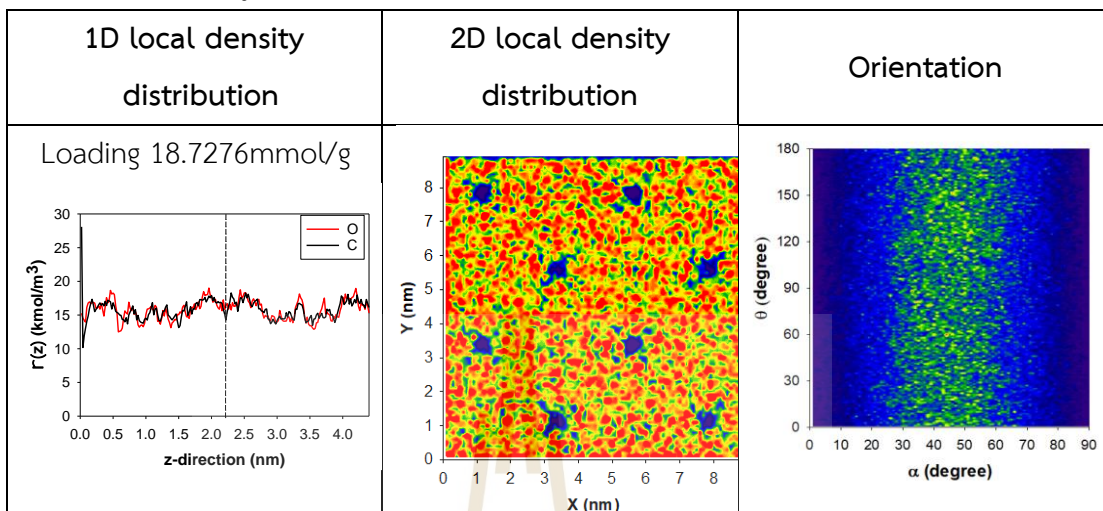
ตารางที่ ก3 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr)



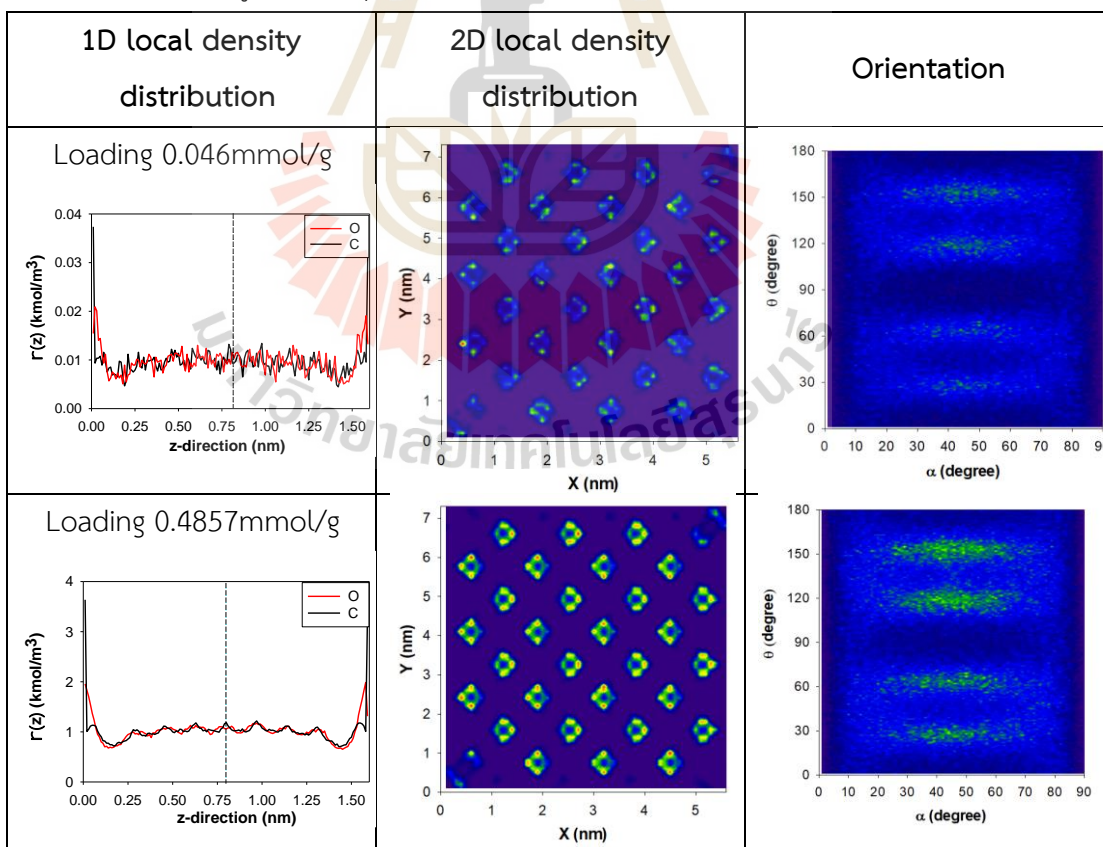
ตารางที่ ก3 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr) (ต่อ)



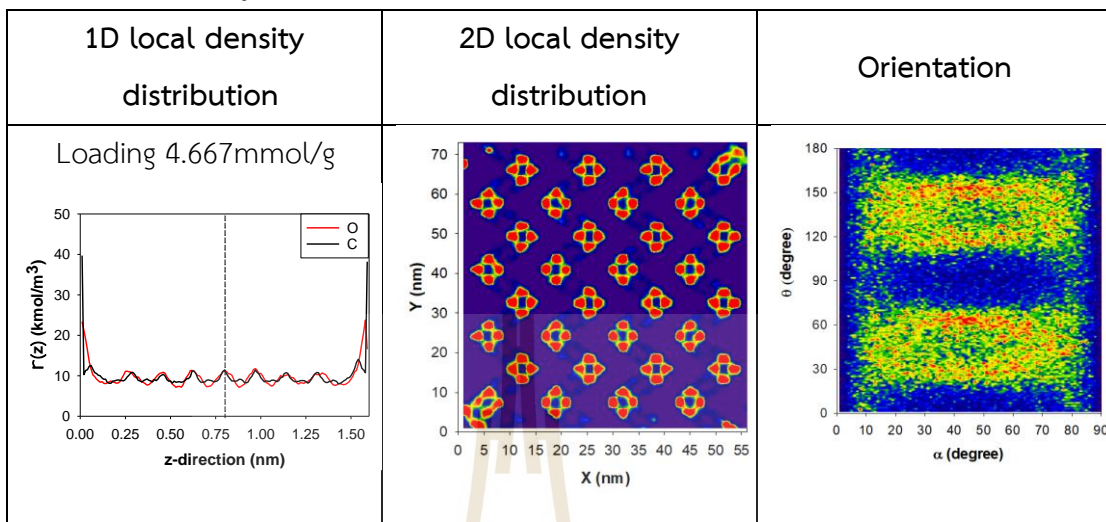
ตารางที่ ก3 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr) (ต่อ)



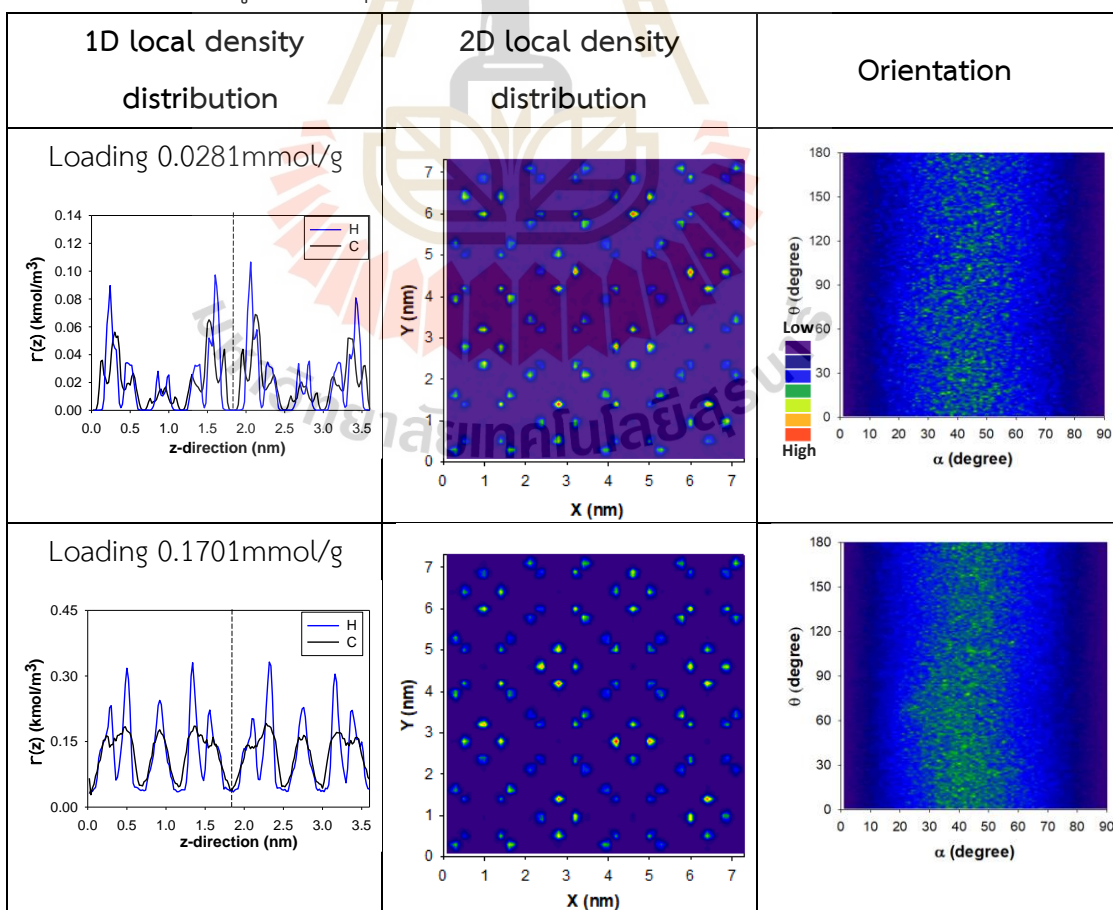
ตารางที่ ก4 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-53(Fe)



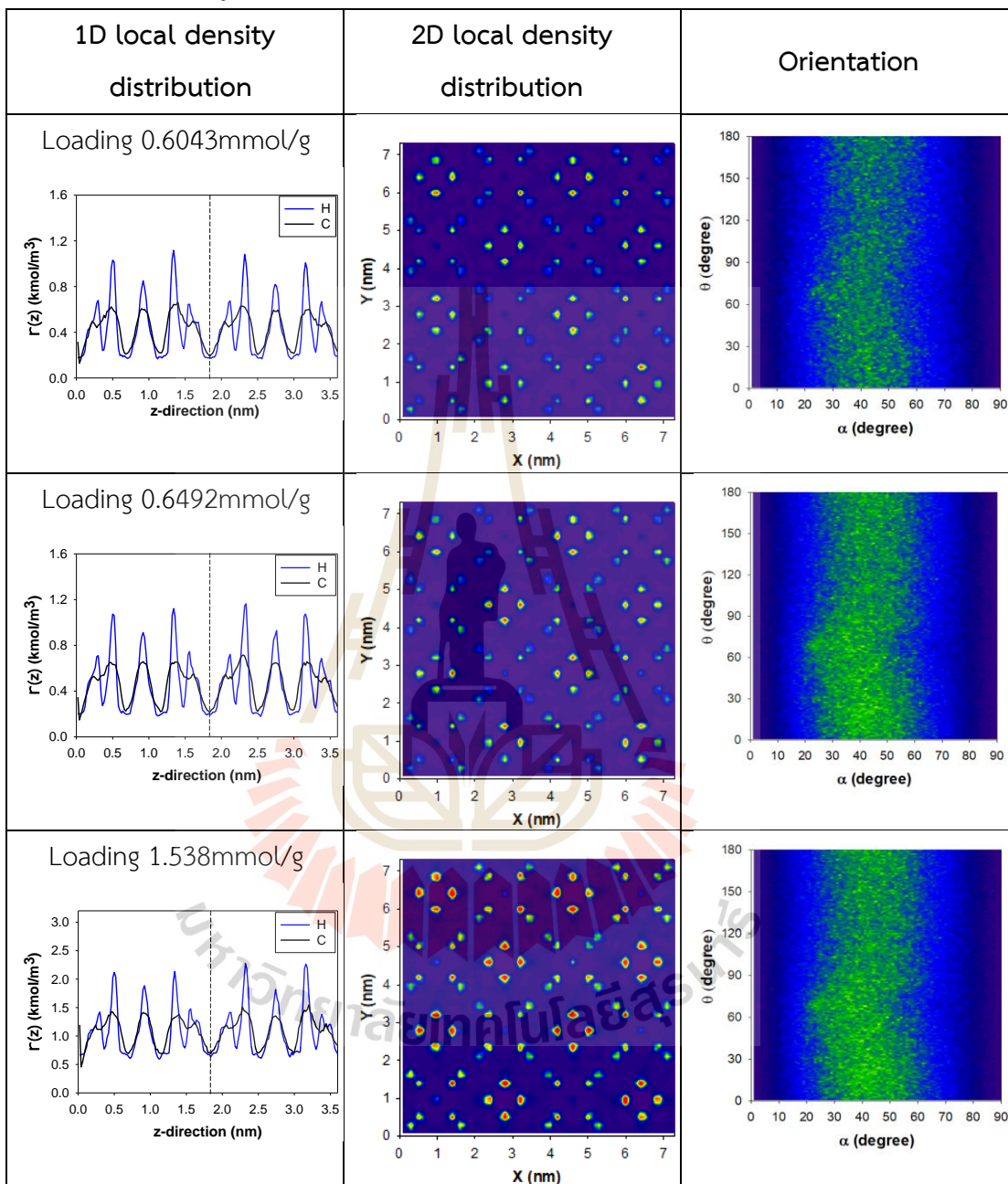
ตารางที่ ก4 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-53(Fe) (ต่อ)



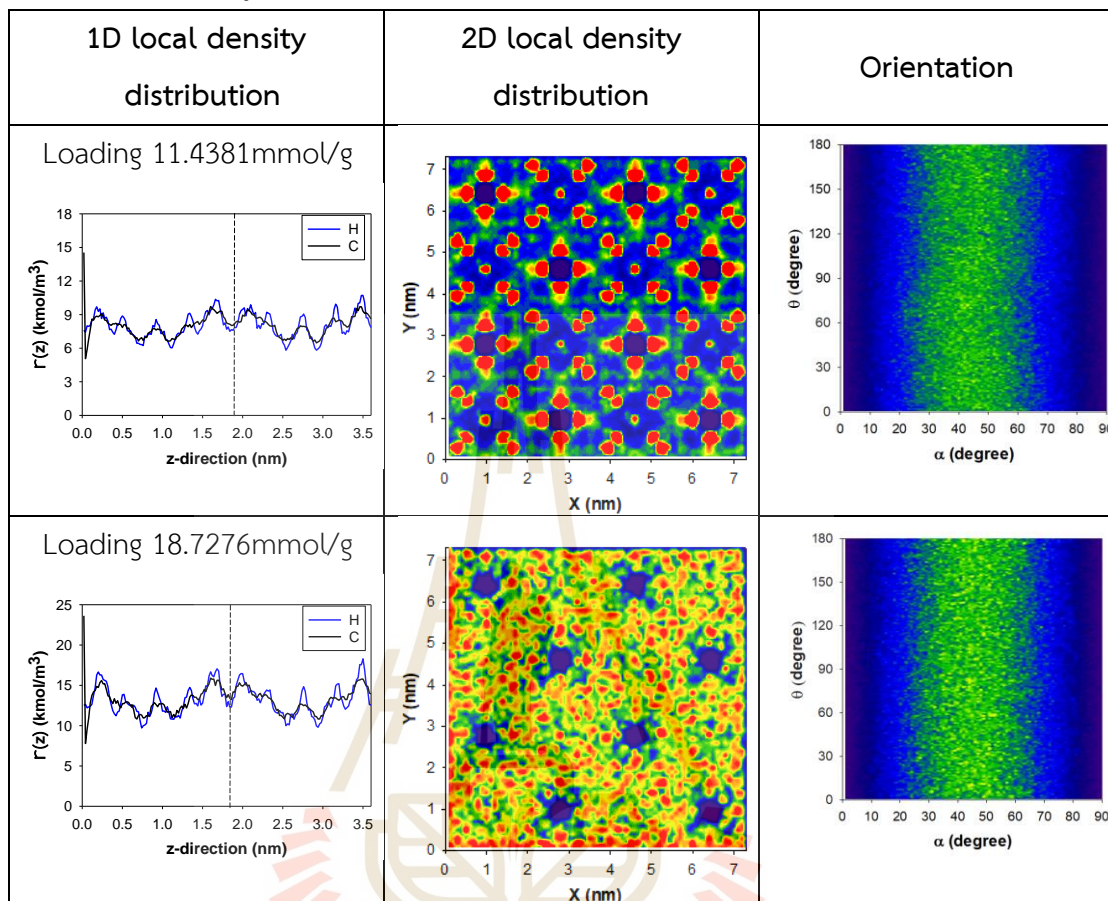
ตารางที่ ก5 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr)



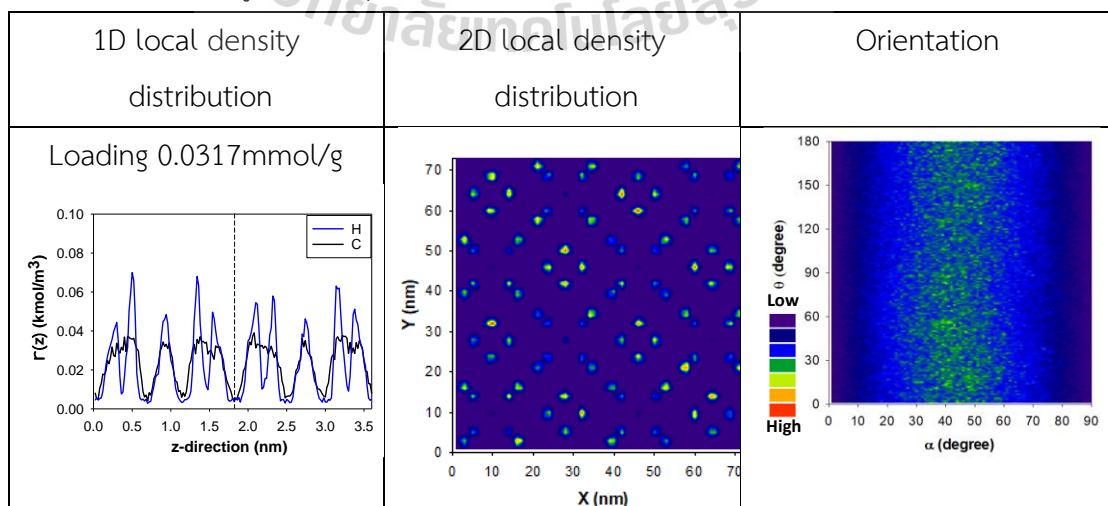
ตารางที่ ก5 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) (ต่อ)



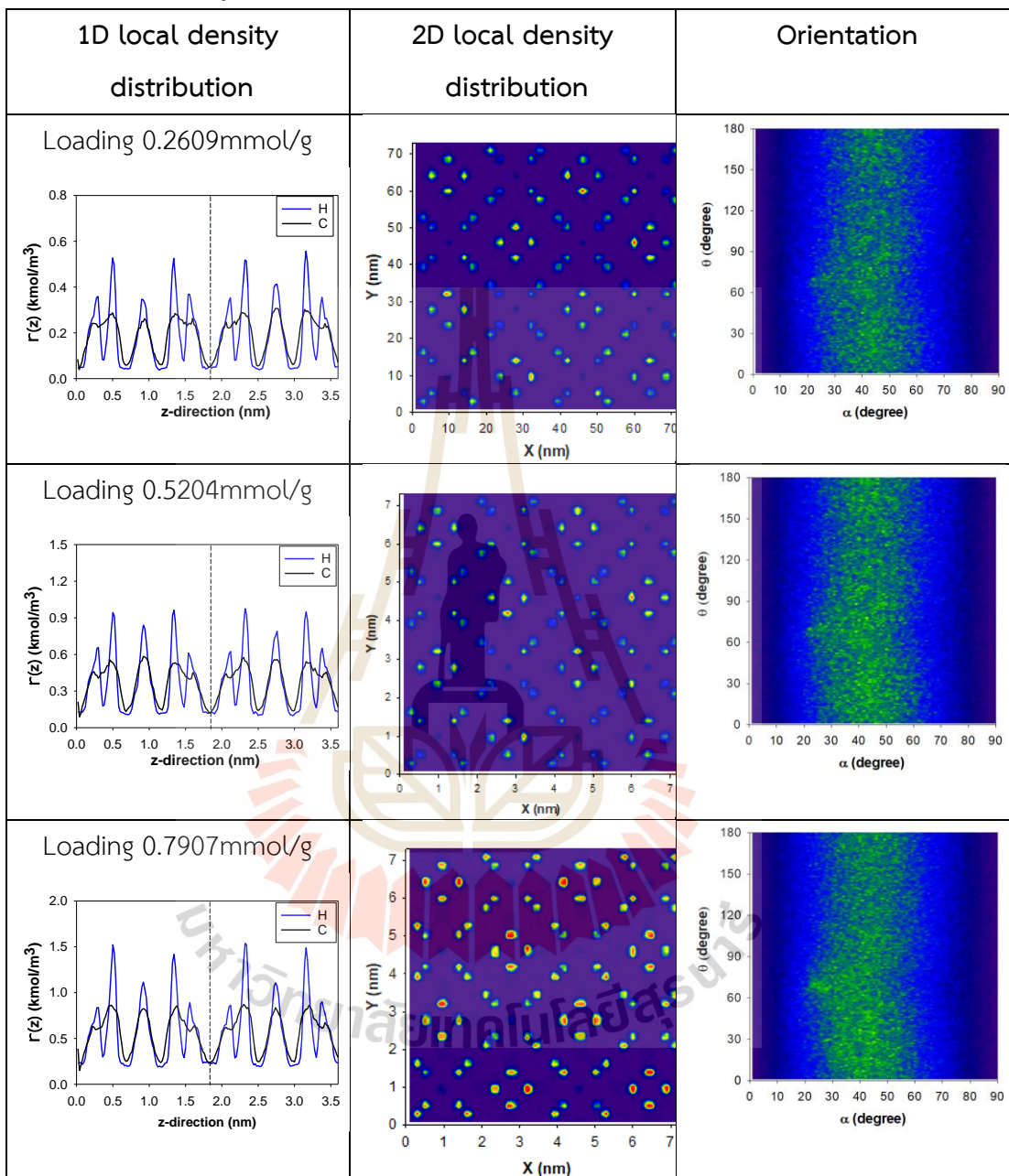
ตารางที่ ก5 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Cr) (ต่อ)



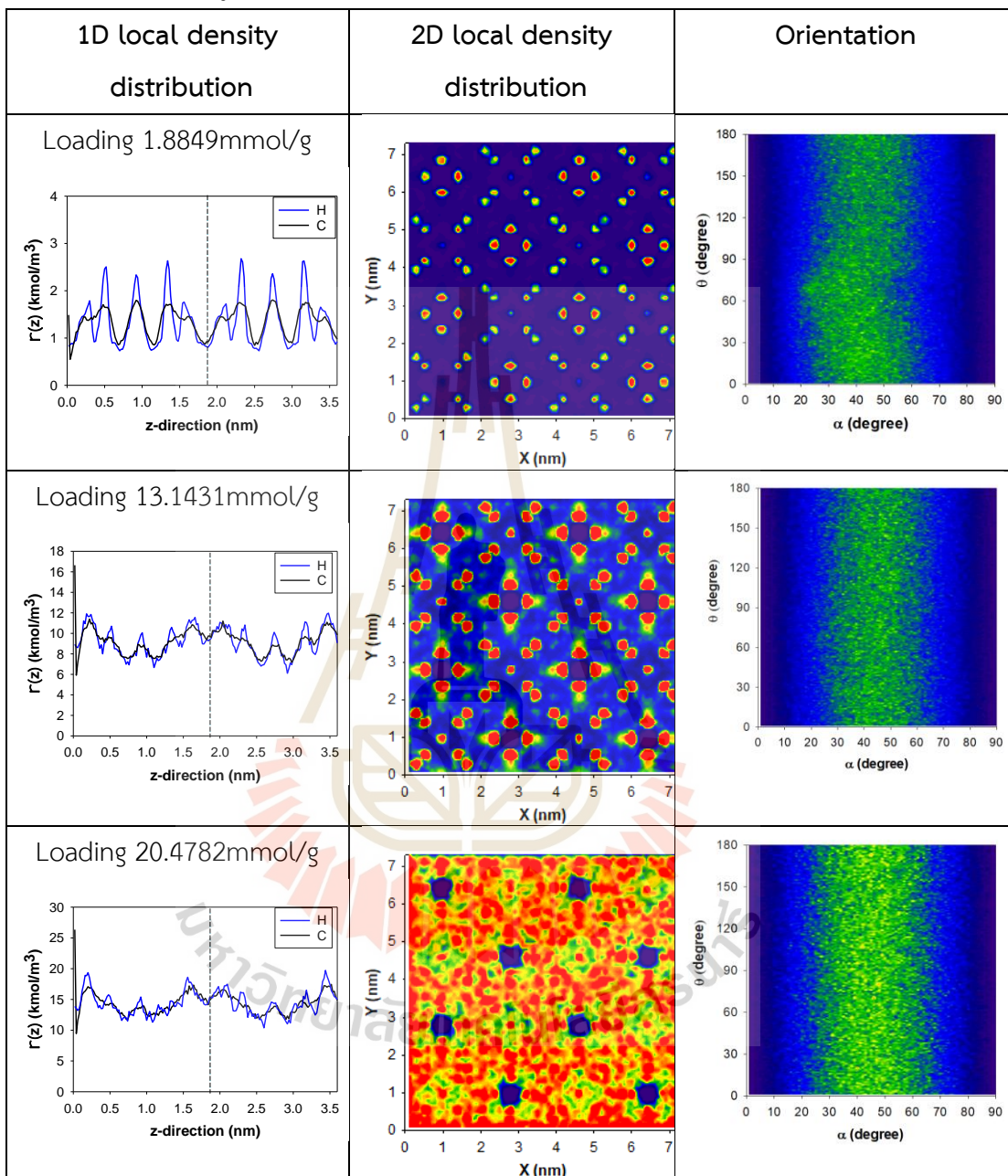
ตารางที่ ก6 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe)



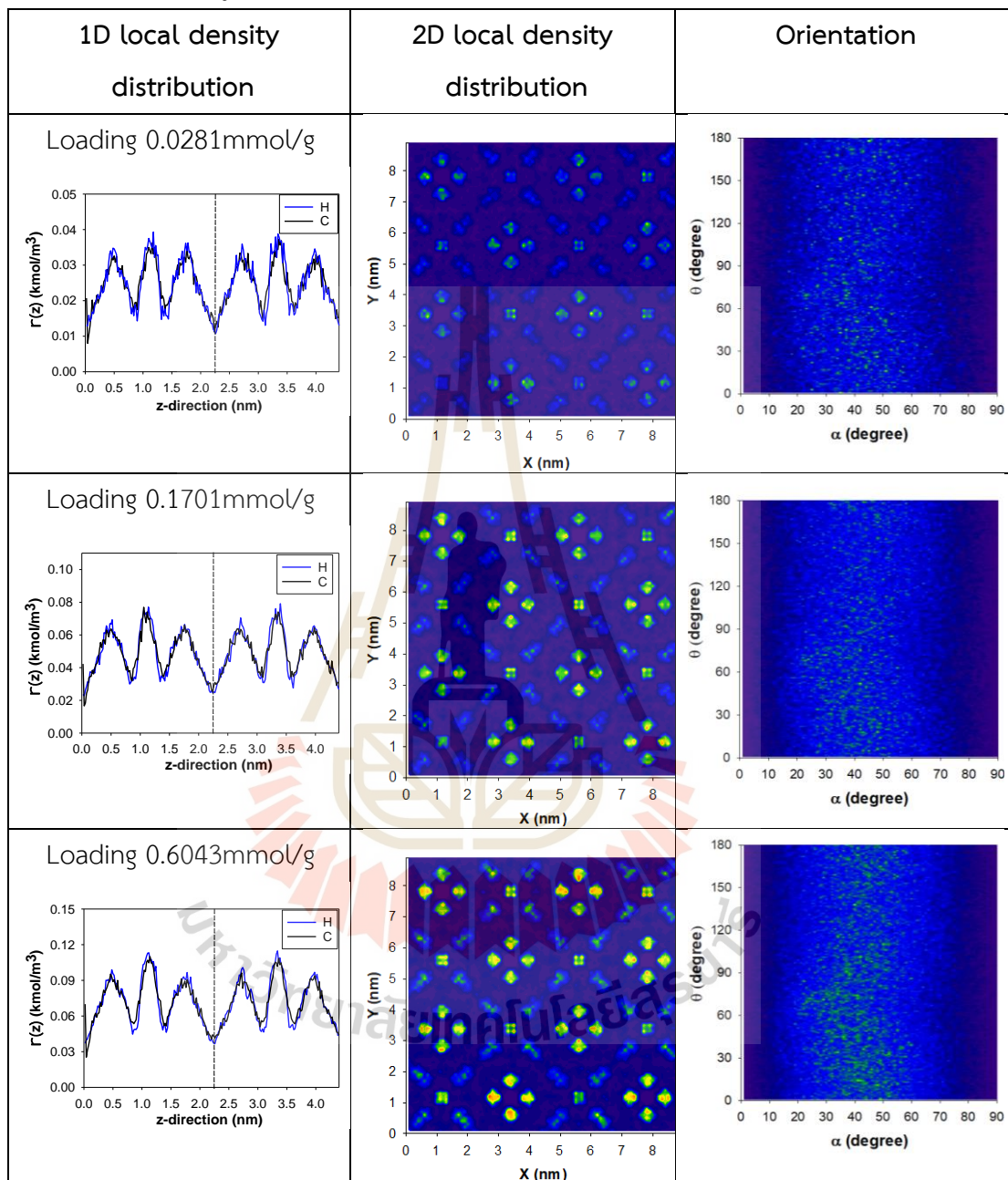
ตารางที่ ก6 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe) (ต่อ)



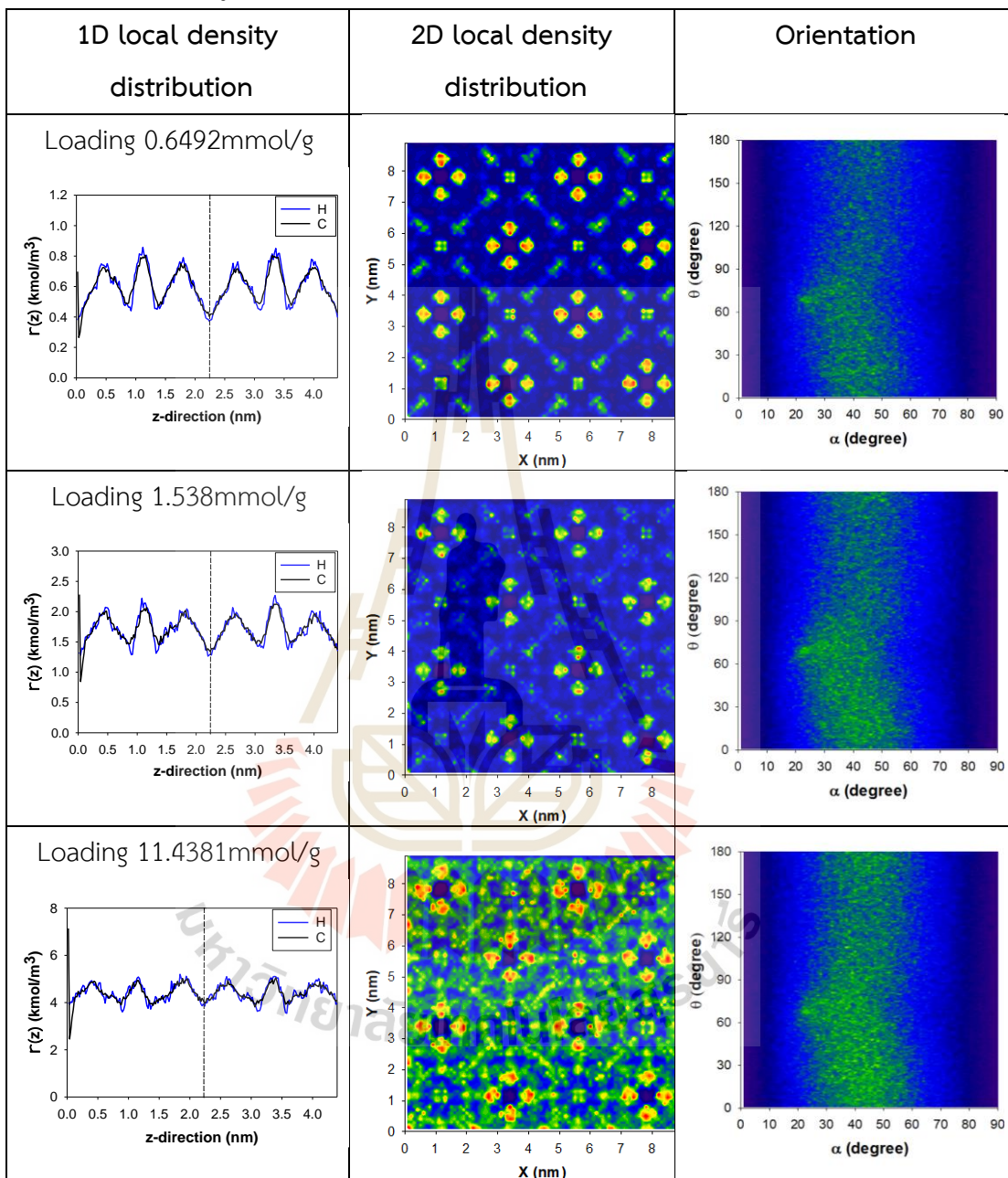
ตารางที่ 6 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-100(Fe) (ต่อ)



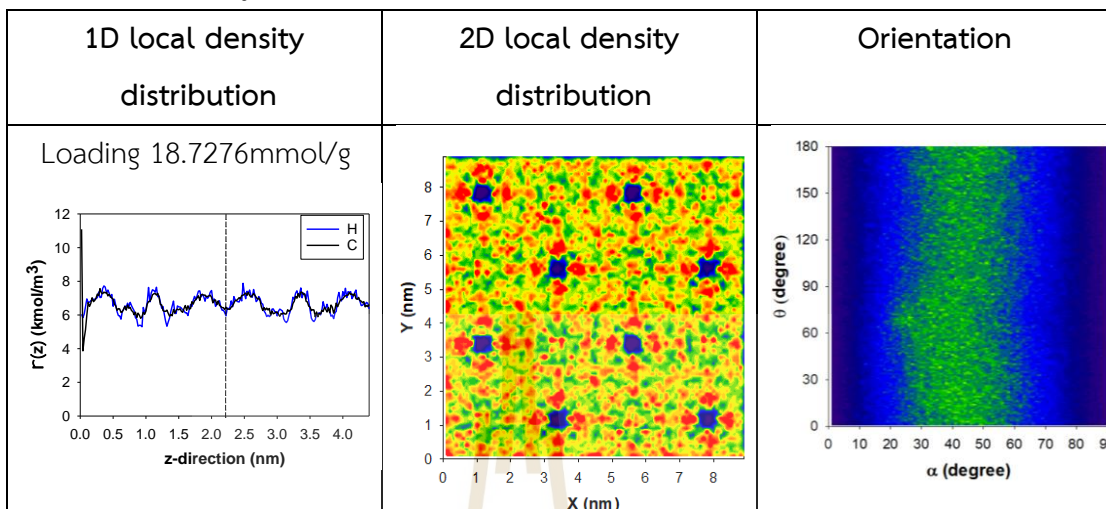
ตารางที่ ก7 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr)



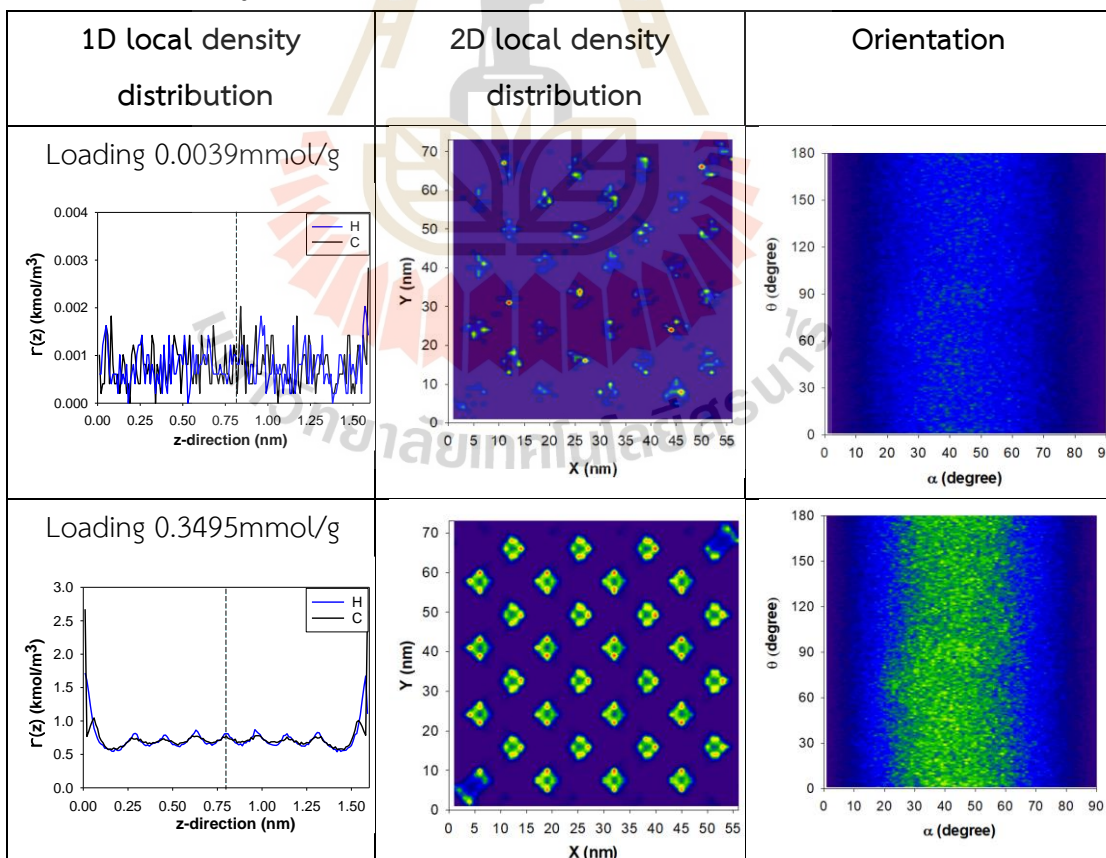
ตารางที่ ก7 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr) (ต่อ)



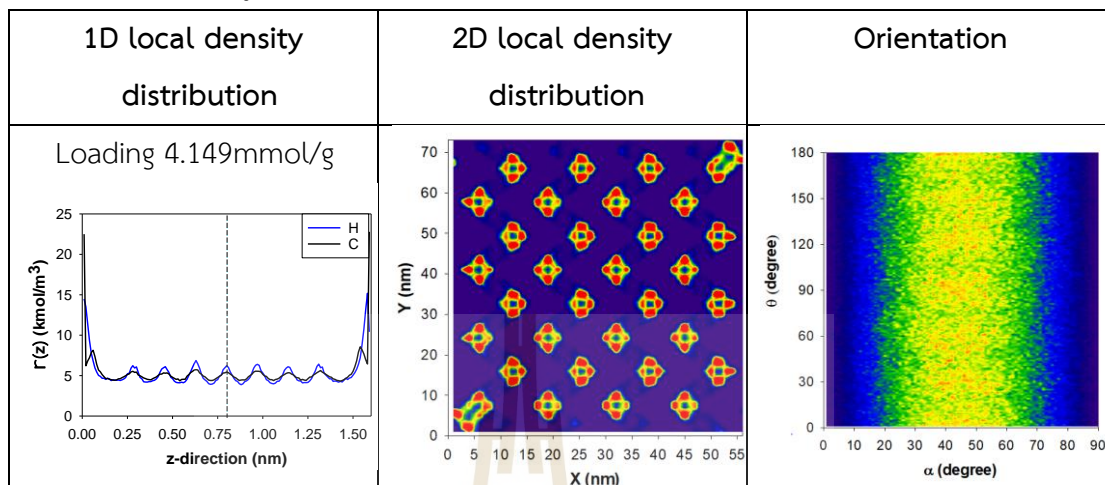
ตารางที่ ก7 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-101(Cr) (ต่อ)



ตารางที่ ก8 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-53(Fe)



ตารางที่ ก8 กระจายความหนาแน่นโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน 1 และ 2 มิติและโอเรียนเทชัน
ของการดูดซับโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ใน MIL-53(Fe) (ต่อ)





ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



Insights into the heat contributions and mechanism of CO₂ adsorption on metal–organic framework MIL-100 (Cr, Fe): Experiments and molecular simulations

Pongpon Teerachawanwong^a, Waralee Dilokekunakul^a, Poomiwat Phadungbut^b,
Nikom Klomklang^{a,*}, Somsak Supasitmongkol^c, Somboon Chaemchuen^d, Francis Verpoort^d

^a School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Mahidol University, Nakhon Pathom 73170, Thailand

^c National Metal and Materials Technology Center, Pathumwan 12120, Thailand

^d State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Center for Chemical and Material Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, PR China

ARTICLE INFO

Keywords

Metal–organic framework
MIL-100
Carbon dioxide adsorption
Grand Canonical Monte Carlo simulation
Heat contribution
Isosteric heat

ABSTRACT

Metal–organic frameworks (MOFs) MIL-100 (Cr, Fe) synthesized by the hydrothermal method were subjected to heat treatment under an H₂ flow. The MIL-100 (Cr) samples had specific surface areas and pore volumes approximately two times higher than those of the MIL-100 (Fe) samples. The H₂ heat treatment enhanced the crystallinity, especially for MIL-100 (Fe). The resulting adsorbents exhibited a superior CO₂ adsorption capacity. Furthermore, the grand canonical Monte Carlo method was used to examine the adsorption mechanism at a molecular level. The heat contribution of each atom type of MOFs was demonstrated. The highest heat was found at low loadings (Henry's law region) among other regions owing to CO₂ adsorption inside the supertetrahedron. The most active atoms were C atoms (C–O > C–C > C–H), followed by the O atom (C–O–unsaturated metal), the unsaturated metal site, the other O atom (C–O–saturated metal), the saturated metal site, the H atom of the ligands, and the O atom of the metal cluster, respectively. This study can provide insights into the determination of the atomic heat contributions of other adsorbents for a better understanding of material design and the mechanism of adsorption.

1. Introduction

Global warming initiated by greenhouse gas emissions is one of the most alarming environmental problems that require urgent attention. Among the many greenhouse gases, carbon dioxide (CO₂) is the most significant contributor. The cumulative CO₂ in the atmosphere causes many side effects, such as air pollution, acidic rain, and toxicity [1–3]. For example, Thailand's CO₂ emission has continuously increased, as in most countries, and by 2020, 3.68 tons of CO₂ were released per capita [4]. However, although CO₂ emission needs to be addressed immediately, instead of its elimination, CO₂ can be used as a carbon source in various applications, such as chemical plants, fire extinguishing agents, and dry refrigerants. Therefore, CO₂ capture offers a sustainable

approach to reducing CO₂ emission.

Although various technologies such as membrane separation, solvent scrubbing, and pre/post-combustion have been studied to capture CO₂, the physical adsorption process has become popular owing to its low cost and high efficiency [5–8]. The adsorption can be operated using various adsorbents, such as zeolites, metal–organic frameworks (MOFs), covalent–organic frameworks (COFs), and carbonaceous materials [9–14]. The primary parameters for realizing high adsorption capacity include (1) low operating temperature, (2) high pressure, (3) high surface area, and (4) adsorbent porosity. MOFs have attracted interest since they are a new class of porous crystalline materials [15,16] and comprise metal clusters connected with organic linkers forming framework structures. Different MOF structures can be synthesized by

Abbreviations: DFT, Density functional theory; GCMC, Grand canonical Monte Carlo; HKUST, Hong Kong University of Science and Technology; MIL, Materials of Institute Lavoisier; PXRD, Powder X-ray diffraction; ZIF, Zeolitic Imidazolate Frameworks.

* Corresponding author.

E-mail address: rikom.klo@sut.ac.th (N. Klomklang).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125863>

Received 22 June 2022; Received in revised form 19 August 2022; Accepted 27 August 2022

Available online 7 September 2022

0016-2361/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

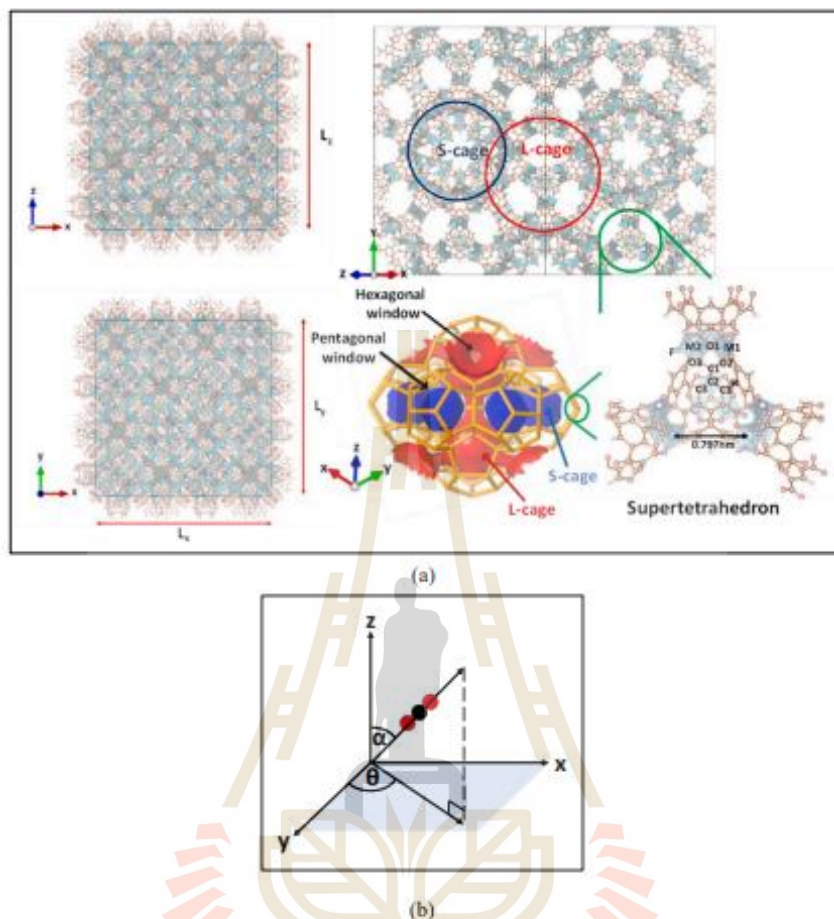


Fig. 1. (a) Molecular model of MIL-100 (M) frameworks and their supertetrahedron, S-cage, and L-cage in several views, where M refers to Cr or Fe. (b) Orientation of an adsorbed CO_2 molecule showing the angles α and θ .

modifying metal clusters and organic linkers. In addition, they possess a high and tunable porosity, high surface area, and structural composition diversity [17–19], which are useful in various applications, such as gas storage/separations, catalysis, and drug delivery [20–25]. MOFs can be classified into many series, including Materials of Institute Lavoisier (MILs), Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs), and Hong Kong University of Science and Technology (HKUST). The improvement of CO_2 storage in MOFs has been extensively studied both experimentally and through molecular simulations [26–28]. The amount of CO_2 adsorption on MOFs at 298 K and 1 bar varied in the range of 0.94–2.2 mmol/g [29–31]. A prominent example of MOF based on chromium, MIL-101, was investigated for selective CO_2 adsorption as it comprises large

unsaturated metal ions [32]. Usually, MILs are synthesized by the hydrothermal method. The organic compounds and metal sources are mixed and heated to approximately 423–493 K. MIL-100 (Cr) was discovered in 2005 by Férey et al. [33]. Experimental studies have shown that MIL-100 (Cr) exhibits remarkable CO_2 adsorption since it possesses many unsaturated metal sites [34–36]. MIL-100 (Cr) is prepared with and without hydrofluoric acid (HF). Although HF reduces the crystallization time [37], it is a strong acid and can be dangerous. Moreover, MIL-100 (Cr) prepared with or without HF possesses similar surface areas and porosities [38,39]. Therefore, in this work, HF was avoided. Instead, we selected chromium (III) nitrate nonahydrate, a hydrate metal source that is more soluble than the unhydrated metal

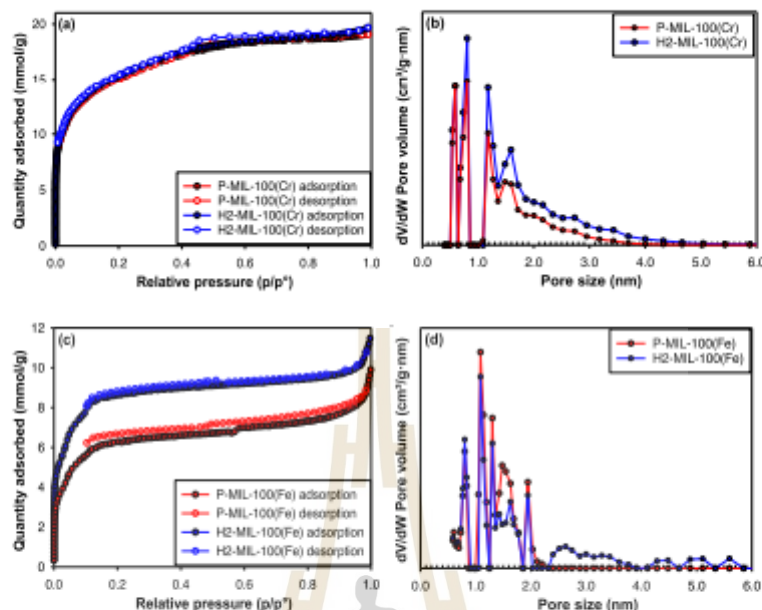


Fig. 2. N₂ adsorption/desorption isotherm at 77 K and pore size distributions of (a, b) MIL-100 (Cr) and (c, d) MIL-100 (Fe).

Table 1
Properties of MIL-100 (Cr, Fe) samples.

Sample	Specific surface area, (m ² /g)	Total pore volume, (cm ³ /g)	Ref.
P-MIL-100 (Cr)	1240	0.6811	This work
H2-MIL-100 (Cr)	1290	0.6910	This work
P-MIL-100 (Fe)	542	0.3249	This work
H2-MIL-100 (Fe)	711	0.3943	This work
MIL-100 (Cr)	1679	0.4470	[36]
MIL-100 (Fe)	790	0.3370	[37]

source, and simultaneously reduced the crystallization time.

Furthermore, for the MIL-100 (Cr) synthesis, without HF, a preparation time of 15 h is required to obtain 39% yield, whereas, with HF, 96 h is needed to get 46% yield [38]. Although the yields are similar, the absence of HF reduced the crystallization time by a factor of six. In addition, despite the high CO₂ adsorption capacity, MILs are very stable under humid conditions [33–40,41]. The aforementioned techniques using base-loaded sorbents provide a high performance; however, chemical reagents were involved during the treatment process. Consequently, to save cost and avoid waste, we aimed to use a more effective method for the post-synthesis treatment of the MOFs. On the other hand, the heat treatment in atmospheric gases including H₂ was widely used in the wash treatment after material synthesis to improve the adsorption capacity [42–45]. Accordingly, to increase the adsorption ability, we used H₂ treatment, which has not been reported in MOF synthesis.

Even though extensive research has been conducted, the mechanism of CO₂ adsorption at the molecular level has not been well understood. A previous computational study on CO₂ separation over Cu-BTC using MC simulations was reported by Yang et al. [46]. In addition, the CO₂ adsorption isotherm on ZIF-8-NH₂ was simulated using density functional theory (DFT) to obtain the binding energy of CO₂ [22]. The simulation of CO₂ adsorption on MIL-53 focused on the impact of the functional group using grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations in combination with DFT [47]. Moreover, the simulation of CO₂ capture and transportation in NH₂-MIL-101 by a post-synthetic approach was studied [48]. As mentioned, most of the present simulation works focused on the CO₂ adsorption isotherm and capacity and the effects of MOF polarity on CO₂ adsorption. Hence, computational methods play a significant role in deepening our understanding of the interactions between MOFs and CO₂ at the atomic scale. However, the contribution of each atom type to the isosteric heat of adsorption in MIL structures has not yet been reported. The information on adsorbed heat and the contributions of different atom types can help to improve the design of both adsorption cooling and the adsorbent. Also, the heat formation of CO₂ molecules during each step should be explored, which is useful for operation at various pressures.

In this work, we synthesized MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) by the hydrothermal method. Heat treatment in an H₂ atmosphere was conducted to eliminate impurities without the use of chemicals. We characterized the physical and chemical properties of the MOFs by N₂ adsorption/desorption isotherms, powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Moreover, the CO₂ adsorption capacities in the MILs were measured using a static volumetric technique at 273 K and 298 K up to 1 bar. Furthermore, a GCMC

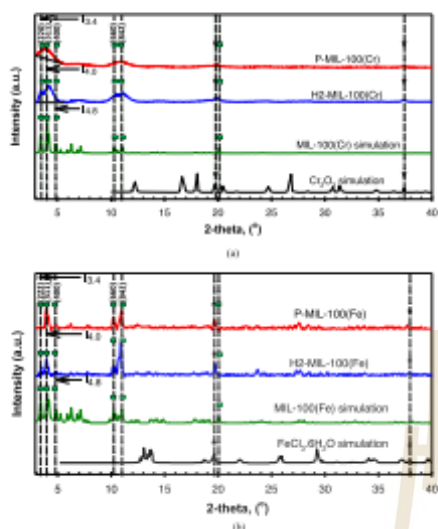


Fig. 3. PXRD patterns of synthesized (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) in comparison with simulated data. ∇ refers the peaks from Cr_2O_3 , \triangle indicates the peaks from $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and \blacksquare indicates the peaks from MIL-100 (Cr, Fe).

Table 2
Intensity ratios obtained from PXRD patterns.

Samples	$I_{1.4}/I_{1.8}$	$I_{2.6}/I_{4.8}$
P-MIL-100 (Cr)	1.10	2.67
H2-MIL-100 (Cr)	1.68	2.79
P-MIL-100 (Fe)	6.50	5.57
H2-MIL-100 (Fe)	2.00	3.50
MIL-100 (Cr, Fe) simulation	1.87	3.16

simulation was used to compare the results with experimental data and microscopically study the adsorption behavior of CO_2 molecules inside the MIL-100 (Cr, Fe) structures. The heat contribution of each atom type was determined by the GCMC simulation.

2. Materials and methods

2.1. Experiments

2.1.1. Chemicals

Chromium (III) nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99 %), Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %), benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (Trimesic acid, 95 %), ethanol (98 %) and *N,N*-dimethylformamide (DMF, 99.8 %) were purchased from Sigma Aldrich Company.

2.1.2. Preparation of MIL-100 (Cr, Fe)

MIL-100 (Cr) was synthesized hydrothermally through conventional electrical heating. Briefly, 4.000 g of chromium (III) nitrate nonahydrate, 2.100 g of trimesic acid, and 50 mL DI water were introduced into a beaker and stirred for 40 min. Similarly, this method was also used to produce MIL-100 (Fe) by 2.703 g of iron (III) chloride hexahydrate

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2.100 g of trimesic acid, and 50 mL DMF. Then, the mixture was transferred into a Teflon-lined stainless-steel reactor and kept at 493 K for 15 h [38] and 423 K for 20 h [49], respectively. The synthesized sample was defined as P-MIL-100 (M), where M refers to Cr or Fe. Consequently, P-MIL-100 (M) was modified to eliminate the functional groups from the ligand by heat treatment under an H_2 flow at 473 K for 3 h. The obtained sample was then defined as H2-MIL-100 (M).

2.1.3. Characterization

The prepared MILs were characterized by PXRD to examine the phase structure (Bruker D8 phaser with a Cu K α radiation of 1.5418 Å, step size of 0.02° in 3°–30°). FE-SEM was used to study the crystal structure and morphology (JEOL JSM 7800F). The samples were dried, and the sample surfaces were sputter-coated with a thin layer of gold before FE-SEM. The surface chemistry was recorded by FT-IR (Tensor 27) in the range of 400–4000 cm^{-1} , to study the characteristic of functional groups in synthesized materials. N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K were measured using a Micromeritics 3Flex adsorption analyzer. Before measurement, the samples were outgassed at 363 K for 1 h, followed by treatment at 423 K for 6 h. The specific surface area was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method in the relative pressure range of 0.05–0.30, and the total pore volume was calculated at a relative pressure of 0.99. DFT based on a slit pore geometry was used to determine the pore size distribution from the N_2 adsorption isotherm.

2.1.4. CO_2 adsorption

We interested in the conditions of the post-combustion CO_2 capture. Therefore, CO_2 adsorption isotherm was measured at 273 and 298 K up to 1 bar using a static volumetric adsorption analyzer (Micromeritics 3Flex adsorption analyzer). Before each adsorption measurement, the sample was outgassed at 363 K for 1 h, followed by treatment at 423 K for 6 h.

2.1.5. Isotheric heat of adsorption

The isotheric heat of adsorption was calculated from isotherms at different temperatures between 273 and 298 K using the following Clausius–Clapeyron equation:

$$Q_{st} = -R \left(\frac{\ln(P)}{n} \right)_{T_1}^{T_2}, \quad (1)$$

where Q_{st} is the isotheric heat of adsorption at a specific loading, n , T is the temperature, P is the pressure, and R is the universal gas constant. At a specific loading (n) on adsorption isotherms at two different temperatures (T_1 , T_2), we obtained the different values of pressure (P_1 , P_2) as illustrated in Fig. S1 (Supplementary Material). Therefore, the isotheric heat at loading, n was calculated by substituting the values into the Clausius–Clapeyron equation by the following.

$$Q_{st, \text{loading}, n} = -R \left(\frac{\ln(P_2/P_1)}{n} \right) \quad (2)$$

2.2. Molecular simulations

2.2.1. Fluid–fluid and fluid–solid interactions

The interactions between CO_2 molecules (F–F) and CO_2 –MIL-100 (M) (F–S) were calculated by 12–6 Lennard–Jones (LJ) and Coulombic electrostatic equation, as shown in equation (3).

$$\varphi_{ij}(r) = 4 \sum_{a=1}^L \sum_{b=1}^L \epsilon^{ab} \left[\left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^{12}} \right) - \left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^6} \right) \right] + \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{c=1}^M \sum_{d=1}^M \frac{q_c q_d}{r_{ij}'} \right] \quad (3)$$

where ϵ^{ab} is potential energy between molecules i and j , r_{ij}^{ab} is the distance between LJ site a of molecule i and LJ site b of molecule j , r_{ij}^c is the distance between charge site c of molecule i and charge site d of molecule j , ϵ^{ab} is the average energy well depth of LJ sites a and b , σ^{ab} is the average collision diameter of LJ sites a and b , ϵ_0 is the permittivity of

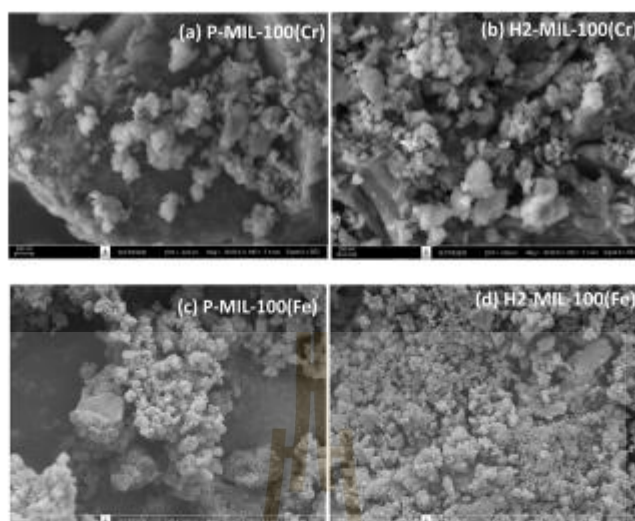


Fig. 4. FE-SEM images of (a, b) MIL-100 (Cr) samples and (c, d) MIL-100 (Fe) samples.

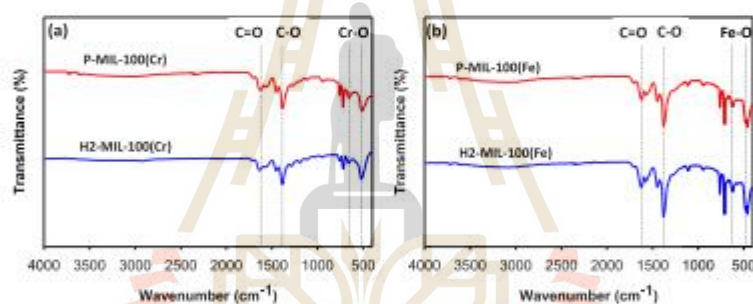


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe).

free space ($\epsilon_0 = 10^7 / (4\pi k^2) = 8.8543 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$), q_i^c and q_j^d are the charges of charge site c of molecule i and charge site d of molecule j, respectively. K , L , m , and n are the numbers of LJ sites of molecules i and j and the charge sites of molecules i and j, respectively.

2.2.2. CO_2 model

Carbon dioxide was modeled with the TraPPE force field [50] and its molecular parameters are listed in Table S1 (Supplementary Material).

2.2.3. MIL-100 (Cr, Fe) model

The super unit cells of MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) were modeled with an equal length ($L_x = L_y = L_z$) of 7.2906 and 7.3340 nm, in all three directions, respectively [51,52]. The free volume was reported in the literature [53,54]. Their LJ parameters and charges were obtained from the literature [51,55] and are provided in Table S1. The partial charge

can be divided into 10 atom types: two types of metal atoms (unsaturated metal atom M1 and saturated metal atom M2), three types of C atoms (C1, C2, and C3), three types of O atoms (O1, O2, and O3), one type of F atom (F, M2-F) and one type of H atom. The structure of MIL-100 (M) consists of super-tetrahedron sites with two sizes of pore cages, S-cage (small cage: 2.5 nm) and L-cage (large cage: 2.9 nm). The S-cage and L-cage are connected via several window types. Notably, an L-cage connects to another L-cage via hexagonal window. An S-cage connects to L-cage and another S-cage via pentagonal window. The atomic structure and each atom type of MIL-100 (M) are illustrated in Fig. 1a.

2.2.4. GCMC simulation

In GCMC simulation, the chemical potential, volume, and temperature were considered constant [56,57]. An in-house program code was developed and written in FORTRAN for this work [58,59]. We used

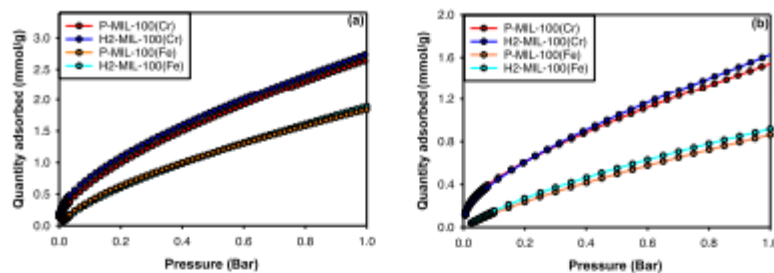


Fig. 6. CO₂ adsorption of MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) at (a) 273 and (b) 298 K.

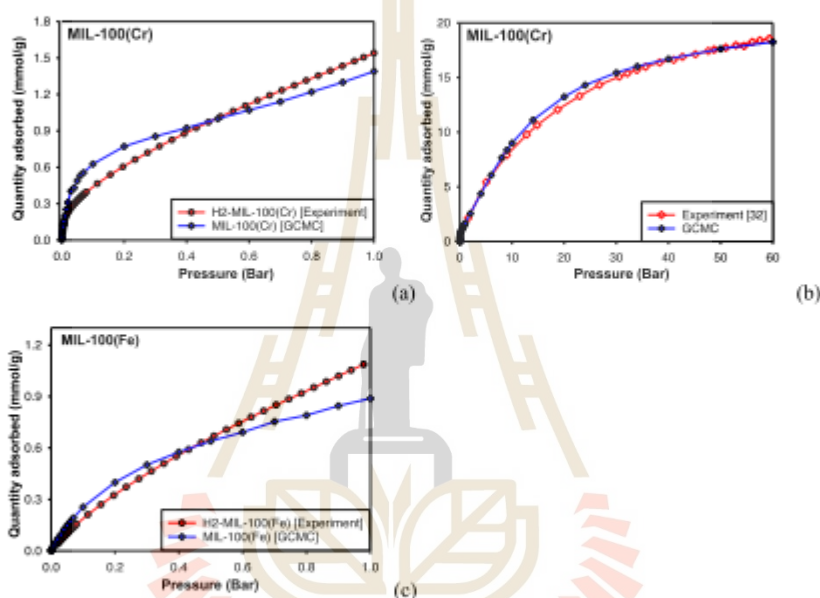


Fig. 7. CO₂ adsorption isotherms obtained from (a) our experimental work (H2-MIL-100 (Cr)) and GCMC at 298 K up to 1 bar. (b) Our GCMC and reported experimental work using HF [32] at 303 K up to 60 bar. (c) CO₂ adsorption isotherms obtained from our experimental work (H2-MIL-100 (Fe)) and GCMC at 298 K up to 1 bar.

30,000 cycles for the equilibration and sampling stages. There are 1,000 trials in each cycle to conduct displacement with random rotation, insertion with rotation, and deletion with equal probability. The detailed calculations are given in the [Supplementary Material](#).

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

The specific surface area (S_{BET}) and the porosity-related properties of original (P-MIL-100 (M)) and treated (H2-MIL-100 (M)) samples were

performed by N₂ adsorption/desorption at 77 K, as shown in Fig. 2. According to the IUPAC classification, the isotherms of MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) samples present the combination of type I and type IV associated with sorption in micropores and mesoporous sizes, respectively. The small hysteresis loops of both MIL-100 samples are H4 type related to condensation and evaporation in a mesoporous size, and pore blocking or evaporation in connected pores. The pore size distributions indicate that the main peak at ~ 0.8 nm is the supertetrahedron, and the other broader peaks indicate the windows and cages. Interestingly, the MIL-100 (Cr) samples had the S_{BET} and pore volume values about two times higher than that of the MIL-100 (Fe) samples under the same

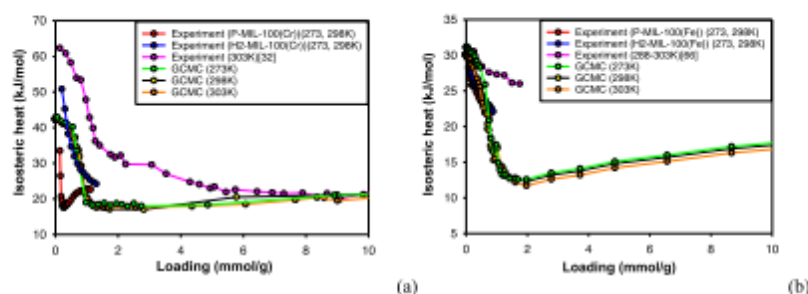


Fig. 8. Total isosteric heat of CO₂ adsorption on (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) obtained from experiments and GCMC simulation. The heat data of reference [32] were measured using a calorimeter, whereas the heat data of reference [66] and this study were obtained from two measured isotherms using the Clausius-Clapeyron equation.

synthesis conditions. Their porous properties are also summarized in Table 1. The samples of H₂-MIL-100 (M) show higher surface areas and total pore volumes. These results indicate that the surface area and the pore volume are developed by H₂ treatment, especially for MIL-100 (Fe) samples.

As shown in Fig. 1a, the structure of MIL-100 consists of many atom types. However, there are some materials that their phase contains similar substances to that of MIL-100. To insist what we produced is MIL-100, we used more precise technique to identify the structural formation of the samples. Therefore, the crystallinity, phase and structural properties of our synthesized samples are represented in Fig. 3 the PXRD diffraction patterns. All synthesized MIL-100 samples show excellent agreement to the characteristic curve from simulation, indicating the successful formation of MIL-100. The intense peaks can be found at $2\theta = 3.4^\circ, 4.0^\circ, 4.8^\circ, 10.2^\circ$, and 11.0° , attributed to faces on MIL-100 structure which are 220, 311, 400, 660, and 842, respectively [60,61]. However, the characteristic peaks are simulated from pure material without any defect or impurity, but in the reality, the perfect synthesized materials were hardly prepared. Thus, a tiny peak at $2\theta = 19.8^\circ, 37.4^\circ$, and 37.9° can be observed on our samples due to the remaining of some reactants from incomplete reactions such as Cr₂O₃ or FeCl₃ [62,63]. This is also reflected in the pore size distributions especially in mesoporous sizes. The treated samples show an enhanced pore development in mesopores. The PXRD patterns of MIL-100 (Cr) samples reveal peak broadening, consistent with the literature [38,64,65]. This broadening certainly corresponds to a small crystallite size. However, the H₂-treated samples show sharper peaks, indicating a larger crystallite size. As a result, the intensity ratios of the peaks at $3.4^\circ, 4.0^\circ$, and 4.8° improve with the H₂ heat treatment, as summarized in Table 2. The intensity ratios of the H₂-treated samples were closed to the values of the simulated data. This effect is even more pronounced for MIL-100 (Fe) samples. Therefore, the crystallinity of the H₂-MIL-100 (Fe) sample indicates an octahedron shape (Fig. 4). However, parts of the synthesized materials reveal an incomplete reaction. Because some peaks (i.e., $3.4^\circ, 4.0^\circ$, and 4.8°) are still incomplete. The ratios of these peaks are still different from those of the simulated data.

The FT-IR spectra of P-MIL-100 (Cr, Fe) and H₂-MIL-100 (Cr, Fe) display a high similarity, as shown in Fig. 5. The absorption bands appear at 1380 and 1450 cm⁻¹, confirming the coordination of the tricarboxylate within the MIL-100 (Cr, Fe) frameworks. For MIL-100 (Cr), the absorption bands appear at 513 and 660 cm⁻¹, indicating the coordination of the metal cluster (Cr-O). The peaks at 1387 and 1640 cm⁻¹ correspond to the vibrations of C-O and C=O bonds, respectively. For MIL-100 (Fe), the peaks at 480 and 627 cm⁻¹ correspond to Fe-O stretching modes. Other bands at 1380 and 1626 cm⁻¹ correspond to

C-O and C=O bond vibrations.

3.2. CO₂ adsorption in MIL-100 (Cr, Fe) samples

The comparison of CO₂ adsorption between P-MIL-100 (M) and H₂-MIL-100 (M) is shown in Fig. 6. The resulting adsorbents exhibit a superior CO₂ adsorption capacity: (1) MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) samples produce a capacity at 1 bar in the range of 2.66–2.76 and 1.83–1.89 mmol/g at 273 K and 1.55–1.64 and 0.86–0.91 mmol/g at 298 K, respectively, resulting from their porous structures. (2) The H₂-MIL-100 (M) samples reveal a slightly higher CO₂ adsorption than that of P-MIL-100 (M) because the sample was treated with H₂ to eliminate impurities or unreacted reactants.

3.3. Isotherms, heats, and adsorption mechanism obtained from GCMC and experiments

To verify our experimental and simulation results, comparisons were made between isotherm and isosteric heat data and the reported values in the literature [32,66], as shown in Figs. 7 and 8. In addition, we plotted the total heat and atomic heat contributions at different temperatures (273–303 K) in Figs. 8 and S2, respectively. Due to the energy of motion of fluid molecules, the adsorbed heat, including all heat contributions, was lower at high temperatures. The simulated results qualitatively and quantitatively agreed well with the experimental data. All isosteric heats in Fig. 8 capture significant features similar to the reference, beginning with the highest value at low loadings. The heat behaviors of MIL-100 (Cr) and MIL-100 (Fe) give a similar trend, except for the heat value in the Henry's law region (or low loadings). Although the reference heat and our data exceeded our simulated results, all isosteric heats show a steep decrease before remaining constant at higher loadings. The only difference is that the heats are inequitable in the Henry's law region due to the different material structures prepared using different substrates and methods. The defects in the real crystalline MILs can occur and serve as a highly active site in which CO₂ can be adsorbed strongly in the Henry's law region. In contrast, our simulated results were conducted assuming a perfect structure of MIL-100 (Cr, Fe). Considering our MIL-100 (Cr) samples, the original sample, P-MIL-100 (Cr), gives the lowest isosteric heat at the origin and displays an increase before remaining constant. Nevertheless, when the sample was purified (H₂-MIL-100 (Cr)), the isosteric heat started at a higher value and followed a similar trend. Other than the adsorption capacity, the adsorbed heat is another parameter that confirmed the successful synthesis of MIL-100 (Cr, Fe) using H₂ treatment.

The total heat of adsorption, CO₂-CO₂ interactions (F-F), and

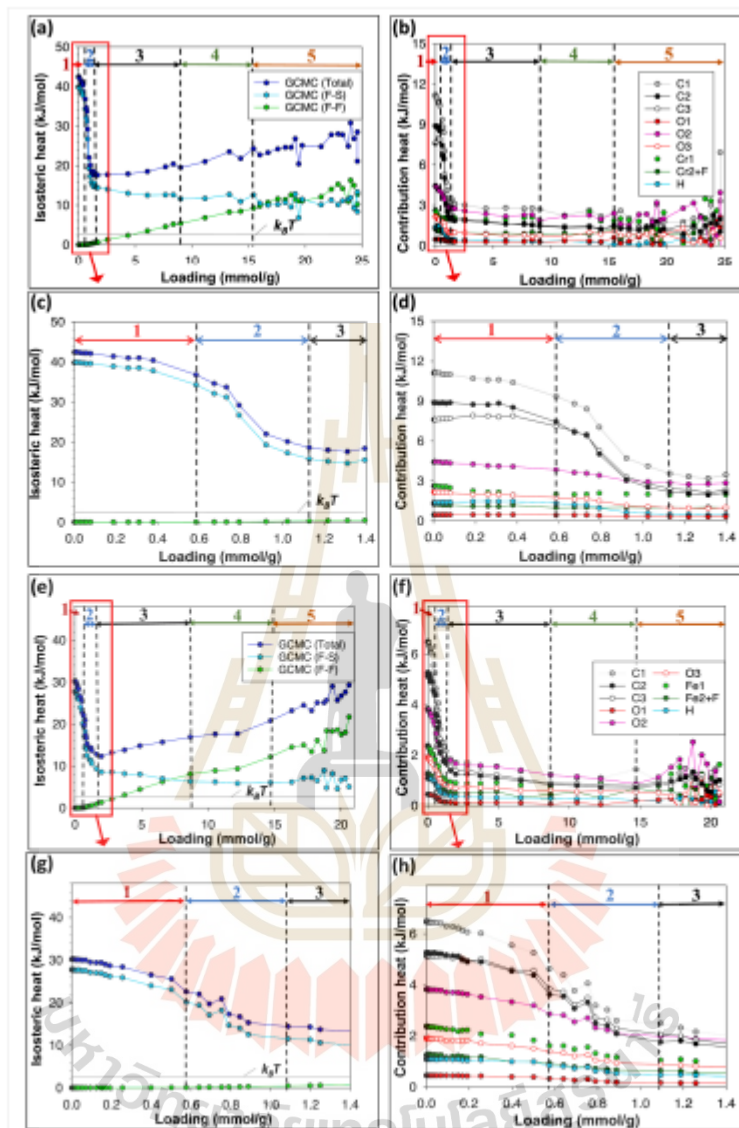


Fig. 9. Total isosteric heat, F-F heat, F-S heat, and heat contributions from all MIL-100 (Cr, Fe) atom types at 303 K; (a-d) MIL-100 (Cr) and (e-h) MIL-100 (Fe).

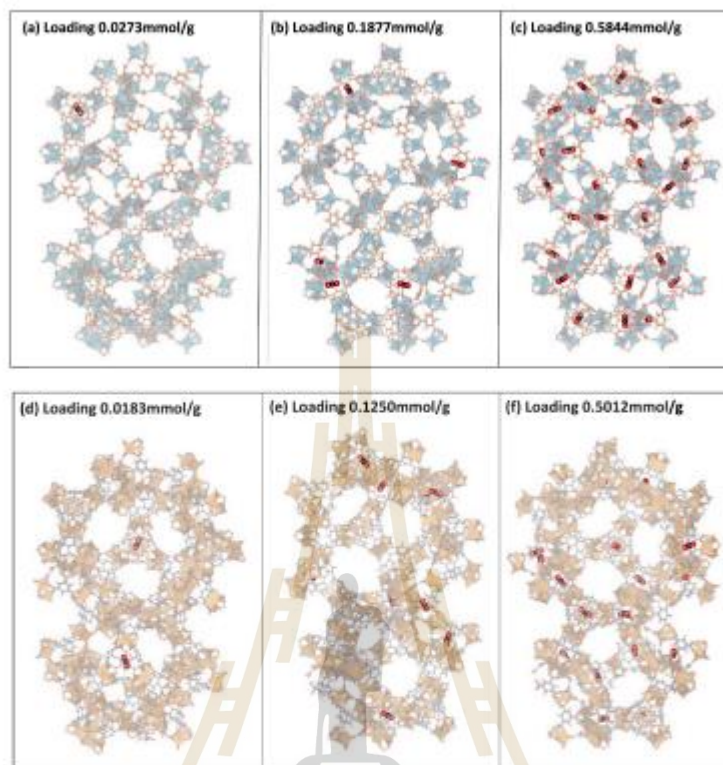


Fig. 10. Snapshots of CO_2 adsorption on (a–c) MIL-100 (Cr) and (d–f) MIL-100 (Fe) in Region 1 in the view of the 5-cage and 1-cage at different loadings.

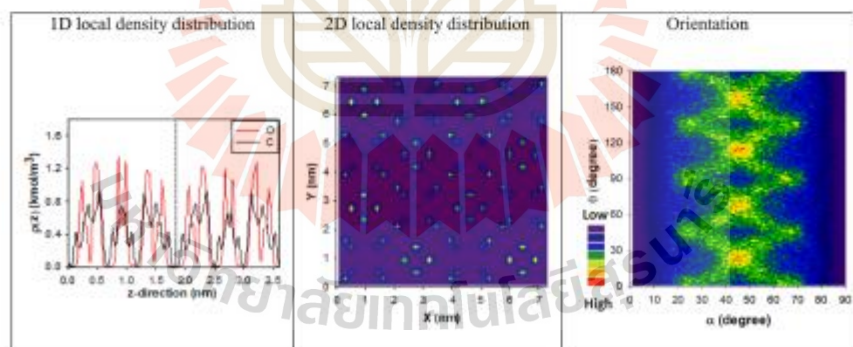


Fig. 11. 1D and 2D local density distributions and orientations of adsorbed CO_2 molecules in MIL-100 (Cr) at a loading of 0.5844 mmol/g.

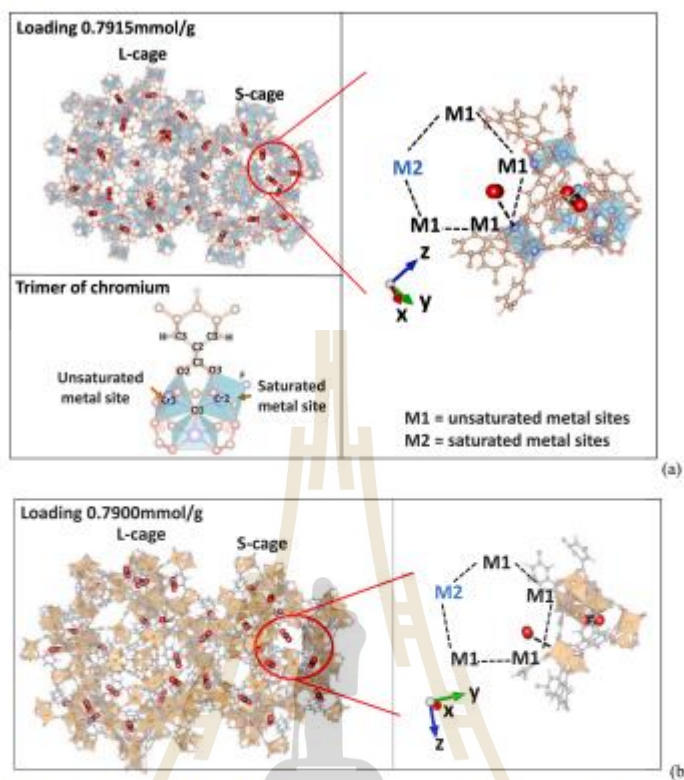


Fig. 12. Snapshots of CO₂ adsorption on (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) in Region 2 in several views, such as S-cage and L-cage views and the pentagonal window view. The trimer of chromium is also shown. M1 refers to the unsaturated metal site (Cr1 or Fe1), and M2 refers to the saturated metal site (Cr2 or Fe2).

CO₂-MIL-100 (M) interactions (F-S) are plotted in Fig. 9a, c, e, and g. The later heat is contributed from all MIL-100 (M) atom types, represented in Fig. 9b, d, f, and h. We systematically explain the adsorption mechanism of CO₂ based on the variations in the total heat of adsorption implying five distinct loading-based regions.

In Region 1, the heat is the highest among the studied areas. So, the maximum heat value within this region can be used to control the cooling of an adsorber. The total isosteric heat in this region of MIL-100 (Cr) is higher than that of MIL-100 (Fe) because of the C atoms of the ligands. The highest heat is observed because an initial CO₂ molecule is adsorbed inside the supertetrahedron, as shown in Fig. 10. The supertetrahedron is the most attractive site for a CO₂ molecule to adhere firmly to the MIL-100 (M) structure since the supertetrahedron structure is confined and surrounded by a high concentration of atom sites. The interactions between CO₂ molecules and all C atom types (C1, C2, and C3) display the most significant contribution to the total F-S interactions. Moreover, the contribution decreases in the order of CO₂, M1 (unsaturated metal site), O₃, M2 (saturated metal site), H, and O1, respectively. When the pressure increases, additional CO₂ molecules continue adsorbing inside the vacant supertetrahedron (Fig. 10) without

adsorbing on the other parts of MIL-100 (M) until all supertetrahedron sites are occupied. Accordingly, the interactions between the additionally adsorbed CO₂ molecules and the supertetrahedron remain almost constant with increased loading since one supertetrahedron site can be accommodated by only one CO₂ molecule. Each site has equal interaction one by one; thus, the heat is almost constant (in Joules per mole). Even with increased loading, there are no F-F interactions because one CO₂ molecule adsorbs in one supertetrahedron site, and each site is far enough to prevent F-F interactions. The local properties are provided in Figs. 11, S3, and S4. The 1D and 2D local density distributions confirm CO₂ adsorption into the supertetrahedron sites. We defined the angles, α and θ between the vector O-C-O of CO₂ and the xyz directions for orientation as shown in Fig. 12(b). Every particle of CO₂ was calculated for the angles α and θ . We considered the domain of both angles in the range 0-180°. We considered the bin size of 2° along the angle domain. For example, each bin was in the range 0-2°, 2-4°, 4-6°, ..., 178-180°. We collected the angles, α and θ of every particle of CO₂ in each bin and presented as a contour plot. The contour plots of the orientation show only the probability using color spectrum. The orientation indicates that the adsorbed CO₂ molecules are oriented parallel to the

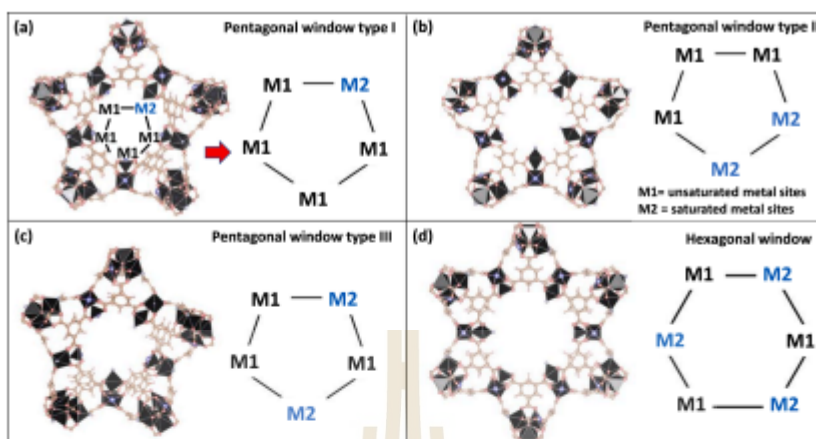


Fig. 13. Pentagonal window types of S-cage, (a) type I, (b) type II, and (c) type III and (d) hexagonal window of L-cage.

surface of the pore cages.

In Region 2, the isosteric heat steeply decreases mainly because of the rapid change in the interactions between CO₂ molecules with C, O₂, and O₃ atoms. When the loading increases, CO₂ molecules are adsorbed on the less active sites (other than the supertrahedron), such as the unsaturated metal sites (or open metal sites), as shown in Fig. 12. However, the unsaturated metal sites (M1) are constructed within the pentagonal and hexagonal windows of the S-cage and L-cage, respectively, with several structures, as shown in Fig. 13. The pentagonal window of the S-cage can be divided into three types: type I, a single saturated metal site with four M1 sites, type II, two nearby saturated metal sites with three M1 sites, and type III, two separate saturated metal sites with three M1 sites. In contrast, the hexagonal window of the L-cage has only one type, M1 separated by M2. Among them, the highest active site is the pentagonal window type I since it consists of 4 M1 sites connected in series with an M2 site. In the pentagonal window type I, the most active site consists of the two strongest M1 sites, which are linked to M1 on both sides. Fig. 9 shows that the contribution of M1 (Cr1 or Fe1) is higher than that of M2 (Cr2 or Fe2), indicating that CO₂ molecules adsorb on the strongest M1 sites of the pentagonal window type I. However, the strongest active site can be saturated by only one CO₂ molecule, as shown in Fig. 12. In this region, the additional CO₂ molecule required to fill the active sites for the whole structure is one CO₂ molecule per site, similar to Region 1. However, the window is wider than the supertrahedron, and adsorbed CO₂ molecules in this region are not surrounded by a high concentration of atom sites; thus, with the same increase in loading (one by one), the accumulated heat is rapidly reduced. A tiny value of F-F heat can be seen in this region because it is the F-F interactions between adsorbed CO₂ molecules in Region 1 and Region 2. The 1D local density distribution displays an increased value with the same positions as Region 1, while the 2D local density distribution shows clearly an additional peak indicating the adsorption at the window as represented in Figs. S3 and S4. The orientation indicates that the additional molecules are still oriented with their C=O - O vector parallel to the surface of the pore cages.

In Region 3, the activeness of the sites decreases in the order of the pentagonal windows, adsorbed-type I, type II, type III, and the hexagonal window. The pentagonal window type I is still the strongest active site in this region because the adsorbed CO₂ molecules in Region 2

provide a more confined space and the remaining M1 sites. Additional CO₂ molecules are then adsorbed on the remaining M1 sites within the pentagonal window type I and interact with the adsorbed CO₂ molecules from the previous loading, as shown in Fig. 14. So, the orientation (Figs. S3 and S4) starts to show a wide range of angles. The local density distributions are still at the same positions, but the density is slightly increased from the previous loading. Consequently, the F-S interactions in this region are almost constant, but the F-F interactions continuously increase because additional CO₂ molecules prefer to adsorb closer to their neighbor molecules in these windows.

At high loadings, the isosteric heat displays two additional processes in Region 4 and Region 5. In Region 4, the total isosteric heat slightly increases because of the increase in F-F interactions (Fig. 9). Adsorbed CO₂ molecules firstly and partially fill S-cages (Fig. 15) owing to the presence of stronger interactions than those in L-cages and confined space. In Region 5, both S-cage and L-cage are filled completely. CO₂ molecules are restructured to increase their packing efficiency, as shown in Fig. 16; therefore, the fluctuation of F-S contributions is evident, as shown in Fig. 9. As the results in Figs. S3 and S4, the local density distributions confirm the filling in S-cage and L-cage by adsorbate. There is a wide range of orientations, with α in the range of 20–70°, which indicates that the adsorbed phase within these confined spaces is not liquid phase at this temperature.

4. Conclusions

MIL-100 (Cr, Fe) samples were synthesized using the hydrothermal method. The original MIL-100 (Cr, Fe) samples were treated with an H₂ flow at 473 K for 3 h. The CO₂ uptake of MIL-100 (Cr, Fe) samples was measured at 273 and 298 K up to 1 bar. An enhanced uptake was obtained for the heat-treated MIL-100 (Cr, Fe). The PXRD, FT-IR, and SEM results verified the successful synthesis of MILs. The MIL-100 (Cr) samples gave specific surface areas and pore volumes about two times higher than those of the MIL-100 (Fe) samples under the same synthesis conditions, resulting in a superior CO₂ adsorption capacity. Moreover, a GCMC simulation was used to investigate the heat contributions of CO₂ molecules and each atom type of MIL-100 (Cr, Fe) structures separately. We found that the isotherms and isosteric heat obtained from the GCMC simulation and the experiments agreed well. The highest heat was found

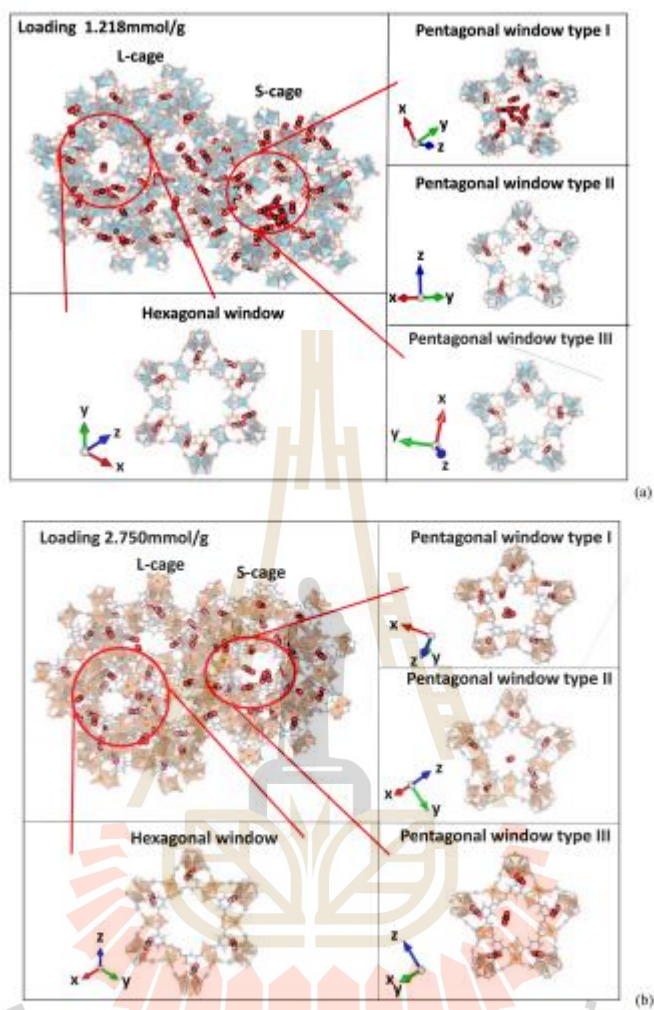


Fig. 14. Snapshots of CO_2 adsorption on (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) in Region 3 for several views, such as 5-cage and L-cage views, pentagonal window types, and the hexagonal window.

at low loadings. One CO_2 molecule adsorbs inside the supertetrahedron, which is a confined space and the strongest active site. The C atoms of the ligands are the most contributing types (C–O > C–C > C–H), followed by the O atom (C–O–unsaturated metal), the unsaturated metal site, the other O atom (C–O–saturated metal), the saturated metal site, the H atom of the ligands, and the O atom of the metal cluster.

H_2 treatment is a valuable method to increase the porosity and surface area of MOFs and in turn, their CO_2 adsorption ability without using

any chemicals. Moreover, simulated isosteric heat, atomic heat contributions, and microscopic observations can help improve the basic understanding of MOFs with complex structures for various applications.

CRediT authorship contribution statement

Pongpon Teerachawanwong: Investigation, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Visualization. **Waralee**

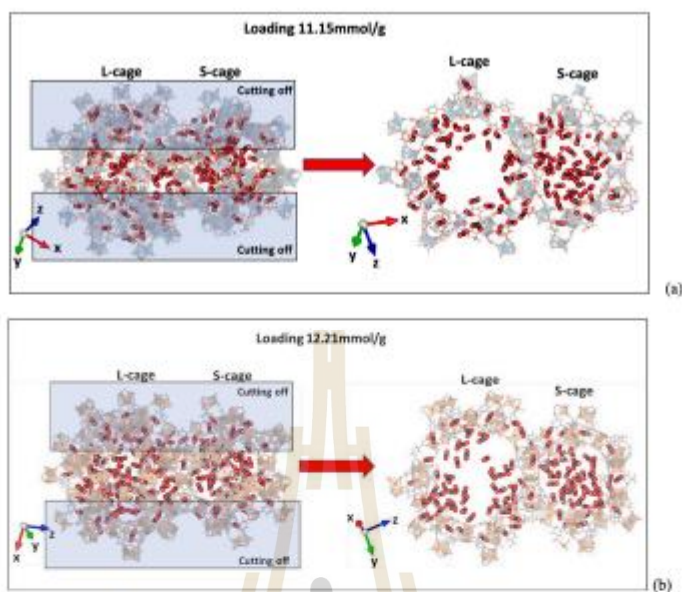


Fig. 15. Snapshots CO_2 adsorption on (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) in Region 4.

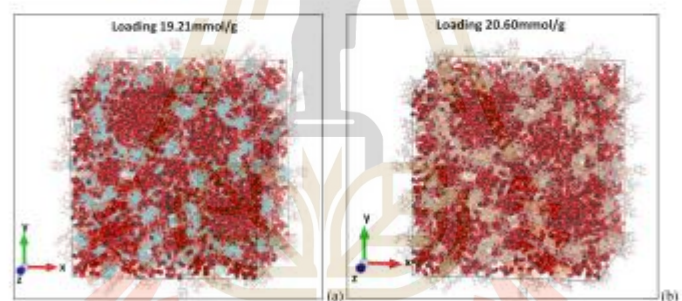


Fig. 16. Snapshots of CO_2 adsorption on (a) MIL-100 (Cr) and (b) MIL-100 (Fe) in Region 5 in the supercell view.

Dilokekhanakul: Methodology, Formal analysis, Writing - original draft, Visualization. **Poomisat Phadungbut:** Formal analysis, Writing - review & editing, Software, Visualization. **Nikom Klomkiang:** Investigation, Methodology, Formal analysis, Resources, Software, Validation, Writing - review & editing, Supervision. **Somsak Supasitmongkol:** Visualization, Writing - review & editing, Supervision. **Somboon Chaemchuen:** Visualization, Writing - review & editing. **Francis Verpoort:** Visualization, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand National Science and Technology Development Agency (Contract no. TG-33-19-61-058M). We acknowledge the Thailand Research Fund, Office of the Higher

Education Commission, and the National Research Council of Thailand (Contract no. MRG6280210). The authors acknowledge National e-Science Infrastructure Consortium for providing computing resources, which have contributed to the research results reported in this article.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125863>.

References

- [1] Sangchoom W, Mokaya R. *Sustain ACS Chem Eng* 2015;3:1658–67. <https://doi.org/10.1021/acscchemeng.5b00351>.
- [2] D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010;49:6058–82. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- [3] Choi S, Orive JH, Jones CW. *ChemSusChem* 2009;2:796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- [4] Enoema, Thailand—CO₂ emissions per capita. <https://knoema.com/atlas/Thailand/CO2-emissions-per-capita>, 2020 (accessed 8 August 2021).
- [5] Gupta VK, Nayak A. *Chem Eng J* 2012;180:81–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.095>.
- [6] Kalantari K, Ahmad MB, Masoumi HR, Shameli K, Baei M, Khandanlou R. *Int J Mol Sci* 2014;15:12913–27. <https://doi.org/10.3390/ijms150712913>.
- [7] Chandru V, Piek J, Chun Y, Lee JW, Hwang I-C, Kim KS. *ACS Nano* 2010;4:3079–86. <https://doi.org/10.1021/nm1008897>.
- [8] Zamboulis D, Peleka EN, Lazaridis NK, Matis KA. *J Chem Technol Biotechnol* 2011;86:335–44. <https://doi.org/10.1002/jctb.2552>.
- [9] Srinivas G, Guo ZX. *ChemSusChem* 2015;8. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403002>.
- [10] Creamer AE, Gao B. *Environ Sci Technol* 2016;50:7276–89. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00627>.
- [11] Lu C-M, Liu J, Xiao K, Harris AT. *Chem Eng J* 2010;156:465–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.067>.
- [12] Chaemchuen S, Xiao X, Klomkliang N, Yussob MS, Verpoort F. *Nanomaterials (Basel)* 2018;8:661. <https://doi.org/10.3390/nano8060661>.
- [13] Sharma A, Malani A, Medhakar NV, Babuero R. *CrystEngComm* 2017;19:6950–63. <https://doi.org/10.1039/C7CE21647F>.
- [14] Hudson MR, Queen WL, Mason JA, Fickel DW, Lobo RF, Brown CM. *J Am Chem Soc* 2012;134:1970–3. <https://doi.org/10.1021/ja210580b>.
- [15] James SL. *Chem Soc Rev* 2003;32:276–88. <https://doi.org/10.1039/B200393G>.
- [16] Yaghi OM, O'Keefe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J. *Nature* 2003;423:705–14. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- [17] Marco-Luarez JP, Kuzovkov M, Suarez-Garcia F, Carruthers JD, Linarez-Solano A. *Energy Environ Sci* 2012;5:9833–42. <https://doi.org/10.1039/C2EE22799J>.
- [18] A. Castro-Muniz, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Abejón, J.M.D. Tascón, T. Kyotani, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1406–1413. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300295>.
- [19] Y. Wang, C. Ercan, A. Kharwajah, R. Othman, *AIChE J.* 58 (2012) 782–788. <https://doi.org/10.1002/aic.12611>.
- [20] Qian X, Yadian B, Wu R, Long Y, Zhou K, Zhu B, et al. *Int J Hydrog Energy* 2012;38:16710–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.054>.
- [21] Samiia K, Rogov DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, et al. *Chem Rev* 2012;112:724–81. <https://doi.org/10.1021/cr200522a>.
- [22] Liu D, Wu Y, Xia Q, Li Z, Xi H. *Adsorption* 2012;19. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9407-1>.
- [23] Ma S, Zhou H-C. *Chem Commun (Camb)* 2010;46:44–53. <https://doi.org/10.1039/B916295L>.
- [24] Our-Arteta L, Wezendonk T, Sun X, Kaptejin F, Gascon J. *Mater Chem Front* 2017;1:1709–45. <https://doi.org/10.1039/C7QM00070C>.
- [25] Dalla Rocca J, Liu D, Lin W. *Acc Chem Res* 2011;44:967–68. <https://doi.org/10.1021/ar200208a>.
- [26] Yoo DK, Abedin Khan N, Jhung SH. *J CO₂ Util* 2018;28:319–25. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.012>.
- [27] Mutyala S, Jomalagadda M, Mitta H, Gundeloyana R. *Chem Eng Res* 2019;143:241–8. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.020>.
- [28] Orojco G, Montes-Andrés H, Villajos JA, Martín C, Botas JA, Calleja G. *Int J Hydrog Energy* 2019;44:19255–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.151>.
- [29] Banerjee R, Faruqiyah H, Britt D, Knudsen C, O'Keefe M, Yaghi OM. *J Am Chem Soc* 2009;131:3875–8. <https://doi.org/10.1021/ja809458a>.
- [30] Chen Z, Xiang S, Arman HD, Li P, Tidrow S, Zhao D, et al. *Eur J Inorg Chem* 2010;2010:3745–9. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000349>.
- [31] Fernandez CA, Thallapally PK, Motkari RK, Nune SK, Sumrak JC, Tian J, et al. *Cryst Growth Des* 2010;10:1037–9. <https://doi.org/10.1021/cg901494h>.
- [32] Llewellyn PL, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon I, et al. *Langmuir* 2008;24:7445–50. <https://doi.org/10.1021/la800227a>.
- [33] Férey G, Mellor-Drauznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, et al. *Science* 2005;309:2040. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>.
- [34] Yoon JW, Chang H, Lee SJ, Hwang YK, Hong DY, Lee SK, et al. *Nat Mater* 2017;16:526–31. <https://doi.org/10.1038/nmat4825>.
- [35] Yang J, Du B, Liu J, Krishna R, Zhang F, Zhou W, et al. *Chem Commun (Camb)* 2018;54:14061–4. <https://doi.org/10.1039/C8CC07679K>.
- [36] Demessence A, D'Alessandro DM, Foo ML, Long JR. *J Am Chem Soc* 2009;131:8784–6. <https://doi.org/10.1021/ja903411v>.
- [37] Bronberg I, Diao Y, Wu H, Spurlaman SA, Hattori TA. *Chem Mater* 2012;24:1664–75. <https://doi.org/10.1021/cm2004382>.
- [38] Mao Y, Qi H, Ye G, Han L, Zhou W, Xu W, et al. *Micropor Mesopor Mater* 2019;274:70–5. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.026>.
- [39] Cabello CP, Berlier G, Magnacca G, Ramoni P, Pakimino GT. *CrystEngComm* 2015;17:430–7. <https://doi.org/10.1039/C4CE01265H>.
- [40] Jhung SH, Lee JH, Yoon JW, Serre C, Férey G, Chang JS. *Adv Mater* 2007;19:121–4. <https://doi.org/10.1002/adma.200601604>.
- [41] Zhang Z, Huang S, Xian S, Xi H, Li Z. *Energy Fuels* 2011;25:835–42. <https://doi.org/10.1021/e101548g>.
- [42] Oliveira LCA, Silva CN, Yoshida MI, Lago RM. *Carbon* 2004;42:2279–84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.003>.
- [43] Moir J, Sobulnia N, Liao K, O'Brien P, Tian Y, Burch KS, et al. *ChemSusChem* 2015;8:1557–67. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402945>.
- [44] Li Y, Yan S, Hu X, Song Y, Deng Z, Du C, et al. *Superlattices Microstruct* 2020;145:106666. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106666>.
- [45] Liu H, Ma HT, Li XZ, Li WZ, Wu M, Bao XH. *Chemosphere* 2003;50:39–46. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00486-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00486-1).
- [46] Yang Q, Xue C, Zhong C, Chen J-F. *AIChE J* 2007;53:2832–40. <https://doi.org/10.1002/aic.11298>.
- [47] Torrisi A, Bell R, Mellor-Drauznieks C. *Micropor Mesopor Mater* 2013;168:225–38. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.10.002>.
- [48] Huang X, Lu J, Wang W, Wei X, Ding J. *Appl Surf Sci* 2016;371:307–13. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.154>.
- [49] Chen L, Wang X, Bao Z, Tang Z, Shi G, Wang Y, et al. *Appl Catal B Environ* 2021;303:120885. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120885>.
- [50] Potoff JJ, Siepmann JI. *AIChE J* 2001;47:1676–82. <https://doi.org/10.1002/aic.690470719>.
- [51] De Lange MF, Gutierrez-Sevillano J-J, Hamad S, Vlugt TJH, Calero S, Gascon J, et al. *J Phys Chem C* 2013;117:7613–22. <https://doi.org/10.1021/jp3128077>.
- [52] Horezjada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo V-K, Chang J-S, et al. *ChemComm* 2007;28:20–2. <https://doi.org/10.1039/B704325B>.
- [53] Truong TK, Ramabhadra NA, Yoon P, Tanchoux N, Serre C, Fajala F, et al. *Micropor Mesopor Mater* 2010;134:134–40. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.018>.
- [54] Xian S, Peng J, Zhang Z, Xia Q, Wang H, Li Z. *Chem Eng J* 2015;270:385–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.041>.
- [55] Kokkathas PD, Pantatosaki E, Papadopoulos GK. *J Phys Chem C* 2015;119:20074–84. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04284>.
- [56] Fremont D, Smit B, Tobochnik J, McKay S, Christian W. *Comput Phys* 1997;11:351. <https://doi.org/10.1063/1.4822570>.
- [57] Brooks CL. *J Solat Chem* 1989;18. <https://doi.org/10.1007/BF00646086>.
- [58] Klomkliang N, Khongstorn N, Phadungbut P, Chaemchuen S, Nicholson D. *Ind Eng Chem Res* 2021;60. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01818>.
- [59] Klomkliang N, Do DD, Nicholson D, Tangsathitkulchai C, Wongkholap A. *Chem Eng Sci* 2021;269:472–82. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.001>.
- [60] Chaturvedi G, Kaur A, Umar A, Khan MA, Algarni H, Kamal SK. *J Solid State Chem* 2020;281:121020. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121020>.
- [61] Guisik K, Canby CAD, Mayoral A, Diaz-Garcia M, Diaz I, Sanchez-Sanchez M. *Cryst Growth Des* 2017;17:1806–13. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01776>.
- [62] Louvain N, Fakhry A, Bonnet P, El-Ghazzi M, Guérin K, Sougrat M-T, et al. *CrystEngComm* 2013;15:3664–71. <https://doi.org/10.1039/C3CE27033E>.
- [63] Gandhi AC, Wu SY. *RSC Adv* 2017;7:25512–8. <https://doi.org/10.1039/C7RA03954D>.
- [64] Andriantiantsoa RS, Dong W, Gao H, Wang G. *New J Chem* 2017;41:1790–7. <https://doi.org/10.1039/C6NJ00344C>.
- [65] Mutha M, Sreenaj D, Nitin KS, Ashraf AH, K-Hyun K, Sandeep K. *Environ Res* 2019;169:229–36. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.013>.
- [66] Mei L, Jiang T, Zhou X, Li Y, Wang H, Li Z. *Chem Eng J* 2017;321:600–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.131>.
- [67] Klomkliang N, Khongstorn N, Phadungbut P, Chaemchuen S, Nicholson D. *Ind Eng Chem Res* 2021;60:12650–62. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01818>.

ประวัติผู้เขียน

นายปองพล ธีระชวาลวงศ์ เกิดเมื่อวันที่ 20 เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2538 ณ จังหวัดนครราชสีมาสำเร็จการระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพิมายวิทยา ในปีการศึกษา 2556 ระดับปริญญาตรีจากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2560 และระดับปริญญาโทจากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2565

ในระหว่างการศึกษาปริญญาโทได้รับทุนโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) ซึ่งเป็นทุนการศึกษาจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ นอกจากนี้ได้มีโอกาสนำเสนอผลงานวิจัยใน การประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ มหาวิทยาลัยศรีปทุม ครั้งที่ 15 ประจำปี 2563 โดยจัดเป็นการประชุมทางวิชาแบบออนไลน์ และได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสาร Fuel



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี