

การศึกษาการทดลองและการจำลองการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์
ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่เตรียมจากกิ่งพุทรา



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2566

EXPERIMENTAL AND SIMULATION STUDY OF HYDROGEN
STORAGE IN OXYGEN AND NITROGEN CO-DOPED ACTIVATED
CARBON PREPARED FROM JUJUBE BRANCHES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2023

การศึกษาการทดลองและการจำลองการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วย
ออกซิเจนและไนโตรเจนที่เตรียมจากกิ่งพุทรา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(รศ. ดร.เล็ก วันทา)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



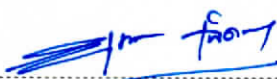
(อ. ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย)

กรรมการ



(ผศ. ดร.วุฒิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รศ. ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

นายศุภกร อนุชิตสกล : การศึกษาการทดลองและการจำลองการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนใน
ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่เตรียมจากกิ่งพุทรา (EXPERIMENTAL AND
SIMULATION STUDY OF HYDROGEN STORAGE IN OXYGEN AND NITROGEN CO-
DOPED ACTIVATED CARBON PREPARED FROM JUJUBE BRANCHES)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 64 หน้า.

คำสำคัญ: การดูดซับ/ไฮโดรเจน/ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน/วัสดุชีวมวล/
แบบจำลองเชิงโมเลกุล

ในปัจจุบันความต้องการในการใช้พลังงานทั่วโลกเพิ่มมากขึ้น โดยประชากรโลกส่วนใหญ่
อาศัยพลังงานจากแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึง
ศึกษาแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกิ่งพุทราในการกักเก็บ
แก๊สไฮโดรเจน โดยถ่านกัมมันต์ถูกเตรียมจากกระบวนการให้ความร้อนและการกระตุ้นทางเคมี
ในการปรับปรุงถ่านกัมมันต์นั้นสังเคราะห์ได้จากกระบวนการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
(KOH) ร่วมกับยูเรีย และศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการกระตุ้น พบว่าการปรับปรุง
ถ่านกัมมันต์มีส่วนในการพัฒนาขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว นอกจากนี้ในการ
ทดลองการเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการกระตุ้นส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดและพื้นที่ผิว
จำเพาะเพิ่มมากขึ้น

การศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ภายใต้ความดันจนถึง 1 bar
ในวัสดุที่สังเคราะห์ พบว่าถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดและ
ความสามารถในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน (2.62 wt%) เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 47 จากถ่านกัมมันต์ที่
ไม่ได้รับการปรับปรุงที่อุณหภูมิ -196 °C ในทางกลับกันที่ 25 °C ปริมาณการดูดซับของถ่านกัมมันต์
ดั้งเดิมมีค่ามากกว่าปริมาณการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุง ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบสำหรับ
งานวิจัยนี้ เนื่องจากความสามารถในการคายซับแก๊สไฮโดรเจนออกจากรูพรุนจากการเพิ่มอุณหภูมิ
และยิ่งไปกว่านั้น ยังช่วยให้ความสามารถในการทำงาน หรือความจุที่ใช้งานได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่ม
มากขึ้นจากรูพรุนที่อุณหภูมิ 25 °C และ 1 bar อย่างไรก็ตามถ่านกัมมันต์ดั้งเดิมมีความจุสูงกว่าที่
ความดันต่ำ (น้อยกว่า 0.3 bar) เนื่องจากขนาดของรูพรุน การค้นพบนี้อธิบายโดยใช้วิธีแกรนด์ คาโน
นิคอลล มอนติคาร์โล (GCMC) ในการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C
โดยหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน และไนโตรเจนได้แก่ คาร์บอนิล (CO) ไฮดรอกซิล (OH)
คาร์บอกซิล (COOH) Pyrrolic (N5) Pyridinic-N oxide (Ox-N6) และ Quaternary-N (NQ) ถูก
นำไปใช้ในวัสดุดูดซับ จากการจำลองพบว่าความกว้างของรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.65 nm ที่ความ

ดันต่ำกว่า 0.3 bar และที่รูพรุน 0.95–1.5 nm ที่ความดันในช่วงปานกลาง (0.3–15 bar) ขนาดของรูพรุนที่เหนือกว่านั้นสังเกตได้ในช่วง 0.8–1.3 nm ที่ความดัน 1 bar ซึ่งมีส่วนช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน เพื่อให้ได้การดูดซับที่มากกว่าถ่านกัมมันต์ชนิดอื่นที่อธิบายไว้ในรายงานวิจัย นอกจากนี้ที่ความดันสูงกว่า 15 bar ปริมาตรรูพรุนจะมีอิทธิพลต่อความจุมากกว่าความกว้างของรูพรุน และในบรรดาหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน และไนโตรเจนนั้นหมู่ Ox-N6 นั้นมีปริมาณมากที่สุดและมีบทบาทสำคัญที่ความดันต่ำและปานกลาง ซึ่งการค้นพบนี้ชี้ให้เห็นถึงแนวทางในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่ดีกว่าในคาร์บอนที่มีรูพรุนภายใต้สภาวะความดันต่างๆ



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา ศุภกร อนันต์มงคล

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิคม กรมกมลชัย

SUPHAKORN ANUCHITSAKOL : EXPERIMENTAL AND SIMULATION STUDY OF HYDROGEN STORAGE IN OXYGEN AND NITROGEN CO-DOPED ACTIVATED CARBON PREPARED FROM JUJUBE BRANCHES.

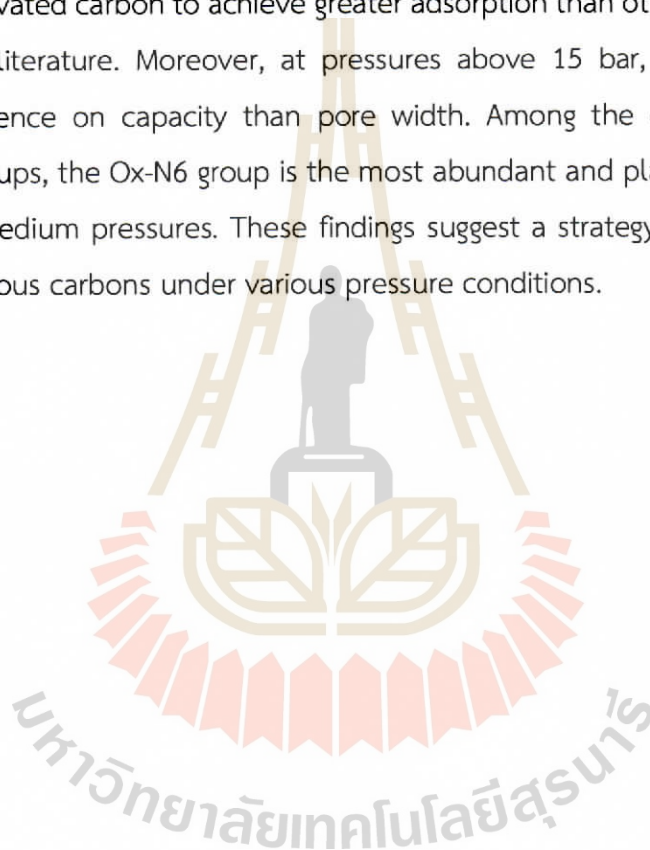
THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NIKOM KLOMKLIANG, Ph.D., 64 PP.

Keywords: Adsorption/Hydrogen/Oxygen and nitrogen co-doped activated carbon/
Biomass/Simulation

At present, the demand for energy around the world is increasing. The majority of the world's population relies on energy from nonrenewable energy sources that pollute the environment. Therefore, in this work, environmentally friendly hydrogen gas was studied, and activated carbon prepared from jujube branches was used to store hydrogen gas. Activated carbon was prepared through heat treatment and chemical activation processes. In modifying activated carbon, it was synthesized from the activation process with potassium hydroxide (KOH) combined with urea. The effect of temperature and time in the activation process was studied. It was discovered that the modification of activated carbon contributed to the enhancement of the optimum pore size and surface functional groups. Additionally, in the experiment, raising the activation temperature and time improved the total pore volume and specific surface area.

We studied hydrogen adsorption at -196 and 25 °C under pressures up to 1 bar in the synthesized materials. We found that oxygen and nitrogen co-doped activated carbon exhibited the highest specific surface area and hydrogen storage capacity (2.62 wt%), increasing to 47% from unmodified activated carbon at -196 °C. On the other hand, at 25 °C, the adsorption capacity of the original activated carbon was greater than the adsorption capacity of the modified activated carbon. This is an advantage for this research because of its ability to release hydrogen gas from the pores by increasing the temperature. And more than that, it facilitated a greater working capacity or useable capacity of hydrogen gas from the pores at 25 °C and 1 bar. However, original activated carbon had a higher capacity at lower pressures (less than 0.3 bar) because of the pore size. This finding was described using a Grand canonical

Monte Carlo (GCMC) approach to simulate hydrogen adsorption at -196 and 25 °C. Functional groups of oxygen and nitrogen namely carbonyl (CO), hydroxyl (COH), carboxylic (COOH), pyrrolic (N5), pyridinic-N oxide (Ox-N6), and quaternary-N (NQ) groups were applied to the absorbent material. The simulations revealed that the optimum pore width is 0.65 nm at pressures below 0.3 bar and 0.95 – 1.5 nm at medium pressures (0.3 – 15 bar). Superior pore size is observed in the range of 0.8 – 1.3 nm at a pressure of 1 bar, which contributes to increasing the efficiency of oxygen and nitrogen co-doped activated carbon to achieve greater adsorption than other activated carbons described in literature. Moreover, at pressures above 15 bar, pore volume has a stronger influence on capacity than pore width. Among the oxygen and nitrogen functional groups, the Ox-N6 group is the most abundant and plays an important role at low and medium pressures. These findings suggest a strategy for better hydrogen storage in porous carbons under various pressure conditions.



School of Chemical Engineering
Academic Year 2023

Student's Signature Supakorn Aruchitsakol
Advisor's Signature Nikom Klomkliong

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณบุคคลและกลุ่มบุคคลต่างๆ ดังนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำแนะนำ แนวคิด ตลอดจนแนะแนวทางในการเขียน การตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา และแนะแนวทางแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำชี้แนะแนวทางด้านวิชาการ และคำแนะนำในการแก้ไขปรับปรุงวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science ที่อนุเคราะห์ให้ใช้โครงสร้างพื้นฐานทางด้านการคำนวณสมรรถนะสูง ได้แก่ ระบบคอมพิวเตอร์ ระบบจัดเก็บข้อมูล เครือข่ายคอมพิวเตอร์และฐานข้อมูลในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้สนับสนุนทางด้านสถานที่ เครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ปรัชญาบรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ต้นพุทธา.....	5
2.2 ถ่านกัมมันต์.....	5
2.2.1 การกระตุ้นทางกายภาพ.....	5
2.2.2 การกระตุ้นทางเคมี.....	5
2.3 กลไกการดูดซับในรูพรุน.....	6
2.3.1 การดูดซับบนตัวดูดซับที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว.....	6
2.3.2 การดูดซับบนตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว.....	6
2.4 งานวิจัยการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์.....	7
2.5 ความร้อนของการดูดซับ.....	10
2.6 การจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	10
2.7 แบบจำลอง GCMC.....	11

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7.1	หลักการในการจำลองการดูดซับ.....	12
2.7.2	สมการที่ใช้ในการจำลอง.....	14
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	18
3.1	วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.1.1	สารเคมี.....	18
3.1.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้.....	18
3.1.3	เครื่องมือวิเคราะห์.....	18
3.2	การสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์.....	19
3.2.1	การเตรียมกิ่งพุทรา.....	19
3.2.2	การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์.....	20
3.2.3	การเจือออกซิเจนและไนโตรเจนบนถ่าน.....	21
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
3.3.1	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุ.....	22
3.3.2	เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR.....	23
3.3.3	เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ C H และ N.....	23
3.3.4	เครื่องวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุ ด้วยเทคนิค XPS.....	24
3.3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	24
3.4	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	25
3.5	การจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	25
3.6	ขั้นตอนในการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	27
3.6.1	ขั้นตอนการสร้างและเตรียมไฟล์สำหรับการจำลอง.....	27
3.6.2	ขั้นตอนการรันในซูเปอร์คอมพิวเตอร์.....	27
4	การวิเคราะห์และการอภิปรายผล.....	30
4.1	คุณสมบัติทางกายภาพของถ่านที่สังเคราะห์.....	30
4.1.1	ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน การกระจายตัวของรูพรุน และลักษณะของรูพรุนและพื้นผิวของถ่านที่สังเคราะห์.....	30

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.2	องค์ประกอบธาตุ และพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านที่สังเคราะห์.....	33
4.1.3	ผลของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นถ่าน.....	34
4.2	คุณสมบัติทางเคมีของถ่านที่สังเคราะห์ทั้งหมด.....	34
4.2.1	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน.....	34
4.3	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวอย่างที่สังเคราะห์.....	37
4.4	การจำลองการดูดซับไฮโดรเจน.....	42
4.4.1	การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	42
4.4.2	ผลของขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และเคมีพื้นผิวที่ได้รับจาก GCMC.....	42
5	สรุปและข้อเสนอแนะ.....	49
5.1	สรุปผล.....	49
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	50
	รายการอ้างอิง.....	51
	ภาคผนวก.....	58
	ภาคผนวก ก.....	58
	ภาคผนวก ข.....	62
	ประวัติผู้เขียน.....	64

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือไนโตรเจนที่ความดัน 1 bar..... 8
2.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยวัสดุดูดซับประเภทคาร์บอน..... 11
2.3	ค่าพารามิเตอร์โมเลกุลของ H ₂ และหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในงานวิจัยนี้..... 16
4.1	องค์ประกอบธาตุ พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของถ่านที่สังเคราะห์..... 33
4.2	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่ความดัน 1 bar..... 38

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กลไกการดูดซับในรูพรุนที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันเมื่อความดันเพิ่มขึ้น.....6
2.2	กลไกการดูดซับในรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันเมื่อความดันเพิ่มขึ้น.....7
2.3	ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ (b) ปริมาตรรูพรุนที่ทั้งหมดที่อุณหภูมิ -196°C และ 1 bar ที่ได้มาจากตารางที่ 2.1..... 9
2.4	การจำลองระบบ 2 volume measurement และการเคลื่อนที่ทั้ง 4 ชนิดของโมเลกุล.....12
2.5	ระบบเริ่มต้นของแบบจำลอง.....12
2.6	แผนผังในการคำนวณค่าต่างๆ สำหรับการจำลอง GCMC.....13
3.1	(a) ต้นพู่ทราที่ใช้ในงานวิจัย (b) กิ่งของต้นพู่ทรา และ (c) กิ่งพู่ทราขนาดเล็ก.....19
3.2	แผนผังของเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอน.....20
3.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์.....21
3.4	เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุรุ่น 3Flex.....22
3.5	หลักการของเครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR.....23
3.6	เครื่อง Elemental analyzer.....23
3.7	หลักการของเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS.....24
3.8	หลักการของเครื่อง FESEM.....24
3.9	เครื่องวิเคราะห์ที่ใช้ทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนรุ่น ASAP2020 Plus.....25
3.10	(a) มุมมองด้านข้าง (ที่ระนาบ xz) ของแบบจำลองอะตอม และ (b) มุมมองด้านบน (ที่ระนาบ xy) ของแบบจำลองที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันบนแผ่นแกรฟีนในกรณีต่างๆ.....26
3.11	หน้าต่างโปรแกรม (a) WinSCP และ (b) PuTTY.....28
3.12	หน้าต่างโปรแกรม WinSCP ที่จำลองเสร็จเรียบร้อยแล้ว.....29
4.1	(a) ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนที่ -196°C และ (b) การกระจายตัวของรูพรุนของ ตัวอย่างทั้งหมด.....31
4.2	ภาพถ่ายด้วยเครื่อง FESEM แสดงลักษณะรูพรุนและพื้นผิวของตัวอย่าง (a) N-AC900-2 (b) N-AC900-1 (c) N-AC800-1 (d) AC900 และ (e) AC800.....32
4.3	FTIR สเปกตรัมของตัวอย่างทั้งหมด.....35

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.4	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมไนโตรเจน (N1s) ของตัวอย่างทั้งหมด.....	36
4.5	หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนบนตัวอย่างทั้งหมด.....	36
4.6	กระบวนการดูดซับเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น.....	37
4.7	ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ (b) ปริมาตรรูพรุนที่ทั้งหมดที่อุณหภูมิ -196°C และ 1 bar ที่ได้มาจากตารางที่ 2.1 และ 4.2.....	38
4.8	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ (a) -196 และ (b) 25°C ที่ความดันจนถึง 1 bar และ (c) ความร้อนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน.....	41
4.9	การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ -196.15 และ -195.80°C ที่ได้จาก GCMC (งานวิจัยนี้) และข้อมูลการทดลอง.....	42
4.10	ความสามารถในการดูดซับ H_2 เทียบกับความกว้างของรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่ (a) -196 (b) 25°C และ (c) ขนาดความกว้างที่เหมาะสมที่สุดเทียบกับความดันที่ -196°C ที่ได้จาก GCMC.....	44
4.11	ไอโซเทอมและความร้อนในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (ความกว้าง 0.85 nm) และแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจน (ความกว้าง 0.70 nm) ที่ -196 และ 25°C ที่ได้มาจาก GCMC.....	47
4.12	การกระจายความหนาแน่นของโมเลกุลไฮโดรเจนตามแนวแกน z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) และภาพถ่ายของโมเลกุลไฮโดรเจน (a) ในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (ความกว้าง 0.85 nm) และ (b) แบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจน (ความกว้าง 0.70 nm) ที่ -196°C	48

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการในการใช้พลังงานทั่วโลกมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น โดยประชากรโลกร้อยละ 78 พึ่งพาเชื้อเพลิงฟอสซิลที่เป็นพลังงานใช้แล้วหมดไปตามข้อมูลในปี 2023 (BP, 2023) ซึ่งการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและแก๊สเรือนกระจกที่มีส่วนทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกัพลังงานสะอาดและพลังงานหมุนเวียนขึ้น (Jain and Kandasubramanian, 2020) โดยไฮโดรเจนนับว่าเป็นพลังงานหมุนเวียนและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมสามารถนำไปใช้ในการผลิตไฟฟ้า และเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ เป็นต้น (Sharma and Ghoshal, 2015) และไฮโดรเจนยังให้ปริมาณพลังงานเท่ากับ 142 MJ/kg ซึ่งเป็นพลังงานที่สูงกว่าน้ำมันเบนซินประมาณสามเท่าต่อหน่วยมวล (Nazir et al., 2022) และเมื่อทำการเผาไหม้ไฮโดรเจนจะไม่ก่อให้เกิดมลพิษ เนื่องจากได้น้ำเป็นผลพลอยได้

แต่ทว่ายังมีความท้าทายทางด้านเทคโนโลยีสำหรับประสิทธิภาพในการขนส่งและการกักเก็บไฮโดรเจน โดยทั่วไปแก๊สไฮโดรเจนสามารถกักเก็บได้หลายวิธี ได้แก่ กักเก็บแก๊สไฮโดรเจนในสถานะของเหลว กักเก็บแก๊สไฮโดรเจนแบบบีบอัด ไฮโดรด์ของโลหะ (การดูดซับทางเคมี) และการดูดซับบนวัสดุที่เป็นของแข็ง อย่างไรก็ตามเทคนิคบางอย่างยังคงมีข้อจำกัด เช่น ปัญหาด้านความปลอดภัยสำหรับการทำให้เป็นของเหลวและการบีบอัดแก๊ส และการดูดซับทางเคมีของโลหะไฮโดรด์และเคมีไฮโดรด์มีความสามารถในการผันกลับที่ไม่ดี และจลนศาสตร์ช้า ในทางกลับกันการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในวัสดุของแข็งที่มีรูพรุนมีจลนศาสตร์ที่เร็ว สามารถนำกลับมาฟื้นฟูเพื่อนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ และมีความสามารถในการดูดซับที่สูง (Czakkal et al., 2019; Rehman et al., 2023) ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านจึงทำการศึกษาการกักเก็บไฮโดรเจนบนวัสดุที่มีรูพรุนต่างๆ เช่น ถ่านกัมมันต์ (Activated carbons: ACs) (De Rose et al., 2023; Toprak, 2020; H. Zhang et al., 2023) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic frameworks: MOFs) (Langmi et al., 2014; Zhu and Zheng, 2023) และซีโอไลต์ (zeolites) (Deeg et al., 2013; Yang et al., 2020) ซึ่งในบรรดาวัสดุที่มีรูพรุนถ่านกัมมันต์มีข้อดีคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง สามารถปรับปรุงรูพรุนได้ มีความเสถียรทางความร้อนและเคมีสูง สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่หลากหลาย (Maneewong et al., 2022; Mohan et al., 2019; X. Wang et al., 2022) รวมไปถึงการปรับปรุงถ่านกัมมันต์ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติ

ของพื้นผิวและรูพรุนด้วยเฮเทอโรอะตอม เช่นออกซิเจน ซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และฟอสฟอรัส (Lobato-Peralta et al., 2021; Mainali et al., 2023; Saha and Kienbaum, 2019) จึงทำให้ ถ่านกัมมันต์เป็นที่สนใจสำหรับงานวิจัยนี้ อีกทั้งวัตถุดิบที่เลือกใช้ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์คือ กิ่งพุทรา ซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลที่เหลือทิ้งทางการเกษตรจากการตัดแต่งกิ่งแบบหนัก (Heavy pruning) หลังจากการเก็บเกี่ยวผลผลิต และยังมีการปรับปรุงถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันสำหรับการกักเก็บ แก๊สไฮโดรเจน

นักวิจัยจำนวนมาก (Das et al., 2018; Huang et al., 2018; Masika and Mokaya, 2012; Rehman et al., 2023; Sevilla, Mokaya, et al., 2011) ได้ศึกษาอิทธิพลขนาดของรูพรุนต่อการดูดซับไฮโดรเจน และ (Sevilla et al., 2011b; Zhao et al., 2013) ศึกษาบทบาทสำคัญของพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณหมู่ฟังก์ชันในถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงสำหรับดูดซับแก๊สไฮโดรเจน อีกทั้ง (Gogotsi et al., 2009) สรุปว่าความกว้างของรูพรุนมีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการดูดซับไฮโดรเจนมากกว่าเคมีบนพื้นผิว และการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์บางชนิดยังแสดงการดูดซับไฮโดรเจนเทียบเท่ากับถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ต่ำกว่า (Mishra et al., 2021; Morandé et al., 2023; Sevilla et al., 2011a) การค้นพบเหล่านี้เน้นย้ำถึงความจำเป็นในการศึกษาให้ครอบคลุมและทำการวิจัยเพิ่มเติมในทางด้านนี้

เนื่องจากผลกระทบต่างๆ ข้างต้นการศึกษาคุณสมบัติของตัวดูดซับโดยการทดลองเพียงอย่างเดียวจึงเป็นเรื่องท้าทาย ซึ่งเป็นผลจากการทำงานร่วมกันระหว่างคุณสมบัติต่างๆ ทำให้การควบคุมการเปลี่ยนแปลงเมื่อสังเคราะห์หรือปรับปรุงตัวดูดซับเพื่อเพิ่มคุณสมบัติเฉพาะนั้นทำได้ยาก ผลการทดลองบ่งชี้ถึงพฤติกรรมระดับมหภาค แต่ไม่สามารถวัดคุณลักษณะในระดับโมเลกุลได้ทั้งหมด สาเหตุหลักมาจากผลกระทบของโครงสร้างรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่อยู่ร่วมกัน เพื่อศึกษาข้อจำกัดเหล่านี้จึงมีการใช้การจำลอง GCMC ซึ่งการจำลองนี้ให้ข้อมูลระดับมหภาคที่สามารถใช้ข้อมูลร่วมกับการทดลองได้ และช่วยให้สามารถศึกษาปรากฏการณ์ในระดับโมเลกุลได้ แม้ว่าจะมีการศึกษาในเชิงการทดลองและการจำลองจำนวนมาก แต่ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชัน ความกว้างของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนยังคงไม่ชัดเจนในช่วงความดันต่างๆ นอกจากนี้การทำความเข้าใจให้ครอบคลุมในระดับโมเลกุลตั้งแต่เริ่มการดูดซับ การกระจายความร้อนของการดูดซับบนวัสดุดูดซับไปจนถึงพฤติกรรมระดับมหภาคถือเป็นสิ่งสำคัญและจำเป็นสำหรับการประยุกต์ใช้ในการกักเก็บไฮโดรเจนขนาดใหญ่อย่างยั่งยืน

ในงานวิจัยนี้ถ่านกัมมันต์สังเคราะห์ได้จากกิ่งพุทราที่พบได้ในประเทศแถบเอเชียรวมถึงประเทศไทย ซึ่งการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จะใช้วิธีการให้ความร้อน การกระตุ้นด้วย KOH และการปรับปรุงด้วยยูเรีย กระบวนการเหล่านี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนบนพื้นผิว และปรับปรุงโครงสร้างที่มีรูพรุนของวัสดุ โดยมีการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและระยะเวลาในการ

กระตุ้น ตลอดจนคุณลักษณะเฉพาะของคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี และถ่านกัมมันต์ถูกนำมาใช้ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่ความดันจนถึง 1 bar แม้ว่าขนาดของรูพรุน ปริมาตร และเคมีพื้นผิวของรูพรุนจะมีผลกระทบอย่างมากต่อการดูดซับ แต่การศึกษาผลกระทบแยกจากกันผ่านการทดลองก็เป็นเรื่องท้าทาย เพื่อแก้ไขปัญหานี้จึงมีการใช้แบบจำลอง GCMC เพื่อศึกษาข้อมูลเชิงลึกอย่างเป็นระบบเกี่ยวกับพฤติกรรมระดับโมเลกุลของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือ การสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์จากกิ่งพุทราสำหรับใช้ในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และศึกษาแบบจำลอง GCMC ในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนรูพรุนคาร์บอน โดยแบ่งออกเป็นวัตถุประสงค์ย่อยได้ดังนี้

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์จากกิ่งพุทรา ซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลภายในประเทศไทย
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและระยะเวลาในการกระตุ้นถ่านกัมมันต์
- 1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการทดลองและการจำลอง
- 1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของขนาดความกว้างของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยวิธีการทดลองและการจำลอง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์สำหรับดูดซับแก๊สไฮโดรเจน รวมไปถึงการใช้แบบจำลองเชิงโมเลกุลสำหรับอธิบายกลไกการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน เพื่อนำมาเปรียบเทียบและยืนยันความถูกต้องของแบบจำลอง โดยขอบเขตของการวิจัยมีดังต่อไปนี้

1.3.1 การสังเคราะห์ถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์

การสังเคราะห์ถ่านชาร์เริ่มจากการนำกิ่งพุทราแห้งมาทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 600 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 hr จากนั้นนำถ่านชาร์มาทำการกระตุ้น โดยการคาร์บอนไนเซชันด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 °C เป็นเวลา 1 hr ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่าถ่านกัมมันต์

1.3.2 การปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันบนถ่านกัมมันต์

การปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันเริ่มจากนำถ่านชาร์มาผสมกับยูเรีย และทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 350 °C ภายใต้บรรยากาศการไหลของอากาศเป็นเวลา 1 hr จากนั้นทำการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลาย KOH และทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 900 และ 900 °C ภายใต้

บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 1 และ 2 hr ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน

1.3.3 การวัดคุณสมบัติและการดูดซับแก๊สบนถ่านกัมมันต์

ทำการวัดคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและการกระจายตัวของรูพรุนโดยใช้ข้อมูลการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196°C ที่ความดันสัมพัทธ์ระหว่าง 0 ถึง 1 และทำการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25°C ที่ช่วงความดันจนถึง 1 bar เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

1.3.4 การจำลองเชิงโมเลกุล

เป็นการใช้แบบจำลอง GCMC ในการจำลองกลไกการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในระดับโมเลกุลที่อุณหภูมิ -196 และ 25°C ที่ความดันระหว่าง 1×10^{-11} จนถึง 100 bar และขนาดความกว้างของรูพรุนระหว่าง 0.54 จนถึง 2.0 nm เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ และผลของขนาดความกว้างของรูพรุนระหว่างการทดลองและการจำลองเชิงโมเลกุล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 องค์ความรู้ในการสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์

1.4.2 ทำให้ทราบความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากกิ่งพุทรา และกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล

1.4.3 เพิ่มมูลค่าวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ กิ่งพุทรา โดยการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่เป็นพลังงานสะอาด

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ต้นพุทรา

พุทรา มีชื่อทางวิทยาศาสตร์คือ *Ziziphus mauritiana* Lam. เป็นไม้ยืนต้นขนาดกลางในประเทศไทยมีพื้นที่เพาะปลูกประมาณ 16,795 ไร่ โดยพุทราจะเริ่มให้ผลผลิตในช่วง 8 เดือนถึง 1 ปี หลังจากปลูกด้วยวิธีกิ่งทาหรือติดตาและให้ผลผลิตยาวนานถึง 20 ปี ในการดูแลรักษาต้นพุทราจะมีการตัดแต่งกิ่งในปริมาณมากหรือเรียกว่า การตัดแต่งกิ่งแบบหนัก เป็นการเร่งให้มีการเกิดกิ่งใหม่ขึ้นมา เพื่อเพิ่มปริมาณและคุณภาพของผลผลิต หลังจากเก็บเกี่ยวผลผลิตจนหมดจะทำการตัดต้นพุทราทิ้งให้เหลือแต่ตอ และทำการบำรุงตอเพื่อเรียกยอดใหม่ขึ้นมา (พิชาภพ เกตุทอง, 2558)

2.2 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุดูดซับที่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยการกระตุ้นโดยตรงจากวัตถุดิบตั้งต้นที่แห้ง หรือผ่านกระบวนการสองขั้นตอน เพื่อปรับปรุงพัฒนาขนาดและปริมาตรรูพรุน เพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ และสร้างโครงสร้างที่เป็นโพรงในถ่านกัมมันต์ ซึ่งขนาดของรูพรุนที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ (ขนาดมากกว่า 50 nm) รูพรุนขนาดกลาง (ขนาด 2 ถึง 50 nm) และรูพรุนขนาดเล็ก (ขนาดน้อยกว่า 2 nm) โดยกระบวนการในการปรับปรุงคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์มีกระบวนการทั้งหมด 2 วิธีคือ การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1 การกระตุ้นทางกายภาพ

เป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอนคือ กระบวนการคาร์บอนเซชันเป็นการให้ความร้อนในสภาวะอับอากาศหรือมีแก๊สออกซิเจนในปริมาณน้อยเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์คือถ่านชาร์ และกระบวนการกระตุ้นเป็นการใช้ไอน้ำ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากระตุ้นที่อุณหภูมิ 800–1,100 °C ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรทั้งหมดในรูพรุน

2.2.2 การกระตุ้นทางเคมี

เป็นการใช้สารเคมีมาทำปฏิกิริยาร่วมกับตัวอย่างถ่านที่ต้องการกระตุ้นที่อุณหภูมิในช่วง 400–900 °C เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของรูพรุน อีกทั้งสามารถปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันลงบนพื้นผิวของตัวอย่างได้ โดยสารเคมีที่นิยมใช้กัน ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กรดไนตริก (HNO₃) และซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂) (Heidarinejad et al., 2020)

2.3 กลไกการดูดซับในรูพรุน

การดูดซับในรูพรุนเป็นการเคลื่อนที่ของมวลสาร (Mass transfer) ที่มีสถานะเป็นแก๊สหรือของเหลวเข้ามาเกาะหรือดูดซับบนตัวดูดซับ โดยกลไกการดูดซับจะถูกแสดงในรูปของรูพรุนรูปทรงคอคอด (Connected pore) และแบ่งการดูดซับออกเป็น 2 ประเภท คือ การดูดซับบนตัวดูดซับที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และการดูดซับบนตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ซึ่งการดูดซับแต่ละประเภทจะเกิดกลไกการดูดซับเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังนี้

2.3.1 การดูดซับบนตัวดูดซับที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน แสดงดังรูปที่ 2.1 และรายละเอียดในแต่ละขั้นตอนมีดังต่อไปนี้

1) ขั้นที่ 1 (Adsorption on surface)

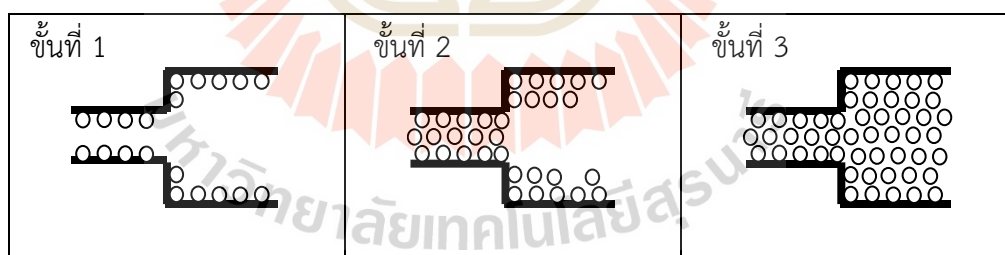
โมเลกุลเริ่มมีการดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุนจนกระทั่งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับจนครอบคลุมทั่วทั้งพื้นผิวของรูพรุนจนเกิดเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

2) ขั้นที่ 2 (Adsorption on smaller pore)

เมื่อความดันเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้น โดยจะเกิดเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multi-layer) และที่รูพรุนขนาดเล็กจะถูกดูดซับจนเต็มรูพรุนก่อน

3) ขั้นที่ 3 (Adsorption on bigger pore)

เมื่อความดันยังคงเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับในรูพรุนจนเต็มทั่วทั้งรูพรุนทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่



รูปที่ 2.1 กลไกการดูดซับในรูพรุนที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

2.3.2 การดูดซับบนตัวดูดซับที่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน แสดงดังรูปที่ 2.2 และรายละเอียดมีดังนี้

1) ขั้นที่ 1 (Adsorption on functional group)

โมเลกุลเริ่มมีการดูดซับบนหมู่ฟังก์ชันภายในรูพรุนก่อน จนกระทั่งหมู่ฟังก์ชันเกิดการอิ่มตัว

2) ขั้นที่ 2 (Adsorption on surface)

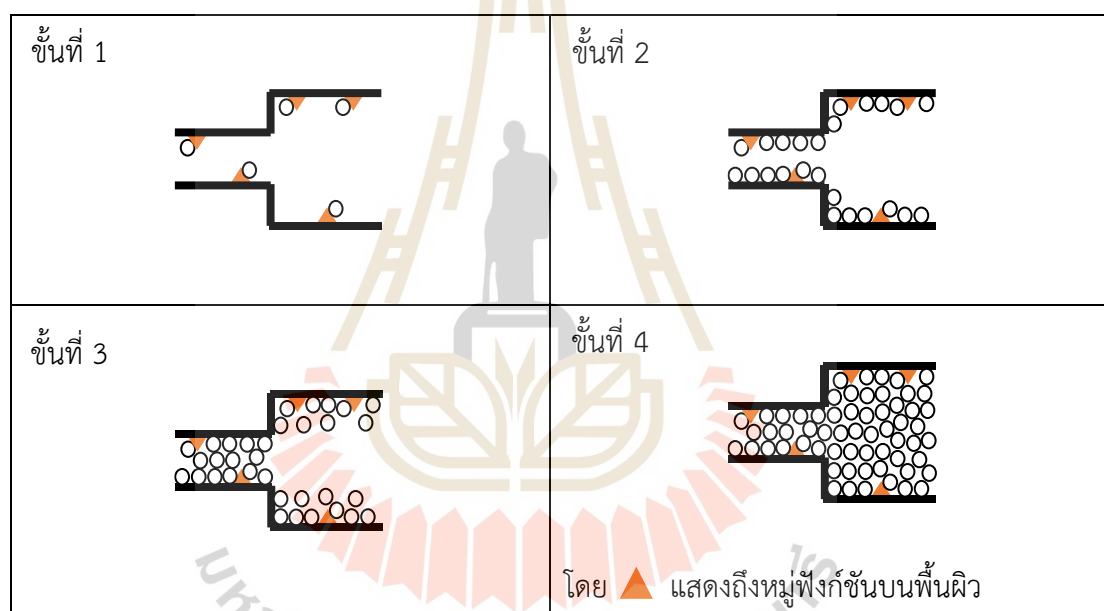
เมื่อความดันเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของรูพรุน จนกระทั่งโมเลกุลถูกดูดซับจนครอบคลุมทั่วทั้งพื้นผิวของรูพรุนจนเกิดเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

3) ขั้นที่ 3 (Adsorption on smaller pore)

เมื่อความดันเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้น โดยจะเกิดเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multi-layer) และที่รูพรุนขนาดเล็กจะถูกดูดซับจนเต็มรูพรุนก่อน

4) ขั้นที่ 4 (Adsorption on bigger pore)

เมื่อความดันยังคงเพิ่มขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับในรูพรุนจนเต็ม ทั่วทั้งรูพรุนทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่



รูปที่ 2.2 กลไกการดูดซับในรูพรุนที่มีหมู่ฟังก์ชันเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

2.4 งานวิจัยการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์

มีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ เพื่อศึกษาอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

Gogotsi et al. (2009) และ C. Zhang et al. (2013) ได้ตั้งข้อสังเกตว่ารูพรุนขนาดเล็กของถ่านกัมมันต์ที่มีขนาดตั้งแต่ 0.60 ถึง 0.70 nm และ 0.65 ถึง 1.5 nm มีความสามารถในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่เหมาะสมที่สุดที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sevilla et al. (2011b) และ Zhao et al. (2013) พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีบทบาทสำคัญในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ในขณะที่ปริมาณไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ในถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงไม่ได้ส่งผลกระทบต่ออัตราการดูดซับ

Rehman et al. (2023) รายงานว่ารูพรุนขนาดเล็ก (0.68 nm) มีผลต่อการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันต่ำ เมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น (30 bar) ตัวแปรที่มีผลต่อความจุในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนคือพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

Blankenship et al. (2017) และ Sevilla et al., 2010) ได้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนและวัดคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีพื้นผิวของถ่านกัมมันต์พบว่าสัดส่วนระหว่างรูพรุนขนาดเล็กในถ่านกัมมันต์กับหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในสัดส่วนที่สูงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนเชิงมวล

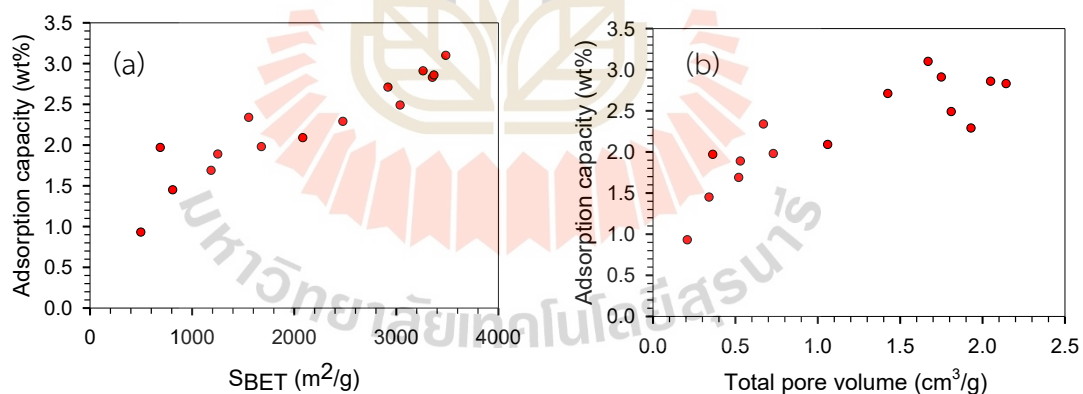
นอกจากนี้จากข้อมูลในตารางที่ 2.1 ที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ที่เจือไนโตรเจน และนำข้อมูลมาพล็อตกราฟดังรูปที่ 2.3 พบว่าถ่านกัมมันต์บางชนิดแสดงการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเทียบเท่าหรือใกล้เคียงกับถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมที่ต่ำกว่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน เพื่อศึกษาอิทธิพลของขนาดของรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือไนโตรเจนที่ความดัน 1 bar

ตัวอย่าง	S_{BET} (m^2/g)	$V_t: V_{micro}$ (cm^3/g)	C/O/N (%)	การดูดซับ H_2 ที่ $-196\text{ }^\circ C$ (wt%)	อ้างอิง
NAC-800-3-1	2477.3	1.93: 0.87	90.63/6.89/2.08	2.29	(H. Zhang et al., 2023)
LP_4	497.3	0.21: 0.18		0.93	(De Rose et al., 2023)
Commercial AC	1678	0.73: 0.70	90.8/8.6/0.6	1.98	(Morandé et al., 2023)
AC-He400-N500	1554	0.67: 0.65	91.2/7.7/1.1	2.34	
NPC-1	2084.5	1.06:0.96	-/-/13.10	2.09	(Mishra et al., 2021)
NPC-2	3037.8	1.81:1.35	-/-/8.50	2.49	
NPC-3	3354.3	2.14:1.34	-/-/5.10	2.83	
NPC-4	3369.6	2.05:0.82	-/-/4.09	2.86	

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือไนโตรเจนที่ความดัน 1 bar (ต่อ)

ตัวอย่าง	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{t}}: V_{\text{micro}}$ (cm^3/g)	C/O/N (%)	การดูดซับ H_2 ที่ $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (wt%)	อ้างอิง
AC500	809	0.34:0.19		1.45	(Toprak, 2020)
AC600	1251	0.53:0.22		1.89	
NAC	3263	1.75: 1.00	-/-/1.64	2.91	(Zhao et al., 2019)
NAC3	3485	1.67: 1.07	-/-/2.20	3.10	(Weigang, 2017)
PC-2-800	2919	1.43:1.20	-/-/0.98	2.71	(Z. Wang et al., 2016)
OB-CO ₂	1185	0.52: 0.43	90.20/6.25/0.48	1.69	(Bader, 2016)
AC3	687.3	0.36: 0.30		1.97	(Md Arshad et al., 2016)



รูปที่ 2.3 ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ (b) ปริมาตรรูพรุนที่ทั้งหมดที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^\circ\text{C}$ และ 1 bar ที่ได้มาจากตารางที่ 2.1

2.5 ความร้อนของการดูดซับ

เป็นการคำนวณโดยใช้ข้อมูลการทดลองของไอโซเทอมการดูดซับแก๊สที่ความดันจนถึง 1 bar อุณหภูมิระหว่าง -196 กับ 25 °C และใช้สมมติฐานที่ว่าแก๊สที่ดูดซับนั้นเป็นแก๊สในอุดมคติ ดังนั้นจึงใช้สมการ Clausius–Clapeyron ในการคำนวณและรายละเอียดของสมการแสดงดังสมการที่ (2.1)

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

โดยที่ Q_{st} คือ ความร้อนของการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับ n (J/mol)

T คือ อุณหภูมิ (K)

P คือ ความดัน (bar)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

2.6 การจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

จากการศึกษาทางวิจัยที่ทำการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยวัสดุดูดซับประเภทคาร์บอนแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าที่ความดันสูงการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนแผ่นแกรฟีนแบบร่องขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วนที่ความดันต่ำ (1 bar) เมื่อขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้นปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนกลับลดลง นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันลงบนแผ่นแกรฟีน พบว่าหมู่ฟังก์ชันมีผลต่อการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเฉพาะที่ความดันต่ำ (1 bar)

อย่างไรก็ตามการศึกษามุ่ฟังก์ชันที่มีมากกว่าหนึ่งหมู่ฟังก์ชันในรูพรุนนั้นยังมีไม่แพร่หลาย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนวัสดุรูพรุนคาร์บอนแบบอะตอมที่มีหมู่ฟังก์ชันทำงานร่วมกัน ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่นำมาใช้ได้แก่ หมู่ CO COH COOH N5 Ox-N6 และ NO โดยหมู่ฟังก์ชันที่เลือกมานั้นให้เป็นตัวแทนของหมู่กรด และหมู่เบสที่โดยทั่วไปสามารถพบได้ในถ่านกัมมันต์

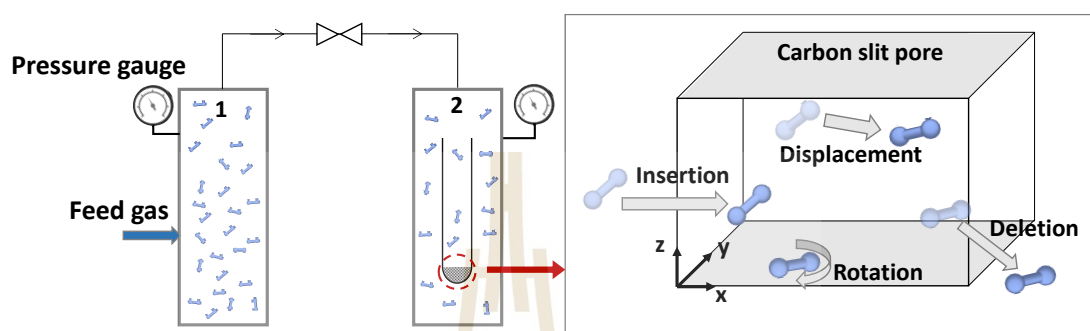
ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยวัสดุดูดซับประเภทคาร์บอน

แบบจำลอง	ขนาดรูพรุน (nm)	การดูดซับ H ₂		อ้างอิง
		-196 °C	25 °C	
Graphene slit pore: Pristine (250 bar) Pristine (250 bar) Pristine (250 bar)	0.678 0.80 1.0		(wt%) 0.87 0.89 1.21	(Caviedes and Cabria, 2022)
Graphene slit pore: Pristine (20 bar) Amide (20 bar)	1.0 1.0		(mmol/g) 1.4 0.92	(Mirzaei et al., 2020)
Graphene slit pore: Pristine (30 bar) Pristine (30 bar)	1.0 1.5	(wt%) 7.5 9.9	(wt%) 0.87 0.95	(Popov et al., 2020)
Graphene slit pore: (1 bar) Pristine Epoxy/C:O (8:1) Hydroxyl/C:O (8:1) Pristine	0.9 0.9 0.9 1.2	(mmol/cm ³) 15.43 17.82 20.98 7.01		(Gotzias et al., 2012)
Graphene slit pore: Pristine (200 bar) Pristine (200 bar)	0.6414 1.5	(wt%) 3.15 6.5		(Luo and Lloyd, 2009)

2.7 แบบจำลอง GCMC

การอธิบายกลไกการดูดซับและอิทธิพลที่มีผลต่อการดูดซับในระดับโมเลกุล จำเป็นต้องใช้แบบจำลองในการศึกษาพฤติกรรมต่างๆ ที่เกิดขึ้น โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้แบบจำลอง GCMC ที่อาศัยหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาการดูดซับบนพื้นผิวของของแข็งและเป็นการจำลองจากระบบ 2 volume measurement โดยหลักการคือ ทำการป้อนแก๊สไนโตรเจนในถังปริมาตรเปล่าที่ 1 โดยทราบปริมาณที่ป้อนจากเกจวัดความดัน จากนั้นรอนจนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล และทำการเปิดวาล์วที่เชื่อมต่อกับถังปริมาตรที่ 2 ที่มีวัสดุดูดซับอยู่ข้างใน จากนั้นรอนจนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล และทำการอ่านค่าความดันจากเกจวัดความดัน โดยปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่หายไปหรือลดลงคือ ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุนของวัสดุดูดซับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่วัสดุดูดซับและทำการออกแบบแบบจำลองในลักษณะรูปทรงกล่องสี่เหลี่ยม

ซึ่งการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของแก๊สที่จะถูกดูดซับเข้าไปในระบบหรือช่องจะสามารถเกิดการเคลื่อนที่ในระบบได้ทั้งหมด 4 ชนิดได้แก่ โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าไป (Insertion) โมเลกุลเคลื่อนที่ออกมา (Deletion) โมเลกุลเคลื่อนย้ายตำแหน่ง (Displacement move) และโมเลกุลมีการหมุนตัว (Rotation move) แสดงดังรูปที่ 2.4

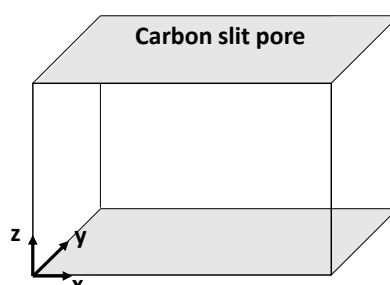


รูปที่ 2.4 การจำลองระบบ 2 volume measurement และการเคลื่อนที่ทั้ง 4 ชนิดของโมเลกุล

2.7.1 หลักการในการจำลองการดูดซับ

แบบจำลองในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมีการใช้หลักความน่าจะเป็น และโอกาสในการเกิดแต่ละเหตุการณ์ เพื่อให้การจำลองมีความใกล้เคียงกับการทดลองการดูดซับมากที่สุด จึงมีการใช้จำนวนครั้งในการคำนวณซ้ำทั้งหมด 50,000 ครั้ง เพื่อให้ระบบการจำลองเข้าสู่สมดุล โดยขั้นตอนในการจำลองมีดังต่อไปนี้

1) เริ่มต้นจากกำหนดค่าพลังงานศักย์เชิงเคมี (μ) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) ของระบบ จากนั้นระบบจะทำการคำนวณพลังงานเริ่มต้นของระบบและบันทึกไว้ โดยระบบเริ่มต้นของแบบจำลองแสดงดังรูปที่ 2.5

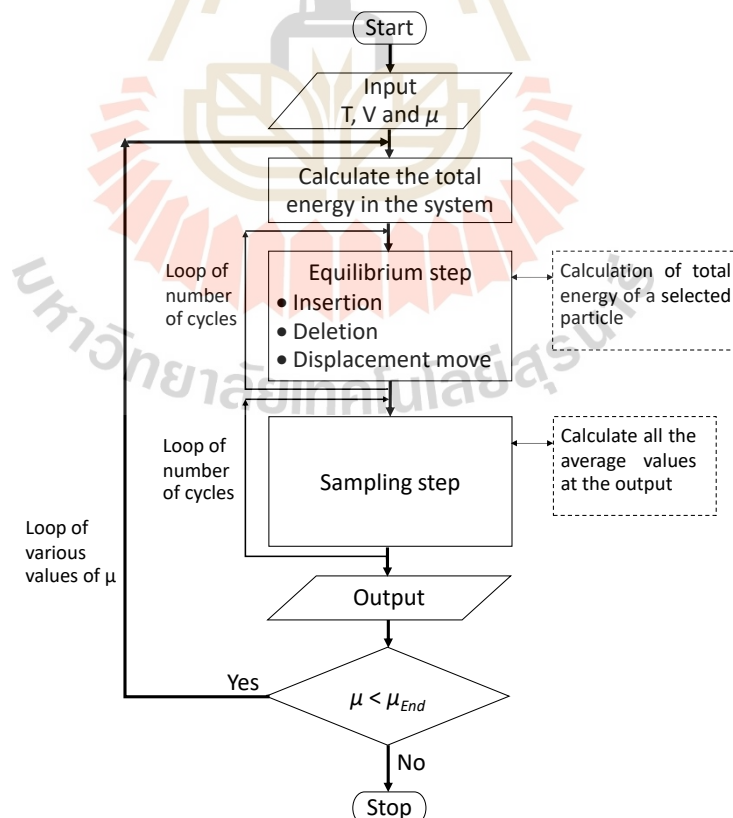


รูปที่ 2.5 ระบบเริ่มต้นของแบบจำลอง

2) กำหนดความดันในช่วง 1×10^{-11} ถึง 100 bar เข้าไปภายในระบบโดยในแต่ละความดันจะเกิดการสุ่มความน่าจะเป็นในการเคลื่อนที่แต่ละชนิด ซึ่งแต่ละการเคลื่อนที่จะมีโอกาสเกิดขึ้นเท่ากัน และเมื่อเกิดการเคลื่อนที่เข้าไปในระบบ ระบบจะทำการคำนวณพลังงานทั้งหมด จากนั้นถ้าระบบมีความเสถียรคือค่าพลังงานใหม่มีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานเดิมของระบบ โมเลกุลที่เคลื่อนที่เข้าไปจะถูกยอมรับการเคลื่อนที่ใหม่ที่ตำแหน่งนั้น แต่ถ้าค่าพลังงานใหม่มีค่ามากกว่าพลังงานเดิมระบบจะให้โอกาสในการสุ่มเพื่อยอมรับหรือปฏิเสธการเคลื่อนที่ใหม่นี้อีกครั้ง ซึ่งในขั้นตอนนี้ระบบจะทำการจำลองซ้ำต่อไปตามจำนวนครั้งในการคำนวณ เพื่อให้ระบบเข้าสู่สมดุลหรือพลังงานของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลงในความดันนั้นๆ และเรียกขั้นตอนนี้ว่า Equilibrium step

3) ขั้นตอนถัดมาคือ ระบบเข้าสู่ขั้นสุ่มตัวอย่าง หรือ Sampling step เป็นขั้นตอนที่ระบบจะเก็บข้อมูลค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความดันนั้นๆ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะถูกนำไปวิเคราะห์ทักโในการดูดซับ เช่น จำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ การกระจายตัวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ และความร้อนจากการดูดซับ เป็นต้น

4) ระบบจะทำการเก็บบันทึกค่าพลังงานศักย์เชิงเคมี และนำไปแทนที่ค่าพลังงานศักย์เชิงเคมีเก่า เพื่อใช้ในการคำนวณที่ความดันถัดไป และเริ่มคำนวณซ้ำจากขั้นตอนที่ 2) อีกครั้ง โดยแผนผังแสดงขั้นตอนในการจำลอง GCMC แสดงรายละเอียดดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนผังในการคำนวณค่าต่างๆ สำหรับการจำลอง GCMC

2.7.2 สมการที่ใช้ในการจำลอง

โดยสมการที่ใช้ในการจำลองการดูดซับในงานวิจัยนี้ สามารถแสดงสมการและรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

สมการการคำนวณความน่าจะเป็นสำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลแสดงดังสมการที่ (2.2-2.4) ดังต่อไปนี้

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

$$\text{Deletion: } P = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[- \frac{(\mu + U(N-1) - U(N))}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.3)$$

$$\text{Displacement: } P = \min \left\{ 1, \exp \left[- \frac{U_{\text{new}} - U_{\text{old}}}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.4)$$

โดยที่ P คือ ความน่าจะเป็น

U_{new} และ U_{old} คือ พลังงานรวมหลังมีการเคลื่อนที่ และพลังงานรวมก่อนมีการเคลื่อนที่

V คือ ปริมาตรของกล่องที่จำลอง

Λ คือ Thermal de Broglie wavelength คำนวณได้จากสมการที่ (2.5)

μ คือ พลังงานศักย์เชิงเคมี

N คือ จำนวนโมเลกุล

k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann มีค่าเท่ากับ $1.3806 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิ

สมการในการคำนวณ Thermal de Broglie wavelength แสดงในสมการที่ (2.5)

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot M w \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.5)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck Constant) มีค่าเท่ากับ $6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{kg s}^{-1}$

สมการพลังงานของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลกับโมเลกุลของของไหลในระบบ จะพิจารณาจากจุดศูนย์กลางระหว่างโมเลกุลทั้งสองโมเลกุล โดยใช้สมการของ Lennard-Jones 12-6 และสมการปฏิกิริยาไฟฟ้าสถิตของคูลอมบ์ (Coulombic equation) มาคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในกรณีที่โมเลกุลมีประจุทางไฟฟ้า (Potoff and Siepmann, 2001) แสดงดังสมการที่ (2.6)

$$U_{i,j} = 4\epsilon_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} q_i q_j \quad (2.6)$$

เมื่อ $U_{i,j}$ คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ

ϵ_{ij} คือ พลังงานของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล

σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองปะทะกัน

r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่างศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสอง

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$)

q_i และ q_j คือ ค่าความเป็นประจุของโมเลกุล

โดยตัวแปร σ_{ij} และ ϵ_{ij} สามารถคำนวณได้จากสมการ Lorentz-Berthelot combining rules

$$\text{เมื่อ } \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad \text{และ} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{(\epsilon_i \epsilon_j)}$$

สมการในการคำนวณพลังงานความร้อนในการดูดซับทั้งระบบ (q_t) สามารถคำนวณได้จากผลรวมของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหล (FF) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหลกับหมู่ฟังก์ชัน (FFn) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหลกับแผ่นแกรฟีน (FGr) และพลังงานจลน์ ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.7)

$$q_t = q_{FF} + q_{FFn} + q_{FGr} + k_B T \quad (2.7)$$

โดยความร้อนในการดูดซับแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้จากทฤษฎีความผันผวน (fluctuation theory) ดังสมการที่ (2.8) (Nicholson and Parsonage, 1982)

$$q_{A-B} = \frac{\langle U_{A-B} \rangle \langle N \rangle - \langle U_{A-B} N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle} \quad (2.8)$$

เมื่อ U_{A-B} คือ พลังงานในระบบระหว่างองค์ประกอบ (entities) A และ B
 $\langle N \rangle$ คือ จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยในรูพรุน

การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นจากพื้นผิวและการกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density) ของจุดศูนย์กลางของแต่ละตำแหน่งโมเลกุลตามแนวแกน z สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.9)

$$\rho(z) = \frac{\langle \Delta N_{z+\Delta z} \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (2.9)$$

โดยที่ $\langle \Delta N_{z+\Delta z} \rangle$ คือ จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยที่จุดศูนย์กลางที่ตั้งอยู่ในพื้นที่ z และ z+ Δz

L_x และ L_y คือ ความยาวของรูพรุนแบบร่องในทิศทาง x และ y

การคำนวณหาความสามารถในการดูดซับเชิงมวลของแก๊สไฮโดรเจน สามารถแสดงการคำนวณดังสมการที่ (2.10)

$$\rho_{gra} = \frac{\langle N \rangle}{m_s} \quad (2.10)$$

โดยที่ m_s คือ ผลรวมของมวลของอะตอมทั้งหมดในแบบจำลองของแข็ง

การจำลองการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้ได้ทำการจำลองในวัสดุรูพรุนคาร์บอนแบบอะตอมที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด 6 หมู่ ได้แก่ หมู่ CO COH COOH N5 Ox-N6 และ NQ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่จำเป็นสำหรับการจำลองแสดงดังตารางที่ 2.3 (Jorge et al., 2002; Pantatosaki and Papadopoulos, 2007; Psarras et al., 2017; Tenney and Lastoskie, 2006; Travis and Gubbins, 1999)

ตารางที่ 2.3 ค่าพารามิเตอร์โมเลกุลของ H₂ และหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Fluid/Functional group	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
H ₂			
H	-	-	+0.4829
Center of mass	36.500	0.282	-0.9658
Hydroxyl			
C	28.000	0.340	+0.2000
O	78.994	0.310	-0.6400
H	30.000	0.131	+0.4400
Carbonyl			
O	78.994	0.310	-0.5000
C	28.000	0.340	+0.5000
Carboxyl			
C	28.000	0.340	+0.5500
O (=O)	78.994	0.310	-0.5000
O (-O-)	78.994	0.310	-0.5800
H	30.000	0.131	+0.4500

ตารางที่ 2.3 ค่าพารามิเตอร์โมเลกุลของ H₂ และหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในงานวิจัยนี้ (ต่อ)

Fluid/Functional group	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	q (e)
Pyrrolic-N			
C (CN)	28.000	0.340	+0.31
N	60.388	0.3296	-0.96
H (NH)	30.000	0.131	+0.46
Pyridinic-N oxide			
C (CN)	28.000	0.340	+0.34
N	60.388	0.3296	-0.52
O (NO)	78.994	0.31	-0.47
Quaternary-N			
C (CN)	28.000	0.340	+0.37
N	60.388	0.3296	-1.17

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยเรื่องนี้แบ่งการดำเนินการวิจัยออกเป็นสองส่วนคือ การทดลองและการจำลองเชิงโมเลกุล โดยในส่วนแรก การทดลองเป็นการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์แบบดั้งเดิมและถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงที่สังเคราะห์มาจากกิ่งพุทราจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และในส่วนที่สอง การจำลองด้วยแบบจำลอง GCMC เป็นการศึกษากลไกการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในระดับโมเลกุล เพื่อใช้อธิบายผลกระทบต่างๆ ที่เกิดขึ้น รวมไปถึงการนำข้อมูลในระดับโมเลกุลมาใช้อธิบายผลการดูดซับที่ได้จากการทดลอง ซึ่งวัสดุอุปกรณ์และการดำเนินการวิจัยมีดังต่อไปนี้

3.1 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมี

- 3.1.1.1 ยูเรีย (Urea หรือ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)
- 3.1.1.2 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide หรือ KOH)
- 3.1.1.3 แก๊สไนโตรเจนเกรดอุตสาหกรรม 99.99%
- 3.1.1.4 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกรดอุตสาหกรรม 99.5%
- 3.1.1.5 อากาศ (Air zero)

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้

- 3.1.2.1 เครื่องบดละเอียด (Rotary mill)
- 3.1.2.2 เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.1.2.3 เครื่องกรองแบบสุญญากาศ (Vacuum Filter)
- 3.1.2.4 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)
- 3.1.2.5 โถดูดความชื้น (Desiccator)
- 3.1.2.6 ถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible boat)
- 3.1.2.7 เตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอน (Horizontal tube furnace)

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

- 3.1.3.1 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุ (Micromeritics, 3Flex)
- 3.1.3.2 เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy หรือ FTIR (Bruker, Tensor 27)

3.1.3.3 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ C H และ N หรือ Elemental analyzer (LECO 628)

3.1.3.4 เครื่องวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy หรือ XPS (Kratos, Axis ultra dld)

3.1.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Field emission scanning electron microscope หรือ FESEM (ZEISS, AURIGA FESEM)

3.1.3.6 เครื่องวิเคราะห์ที่ใช้ทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (Micromeritics, ASAP 2020 plus)

3.2 การสังเคราะห์และปรับปรุงถ่านกัมมันต์

3.2.1 การเตรียมกิ่งพุทรา

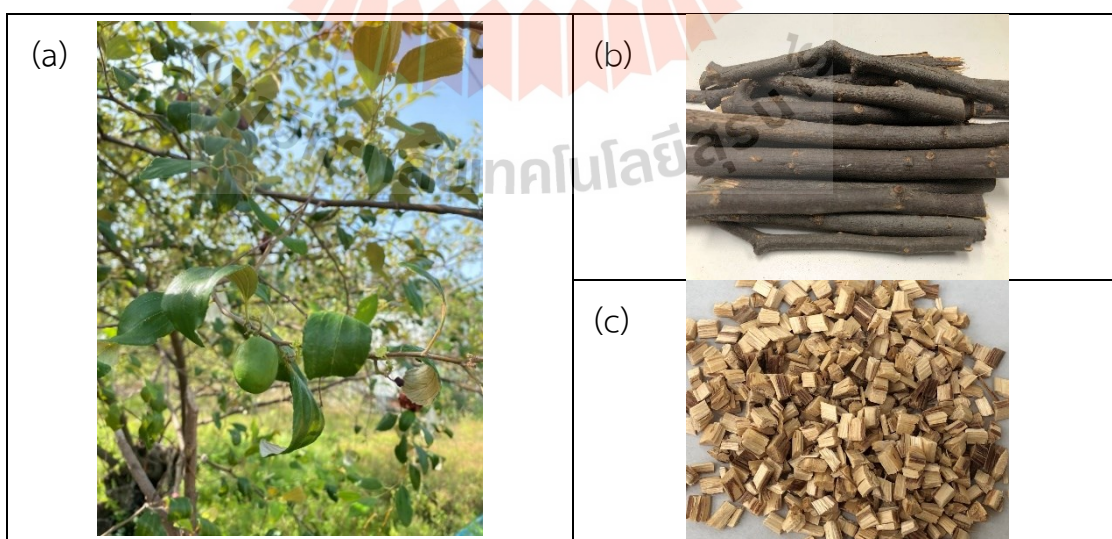
ขั้นตอนการเตรียมกิ่งพุทรา มีดังต่อไปนี้

3.2.1.1 ทำการตัดต้นพุทราและกิ่งพุทราให้มีลักษณะเป็นท่อน ดังรูปที่ 3.1(b)

3.2.1.2 นำกิ่งพุทราไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 48 hr

3.2.1.3 นำกิ่งพุทราที่อบแล้วมาตัดด้วยเครื่องบดละเอียดให้ได้ขนาดเล็ก 16x30 mesh ดังรูปที่ 3.1(c)

3.2.1.4 นำกิ่งพุทราขนาดเล็กไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 hr



รูปที่ 3.1 (a) ต้นพุทราที่ใช้ในงานวิจัย (b) กิ่งของต้นพุทรา และ (c) กิ่งพุทราขนาดเล็ก

3.2.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

โดยแผนผังของเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอน และขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์แสดงดังรูปที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ และรายละเอียดการสังเคราะห์แสดงดังต่อไปนี้

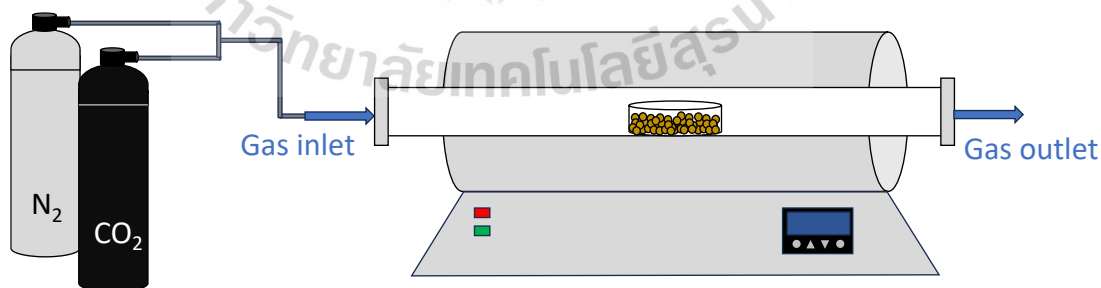
3.1.3.1 นำกิ่งพุทราขนาดเล็กรวม 12 g ใส่ลงในถ้วยอะลูมินา จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันในเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 600 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min เป็นเวลา 1 hr ผลิตภัณฑ์ที่ได้ เรียกว่าถ่านชาร์

3.1.3.2 นำถ่านชาร์ปริมาณ 12 g ใส่ลงในถ้วยอะลูมินา จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันในเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิที่ต้องการคือ 800 และ 900 °C โดยในช่วงแรกก่อนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ถ่านชาร์ถูกทำการคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min

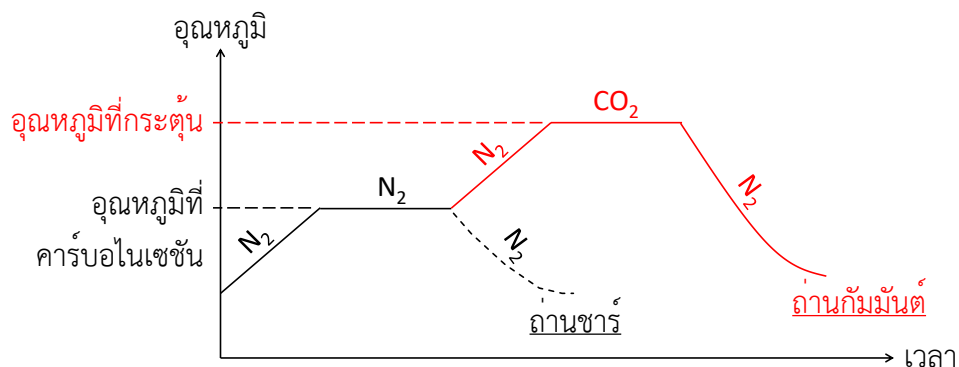
3.1.3.3 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงที่กำหนด (800 และ 900 °C) ให้เปลี่ยนจากการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้บรรยากาศที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min โดยทำการกระตุ้นเป็นเวลา 1 hr

3.1.3.4 เมื่อทำการกระตุ้นครบ 1 hr ให้เปลี่ยนการไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการไหลของแก๊สไนโตรเจนภายใต้บรรยากาศที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min

3.1.3.5 รอจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเตาเผาตกลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ออกจากเตาเผา และเก็บในโถดูดความชื้น โดยเรียกถ่านกัมมันต์ชนิดนี้ว่า AC_x เมื่อ x คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น



รูปที่ 3.2 แผนผังของเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอน



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

3.2.3 การเจือออกซิเจนและไนโตรเจนบนถ่าน

โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.1.4.1 นำถ่านชาร์ปริมาณ 6 g ผสมกับยูเรียปริมาณ 6 g หรือที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1 จากนั้นใส่ลงในถ้วยอะลูมินา และทำการให้ความร้อนในเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิ 350 °C โดยในช่วงก่อนถึงอุณหภูมิ 350 °C แก๊สไนโตรเจนถูกใช้ที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min

3.1.4.2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 350 °C ให้เปลี่ยนจากการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นการไหลของอากาศภายใต้บรรยากาศที่อัตราการไหลของอากาศ 100 mL/min และให้ความร้อนคงที่เป็นเวลา 1 hr

3.1.4.3 เมื่อให้ความร้อนครบ 1 hr ให้เปลี่ยนการไหลของอากาศเป็นการไหลของแก๊สไนโตรเจนภายใต้บรรยากาศที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min รอจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเตาเผาตกลงถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำถ่านออกจากเตาเผา

3.1.4.4 นำถ่านที่ได้ในขั้นตอน 3.1.4.3 มาแช่ในสารละลาย KOH ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่าน: KOH ที่ 1: 2 โดยสารละลาย KOH เตรียมจากการนำ KOH แบบเม็ดมาละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 mL จากนั้นนำถ่านมาแช่และกวนในสารละลายที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กด้วยความเร็วรอบ 350 rpm เป็นเวลา 24 hr จากนั้นทำการกรองด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ และนำถ่านที่ผสมกับ KOH ไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 hr

3.1.4.5 นำถ่านจากขั้นตอนที่ 3.1.4.4 ใส่ลงในถ้วยอะลูมินา จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันในเตาเผาอุณหภูมิสูงแบบท่อแนวนอนที่อุณหภูมิที่ต้องการ 800 900 และ 900 °C เป็นเวลา 1 และ 2 hr ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 mL/min และอัตราการให้ความร้อน 5 °C/min

3.1.4.6 รอกจนกระทั่งอุณหภูมิภายในเตาเผาตกลงถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นนำถ่านออกจากเตาเผา โดยเรียกถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนชนิดนี้ว่า N-ACx-y เมื่อ x คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้น และ y คือ เวลาที่ใช้ในการกระตุ้น

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.1 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุ

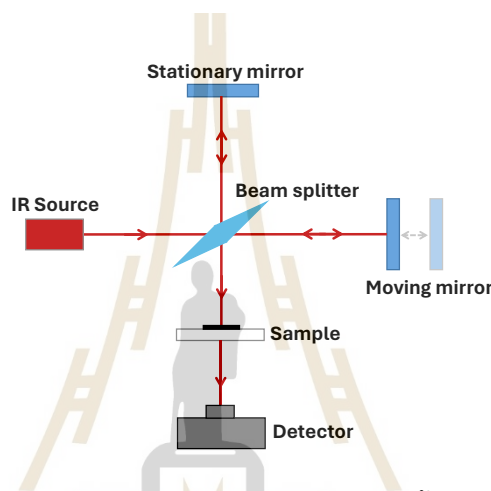
เป็นเครื่องมือสำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายตัวของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ ด้วยวิธีการคำนวณจากสมการ BET (Brunauer–Emmett–Teller) ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density functional theory, DFT) และคำนวณจากปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.99 ตามลำดับ ซึ่งเป็นการวัดคุณสมบัติทางกายภาพด้วยการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่อง 3Flex แสดงดังรูปที่ 3.4 โดยขั้นตอนแรกก่อนจะทำการวิเคราะห์คือการไล่แก๊ส (Degas) เป็นเวลา 6 hr ที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนและน้ำออกจากตัวอย่าง หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์โดยการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 °C



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุรุ่น 3Flex

3.3.2 เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR

เป็นเครื่องมือที่อาศัยหลักการการวัดค่าการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงกลางอินฟราเรดที่ประมาณ $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ เมื่อเซลล์ตัวอย่างถูกรังสีอินฟราเรดผ่านจะเกิดการดูดกลืนรังสีที่ตรงกับความถี่การสั่นหลักของพันธะ ซึ่งเครื่องตรวจจับจะทำการวิเคราะห์ความเข้มของสัญญาณออกมาเป็นคลื่น และประมวลผลออกมาเป็นสเปกตรัม ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีของสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะโมเลกุลของสาร จึงสามารถดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ที่ความถี่ที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักอะตอมของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลนั้นๆ โดยหลักการของเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 หลักการของเครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วยเทคนิค FTIR

3.3.3 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ C H และ N

ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยหลักการการเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศของแก๊สฮีเลียมแล้วเติมแก๊สออกซิเจน จากนั้นแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้จะไหลเข้าสู่คอลัมน์เพื่อทำการแยกและตรวจวัดธาตุออกมา โดยส่วนใหญ่แก๊สที่เกิดขึ้นคือ แก๊สไนโตรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และแก๊สซิลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น โดยรูปเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.6

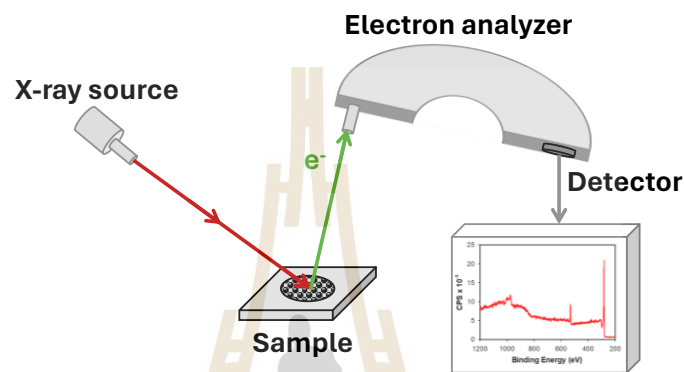


รูปที่ 3.6 เครื่อง Elemental analyzer

ที่มา: <http://cste.sut.ac.th/2014/wp-content/uploads/2013/11/tp6.png>

3.3.4 เครื่องวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิค XPS

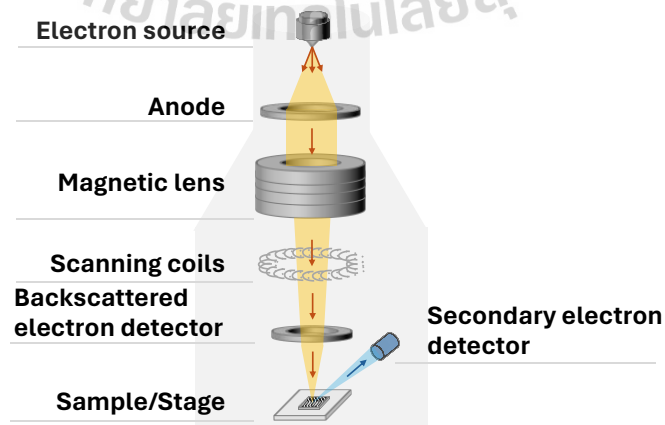
เป็นการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีที่พื้นผิวของตัวอย่างด้วยการฉายแสงที่มีพลังงานในย่านยูวี หรือ X-ray ลงบนพื้นผิวของตัวอย่าง และทำการตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา โดยสามารถวิเคราะห์ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ ชนิดพันธะทางเคมี ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยหลักการของเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 หลักการของเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS

3.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เป็นการถ่ายภาพชิ้นงานตัวอย่างด้วยกำลังขยายสูง ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างในระดับไมโครหรือนาโนได้ จากการปล่อยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดและควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าให้ชนกับพื้นผิวของวัสดุแบบกราด จากนั้นตรวจจับสัญญาณชนิดต่างๆ เพื่อส่งสัญญาณไปประมวลเป็นภาพถ่ายของชิ้นงานบริเวณที่ถูกลำอิเล็กตรอนยิง โดยหลักการของเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 หลักการของเครื่อง FESEM

3.4 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

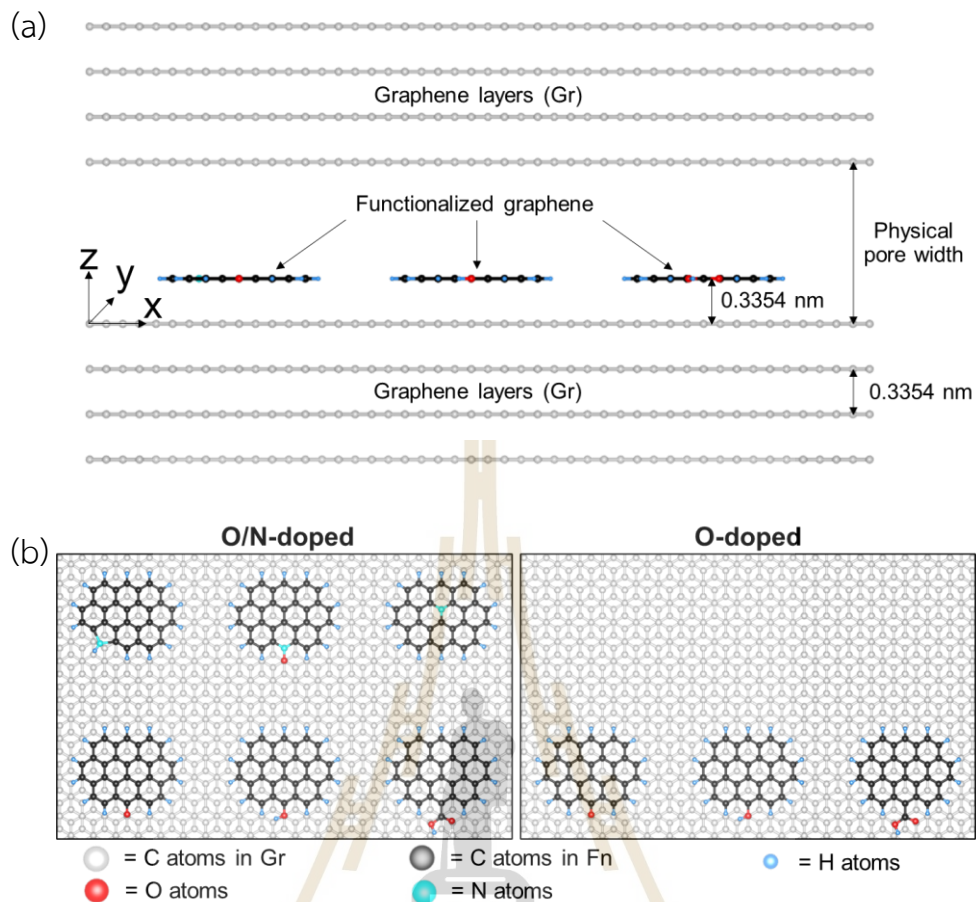
เป็นการนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาทำการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุแบบอัตโนมัติรุ่น ASAP2020 Plus (รูปที่ 3.9) ที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่ความดันจนถึง 1 bar ซึ่งก่อนทำการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนต้องทำการไล่แก๊ส (Degas) เป็นเวลา 6 hr ที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนและน้ำออกจากตัวอย่าง หลังจากนั้นทำการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และความร้อนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนถูกคำนวณโดยใช้สมการ Clausius–Clapeyron ดังแสดงในสมการที่ (2.1)



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์ที่ใช้ทดสอบการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนรุ่น ASAP2020 Plus

3.5 การจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

เป็นการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยแบบจำลอง GCMC ด้วยโปรแกรมภาษาฟอร์แทรนที่ทำการพัฒนาขึ้น เพื่อศึกษาผลกระทบของความกว้างของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน และชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวอย่างเป็นระบบ โดยใช้แบบจำลองที่เป็นรูพรุนแบบอะตอมและแกรไฟต์สำหรับตัวดูดซับ ซึ่งประกอบด้วยแกรไฟต์แบบร่องสี่ชั้นในแต่ละด้านของผนังด้านบนและล่าง ขนาดของช่องจำลองในทิศทาง x และ y คือ 5.904 และ 4.260 nm ส่วนทิศทาง z เป็นความกว้างของรูพรุนที่อยู่ในช่วง 0.54 – 2.0 nm และทำการออกแบบการใส่หมู่ฟังก์ชันที่ขอบของแผ่นแกรไฟต์และวางขนานกับผนังด้านล่างทั้งหมด 2 แบบได้แก่ แบบที่หนึ่งเป็นการเจือออกซิเจนร่วมกับไนโตรเจน ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน CO COH COOH N5 O x -N6 และ NQ และแบบที่สองเป็นการเจือออกซิเจนมีทั้งหมด 3 หมู่ฟังก์ชันได้แก่ CO COH และ COOH รายละเอียดแบบจำลองแสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 (a) มุมมองด้านข้าง (ที่ระนาบ xz) ของแบบจำลองอะตอม และ (b) มุมมองด้านบน (ที่ระนาบ xy) ของแบบจำลองที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันบนแผ่นแกรฟีนที่กรณีต่างๆ

ซึ่งจะทำการจำลองและศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่สภาวะความดันตั้งแต่ 1×10^{-11} ถึง 100 bar และขนาดความกว้างของรูพรุนที่แตกต่างกันในช่วง 0.54 ถึง 2.0 nm ในแบบจำลองที่เจือออกซิเจนร่วมกับไนโตรเจน และเจือเฉพาะออกซิเจน โดยที่ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของโมเลกุล H_2 และหมู่ฟังก์ชันที่ใช้สำหรับคำนวณแรงกระทำที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลแสดงดังตารางที่ 2.3

3.6 ขั้นตอนในการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

ขั้นตอนสำหรับการจำลองเชิงโมเลกุล GCMC แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

3.6.1 ขั้นตอนการสร้างและเตรียมไฟล์สำหรับการจำลอง

สร้างไฟล์สำหรับดำเนินการรันในซูเปอร์คอมพิวเตอร์ (Supercomputer) ประกอบด้วยไฟล์ทั้งหมด 4 ไฟล์ได้แก่ NIKO.f90 input.txt Hydrogen.txt และ solid.txt โดยสามารถอธิบายหน้าที่ของไฟล์ต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

ไฟล์ NIKO.f90 เป็นไฟล์คำสั่งหลักที่เขียนด้วยภาษาฟอร์แทรนใช้สำหรับคำนวณค่าพารามิเตอร์ ปริมาณต่างๆ ที่ต้องการตามหลักการ GCMC

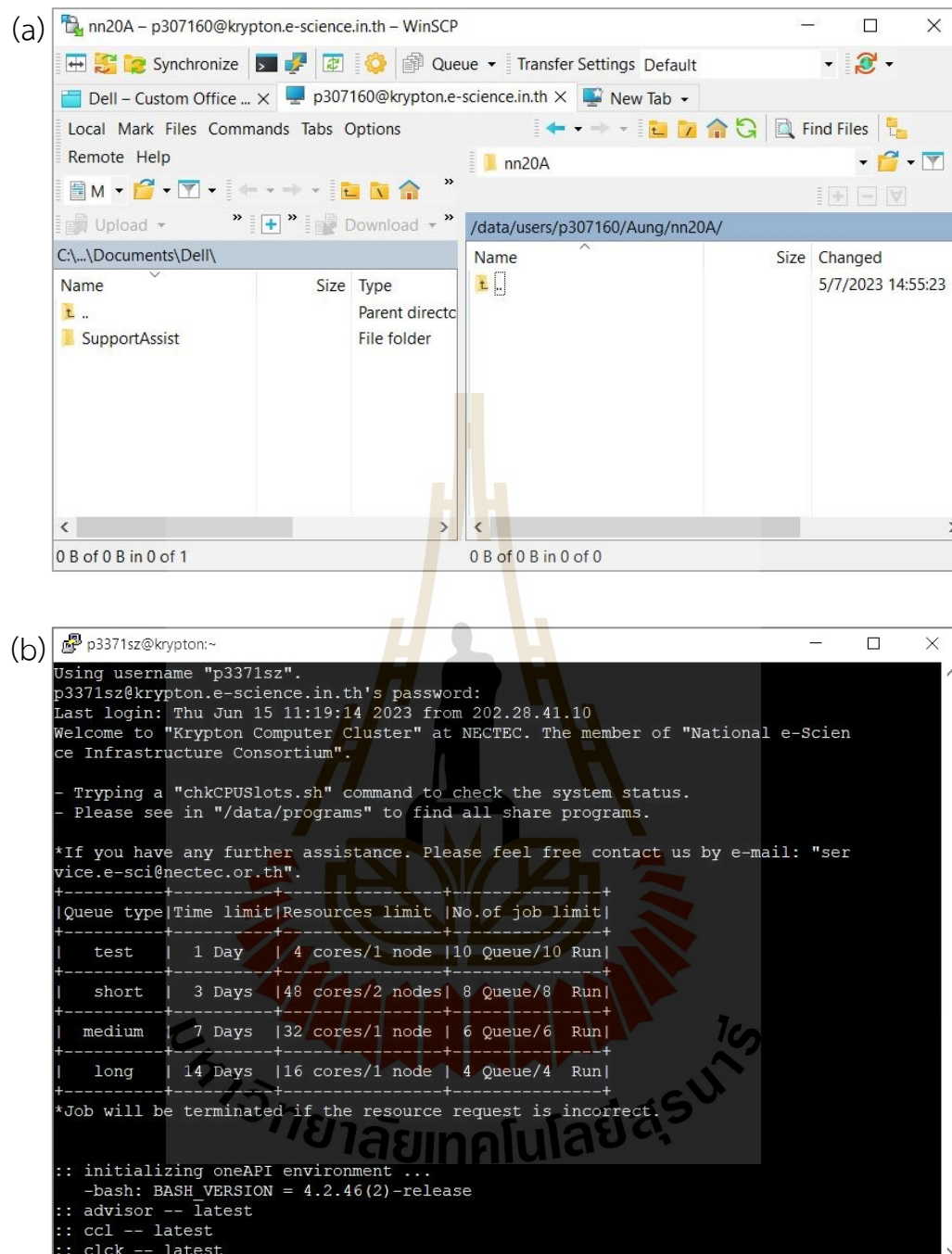
ไฟล์ input.txt เป็นไฟล์ที่ใช้สำหรับอ่านไฟล์อื่นๆ และเป็นไฟล์ที่ใช้กำหนดตัวแปรต่างๆ ที่ต้องการศึกษา เช่น ความดัน อุณหภูมิ ขนาดของกล่องในแนวแกน $x y z$ และจำนวนครั้งในการคำนวณสำหรับการจำลอง

ไฟล์ Hydrogen.txt เป็นไฟล์โครงสร้างโมเลกุลที่ต้องการดูดซับ โดยในไฟล์มีข้อมูลพารามิเตอร์ต่างๆ ของแก๊สไฮโดรเจน เช่น น้ำหนักโมเลกุล ประจุของอะตอม พารามิเตอร์ของ Lennard-Jones และตำแหน่ง $x y z$ ของประจุของอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของไฮโดรเจน

ไฟล์ solid.txt เป็นไฟล์ข้อมูลพารามิเตอร์ของ Lennard-Jones และตำแหน่ง $x y z$ ขององค์ประกอบทั้งหมดของแผ่นแกรไฟีน และหมู่ฟังก์ชันที่สนใจศึกษา

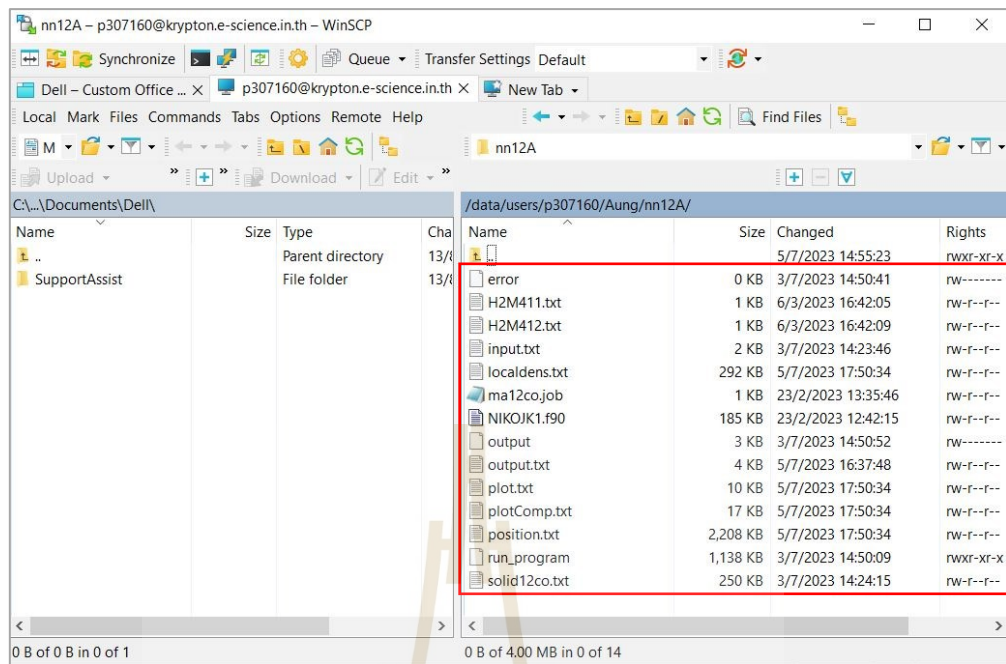
3.6.2 ขั้นตอนการรันในซูเปอร์คอมพิวเตอร์

หลังจากเตรียมไฟล์เสร็จเรียบร้อยแล้ว จากนั้นทำการจำลองการดูดซับด้วยซูเปอร์คอมพิวเตอร์จากหน่วยงาน National Science and Technology Infrastructure ของ สวทช. ผ่านโปรแกรม WinSCP โดยนำไฟล์ทั้งหมดอัปโหลดลงในโปรแกรม และเปิดโปรแกรม PuTTY เพื่อป้อนคำสั่งสำหรับรันโปรแกรมด้วยไฟล์ที่อัปโหลด หน้าต่างโปรแกรมแสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 หน้าต่างโปรแกรม (a) WinSCP และ (b) PuTTY

เมื่อซูเปอร์คอมพิวเตอร์เริ่มรันและคำนวณ ผลลัพธ์ที่ได้จากการจำลองจะออกมาเป็นไฟล์ต่างๆ ที่หน้าต่างทางด้านขวาแสดงดังรูป 3.12 และเมื่อรันและคำนวณเสร็จจะนำข้อมูลจากไฟล์ผลลัพธ์ไปคำนวณและวิเคราะห์การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.12 หน้าต่างโปรแกรม WinSCP ที่จำลองเสร็จเรียบร้อยแล้ว



บทที่ 4

การวิเคราะห์และการอภิปรายผล

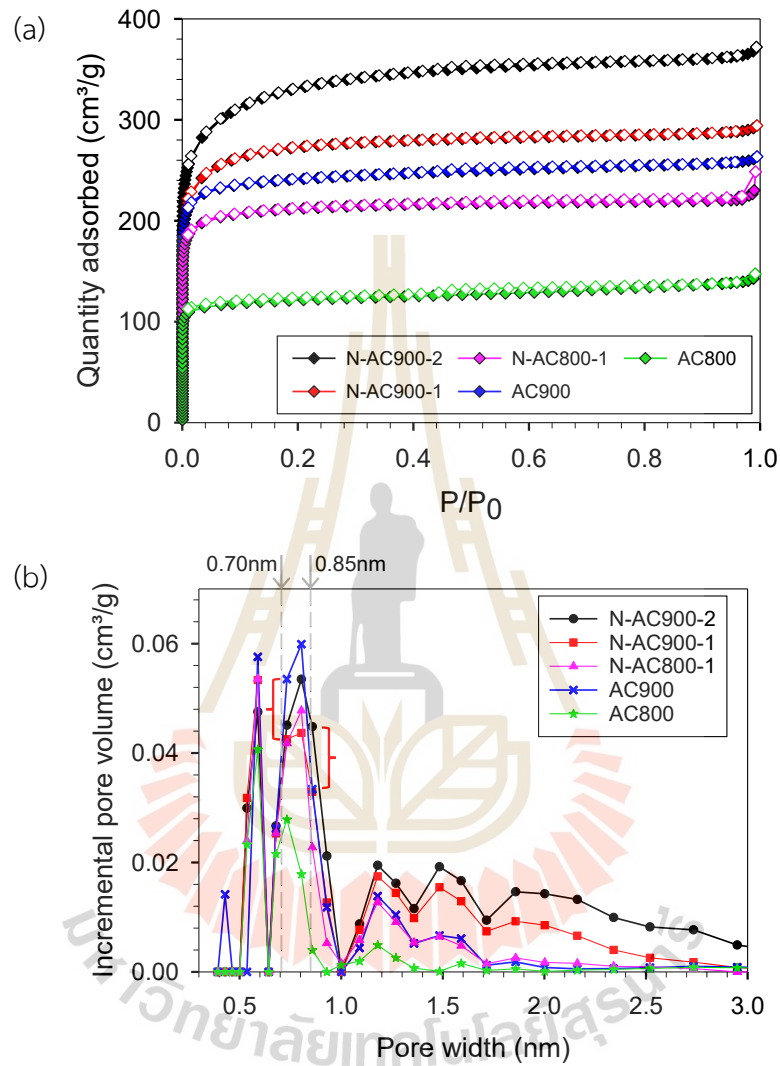
ในบทนี้จะวิเคราะห์และอภิปรายผลการศึกษาทั้งหมดสองประเด็นได้แก่ ประเด็นที่หนึ่ง การศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางเคมี และการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ในถ่านกัมมันต์จากกิ่งพุทราที่ทำการสังเคราะห์และปรับปรุงขึ้นมา ประเด็นที่สองการจำลอง GCMC สำหรับดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C โดยออกแบบแบบจำลองทั้งหมด 2 แบบจำลอง ได้แก่ แบบจำลองแรกเป็นแบบจำลองที่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันลงบนแผ่นแกรฟีน ประกอบด้วยหมู่ CO COH COOH N5 O_x-N6 และ NQ ทั้งหมด 6 หมู่ฟังก์ชัน และแบบจำลองที่สองเป็นแบบจำลองที่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน CO COH และ COOH ลงบนแผ่นแกรฟีน และนำผลการจำลองมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และขนาดความกว้างของรูพรุน ซึ่งแสดงดังต่อไปนี้

4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของถ่านที่สังเคราะห์

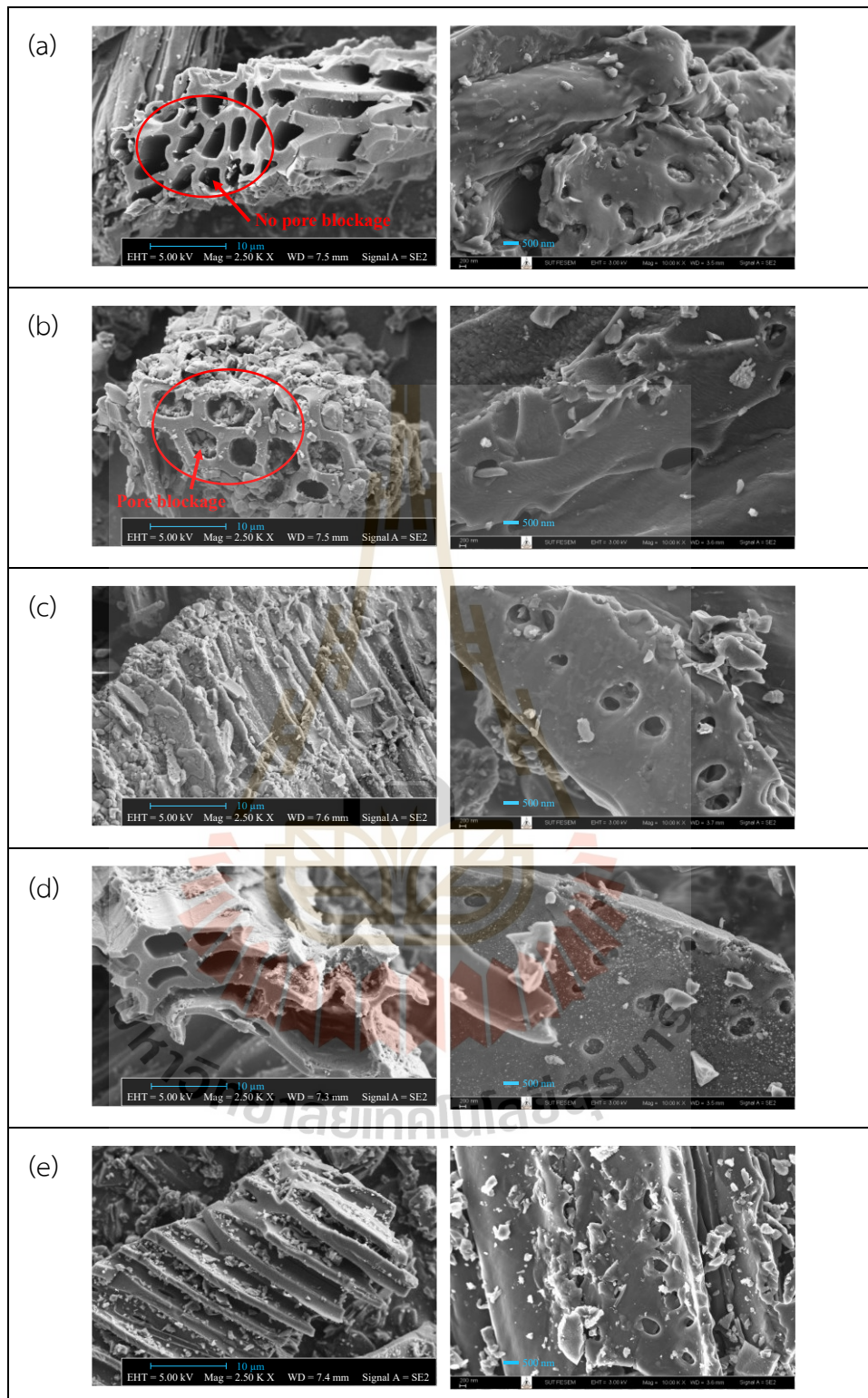
4.1.1 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไนโตรเจน การกระจายตัวของรูพรุน และลักษณะของรูพรุนและพื้นผิวของถ่านที่สังเคราะห์

ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 °C สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นลักษณะการดูดซับเป็นแบบประเภทที่ I ตามการจัดประเภท IUPAC แสดงดังรูปที่ 4.1(a) การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของไอโซเทอมที่ความดันสัมพัทธ์ค่อนข้างต่ำ (น้อยกว่า 0.1) บ่งชี้ว่าไม่เพียงแต่การเติมหรือการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กที่เป็นลักษณะเฉพาะเท่านั้น แต่ยังรวมถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวที่เกิดขึ้นในทุกขนาดของรูพรุน ซึ่งรวมถึงรูพรุนขนาดกลาง (Klomkliang et al., 2014, 2015) และปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในบริเวณความดันนี้สูงกว่าเล็กน้อยสำหรับตัวอย่าง N-AC900 เมื่อเทียบกับตัวอย่าง AC900 การเพิ่มขึ้นที่สูงกว่าในตัวอย่าง N-AC900 นั้นเป็นผลมาจากการดูดซับในการเติมรูพรุนขนาดเล็ก และการดูดซับแบบชั้นเดียวบนพื้นผิวรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งมีปริมาณมากกว่าในตัวอย่าง N-AC900 ดังแสดงในรูปที่ 4.1(b) ในถ่าน กัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงนั้น พบว่ารูพรุนขนาดเล็กแบบพิเศษ (ultra micropore) (ขนาดน้อยกว่า 0.7 nm) มีขนาดลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ขนาดรูพรุนขนาดเล็ก (supermicropore) (0.7–2.0 nm) และรูพรุนขนาดกลางได้รับการพัฒนาและเพิ่มขึ้นอย่างมาก และเมื่อพิจารณาถึงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างทั้งหมดจากภาพถ่าย FESEM แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าการปรับปรุงถ่านกัมมันต์เป็นเวลา 2 hr แสดงให้เห็นถึง

ลักษณะของพื้นผิวและรูพรุนที่สะอาดมากกว่า โดยมีการอุดตันของรูพรุนน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับ ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ๆ



รูปที่ 4.1 (a) ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (b) การกระจายตัวของรูพรุนของ ตัวอย่างทั้งหมด



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายด้วยเครื่อง FESEM แสดงลักษณะรูพรุนและพื้นผิวของตัวอย่าง (a) N-AC900-2 (b) N-AC900-1 (c) N-AC800-1 (d) AC900 และ (e) AC800

4.1.2 องค์ประกอบธาตุ และพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านที่สังเคราะห์

องค์ประกอบธาตุของตัวอย่างถ่านที่ทำการสังเคราะห์ทั้งหมด ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าปริมาณไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์มีค่าอยู่ในช่วง 1.33–1.42 wt% ซึ่งขึ้นอยู่กับวัตถุดิบตั้งต้น อย่างไรก็ตามในถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่ได้รับการปรับปรุง มีปริมาณไนโตรเจนอยู่ที่ 2.79–6.16 wt% นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดยังได้รับการพัฒนาและเพิ่มขึ้นเป็น 1,118 m²/g และ 0.577 cm³/g ตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการปรับปรุงจะคงปริมาณออกซิเจนไว้ควบคู่ไปกับปริมาณไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราส่วนของไนโตรเจนต่อออกซิเจนในถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการปรับปรุงเพิ่มขึ้นประมาณ 2–5 เท่าเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ ดังนั้นในการจำลอง GCMC จึงทำการออกแบบให้หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นตัวแทนของถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน และแบบจำลองที่มีหมู่ออกซิเจนเป็นตัวแทนของถ่านกัมมันต์ และการใช้ KOH พร้อมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการกระตุ้น มีส่วนช่วยในการพัฒนาขยายรูพรุนที่มีอยู่และสร้างรูพรุนใหม่ อีกทั้งยังอาจช่วยให้กระบวนการเติมสารกระตุ้นง่ายขึ้นด้วยการสร้างตำแหน่งที่ให้หมู่ไนโตรเจนเกาะติดกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการปรับปรุงด้วยยูเรียและการกระตุ้นด้วย KOH ช่วยในการปรับปรุงคุณสมบัติของรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง และช่วยปรับปรุงปริมาณไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน ซึ่งสังเกตได้จากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดที่เพิ่มขึ้นและยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบธาตุ พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของถ่านที่สังเคราะห์

ตัวอย่าง	คาร์บอน (wt%)	ไฮโดรเจน (wt%)	ไนโตรเจน (wt%)	ออกซิเจน (wt%)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (cm ³ /g)
N-AC900-2	83.30	0.02	2.79	13.88	1,118	0.577
N-AC900-1	83.40	0.01	5.34	11.25	918	0.456
N-AC800-1	81.93	0.39	6.16	11.51	713	0.385
AC900	83.81	0.66	1.42	14.10	812	0.409
AC800	88.36	0.63	1.33	9.68	408	0.228

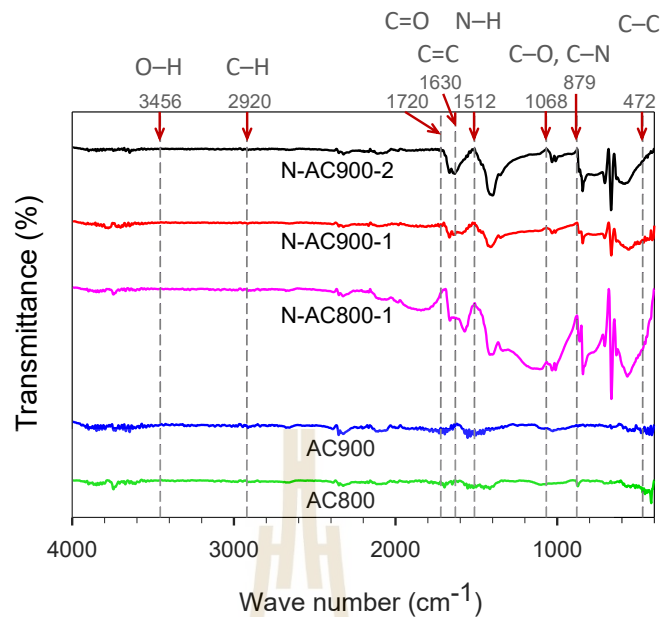
4.1.3 ผลของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นถ่าน

ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์แบบดั้งเดิม และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นที่แตกต่างกันได้แก่ ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 °C และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น 1 และ 2 hr แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในถ่านกัมมันต์ (AC800 และ AC900) และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (N-AC800-1 และ N-AC900-1) และการเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (N-AC900-1 และ N-AC900-2) ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเพิ่มมากขึ้น กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นสามารถช่วยให้แก๊สออกซิไดซ์ทำปฏิกิริยากับอะตอมคาร์บอนได้มากขึ้นจึงทำให้มีรูพรุนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ในถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงนั้น การเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นยังช่วยลดการอุดตันของสารเคมีบางตัวที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับโครงสร้างของถ่านกัมมันต์และตกค้างอยู่ในโครงสร้างรูพรุน

4.2 คุณสมบัติทางเคมีของถ่านที่สังเคราะห์ทั้งหมด

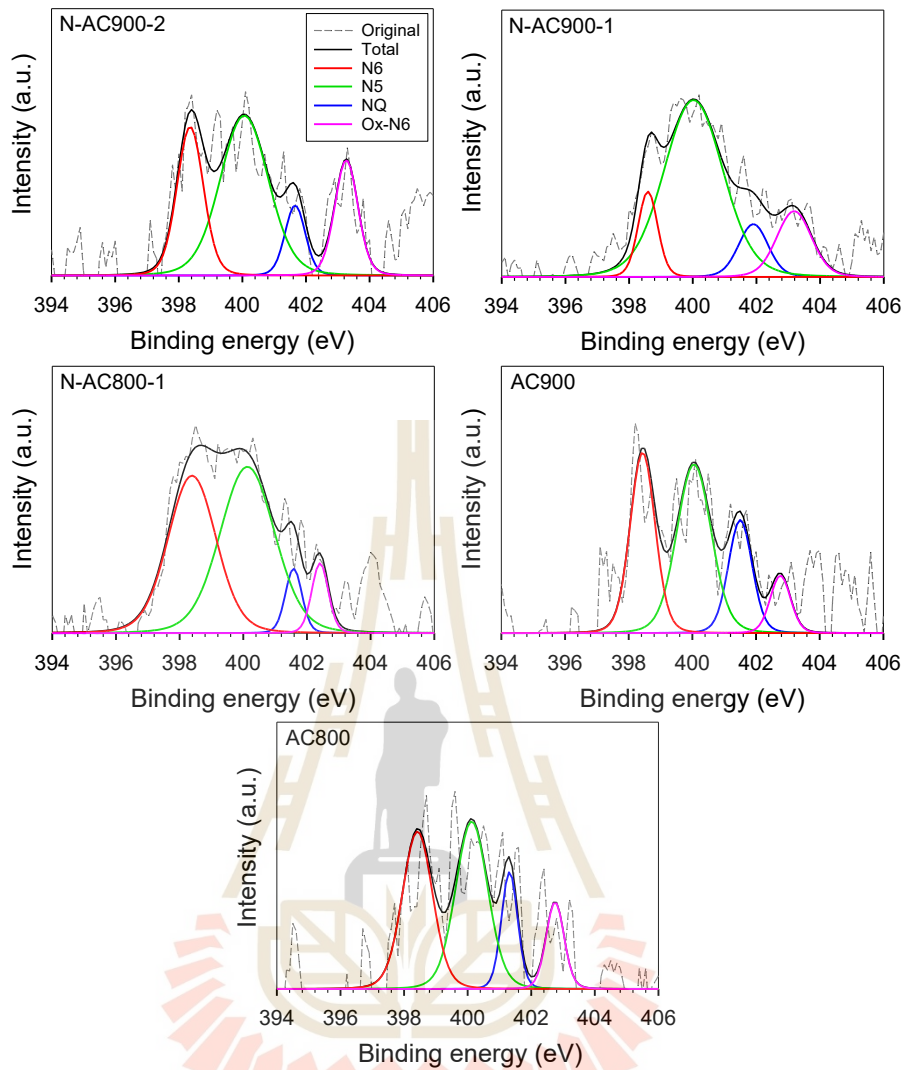
4.2.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

การระบุคุณสมบัติทางเคมีของตัวอย่างทั้งหมด สามารถระบุหมู่ฟังก์ชันที่พบบนตัวอย่างได้ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR โดยหมู่ฟังก์ชันและความยาวคลื่นที่พบได้แก่ หมู่ฟังก์ชัน N-H/O-H C-H C=O C=C N-H C-O C-N และ C-C ที่ความยาวคลื่น 3456 2920 1720 1630 1512 1068 879 และ 472 cm^{-1} ตามลำดับ (Aho et al., 1989; Li et al., 2010; Lin-Vien et al., 1991; Simitzis and Sfyraakis, 1993) นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนยังแสดงจุดสูงสุดของหมู่ฟังก์ชัน N-H C-O และ C-N ซึ่งแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการกระตุ้นด้วยยูเรียและ KOH ในการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันในถ่านกัมมันต์

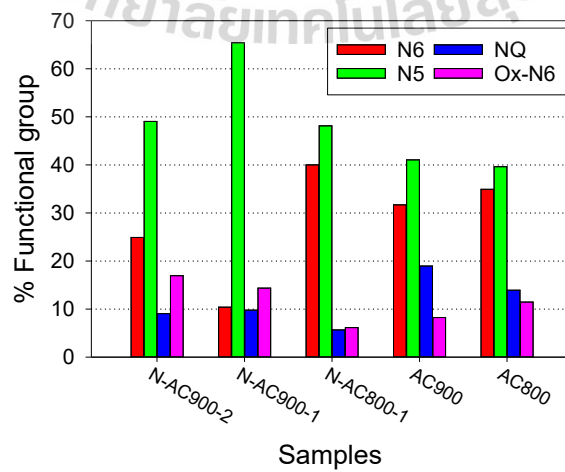


รูปที่ 4.3 FTIR สเปกตรัมของตัวอย่างทั้งหมด

นอกจากนี้พันธะของอะตอมไนโตรเจนยังได้รับการวิเคราะห์โดยละเอียดด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิค XPS (รูปที่ 4.4) สเปกตรัม N1s แสดงหมู่ฟังก์ชันที่มีเฉพาะอะตอมไนโตรเจน ได้แก่ หมู่ Pyridinic (N6) (398.1 eV) N5 (400.5 eV) NQ (401.3 eV) และ Ox-N6 (402-404 eV) ตามลำดับ เห็นได้ชัดว่าตัวอย่างถ่านกัมมันต์ทั้งหมดที่สังเคราะห์มาจากกิ่งพุทราแสดงหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนคล้ายกันเนื่องจากธรรมชาติของวัตถุดิบตั้งต้น แต่ความสมบูรณ์ของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ภายในตัวอย่างจะแปรผันตามอุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้น หมู่ N5 กลายเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เด่นในทุกตัวอย่าง ตามด้วย N6 NQ และ Ox-N6 เพื่อให้เห็นภาพชัดเจนยิ่งขึ้น จึงทำการแสดงอัตราส่วนของแต่ละหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่างแผนภูมิแท่งดังรูปที่ 4.5 ในบรรดาหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ หมู่ NQ นั้นเสถียรที่สุด โดยเกี่ยวข้องกับอะตอมไนโตรเจนที่ฝังอยู่ในแผ่นแกรไฟต์ด้วยพันธะเคมีกับอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ใกล้เคียงทั้งสามอะตอม ซึ่งทำให้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหายที่สุดในการสร้างระหว่างการสังเคราะห์ ดังนั้นจึงแสดงปริมาณที่ต่ำที่สุดบนพื้นผิว และหมู่ N6 คือกลุ่มหุติยภูมิ ในขณะที่ N5 และ Ox-N6 คือกลุ่มตติยภูมิ หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะก่อตัวขึ้นที่ขอบหรือเป็นข้อบกพร่องของแผ่นแกรไฟต์ระหว่างการปรับปรุงพื้นผิว การปรากฏตัวของ Ox-N6 ได้รับการปรับปรุงด้วยเวลาในการกระตุ้นที่นานขึ้นหรืออุณหภูมิที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.4 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุดของอะตอมไนโตรเจน (N1s) ของตัวอย่างทั้งหมด



รูปที่ 4.5 หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนบนตัวอย่างทั้งหมด

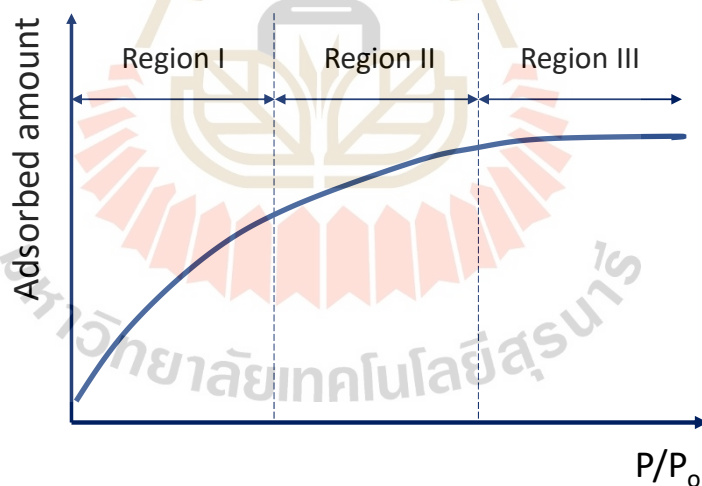
4.3 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวอย่างที่สังเคราะห์

เพื่ออธิบายไอโซเทอมการดูดซับ จึงทำการแบ่งกระบวนการดูดซับออกเป็นสามส่วนตามความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.6

บริเวณที่ 1 (Region I): การดูดซับที่ความดันต่ำ ปริมาณในการดูดซับในบริเวณนี้ขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของเฟสที่ถูกดูดซับ โดยอิทธิพลที่สำคัญจะส่งผลต่อโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดันต่ำหรือในบริเวณกฎของเฮนรี ความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีซึ่งรวมถึงขนาดรูพรุน รูปร่างรูพรุน และคุณสมบัติของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวแต่ยกเว้นปริมาตรรูพรุน

บริเวณที่ 2 (Region II): การดูดซับที่ความดันปานกลาง เมื่อตำแหน่งที่มีอิทธิพลแข็งแรงที่สุดถูกเติมเต็มหรือถูกปกคลุมไปด้วยโมเลกุลที่ถูกดูดซับจากบริเวณที่ 1 ดังนั้นปริมาณการดูดซับภายในรูพรุนในบริเวณที่ 2 จะขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุนหรือเคมีของพื้นผิว

บริเวณที่ 3 (Region III): การดูดซับที่ความดันสูง บริเวณนี้แสดงการอัดตัวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับเมื่อรูพรุนเต็ม ปริมาตรรูพรุนเป็นปัจจัยหลักในการจุปริมาณในการดูดซับ และปัจจัยรองอาจเป็นรูปร่างของรูพรุน



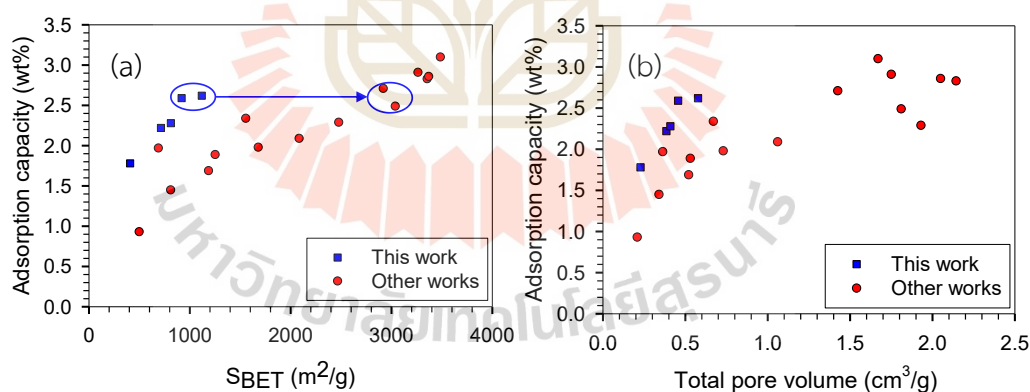
รูปที่ 4.6 กระบวนการดูดซับเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น

ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่ความดัน 1 bar ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2 และจากรูปที่ 4.7 แสดงปริมาณการดูดซับและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเทียบกับงานวิจัยอื่น เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 °C ความดัน 1 bar ลดลงในช่วง 1.78–2.62 wt% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพของตัวดูดซับทางเลือก

สิ่งที่น่าสนใจคือถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงในงานวิจัยนี้แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนที่ต่ำกว่างานอื่นๆ ประมาณสามเท่า แต่ปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนยังคงเทียบเคียงได้ นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงยังแสดงความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์อื่นๆ ที่มีพื้นที่ผิวหรือปริมาตรรูพรุนใกล้เคียงกัน จึงเป็นสาเหตุให้การพัฒนาขนาดของรูพรุนที่เหนือกว่าในถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงมีบทบาทสำคัญในการดูดซับในปริมาณมากในช่วงความดันนี้

ตารางที่ 4.2 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C ที่ความดัน 1 bar

ชื่อตัวอย่าง	H ₂ uptake (wt%)	
	-196 °C	25 °C
N-AC900-2	2.62	0.09
N-AC900-1	2.59	0.10
N-AC800-1	2.22	0.11
AC900	2.28	0.12
AC800	1.78	0.11



รูปที่ 4.7 ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับ (a) พื้นที่ผิวจำเพาะ และ (b) ปริมาตรรูพรุนที่ทั้งหมดที่อุณหภูมิ -196 °C และ 1 bar ที่ได้มาจากตารางที่ 2.1 และ 4.2

ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ -196 และ 25 °C แสดงไว้ในรูปที่ 4.8(a-b) จากการวิเคราะห์ผลที่อุณหภูมิ -196 °C พบว่าปริมาณการดูดซับเชิงมวลของถ่านกัมมันต์ (AC900) สูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (N-AC900-2) ที่ความดันต่ำ (ต่ำกว่า 0.25 bar) ในระหว่างกระบวนการดูดซับโดยเฉพาะในบริเวณที่ 1 สิ่งนี้เกิดขึ้นแม้ว่า AC900 จะมีปริมาตรรูพรุน

และพื้นที่ผิวต่ำกว่าก็ตาม เหตุผลที่อยู่เบื้องหลังความคลาดเคลื่อนนี้อยู่ที่ตำแหน่งที่มีอิทธิพลแข็งแรงที่สุดใน AC900 ซึ่งแข็งแรงกว่า N-AC900-2 ที่ได้รับการปรับปรุง โดยตำแหน่งที่โดดเด่นใน AC900 อาจเป็นเพราะขนาดของรูพรุนมากกว่าหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โดยเฉพาะอย่างยิ่งหมู่ฟังก์ชันหลักบนพื้นผิวของ AC900 นั้นมีหมู่ออกซิเจน ซึ่งอ่อนแอกว่าเมื่อเทียบกับหมู่ไนโตรเจนที่มีอยู่มากในตัวอย่าง N-AC900-2 และความร้อนในการดูดซับของ AC900 มีความสัมพันธ์กับปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นในบริเวณนี้

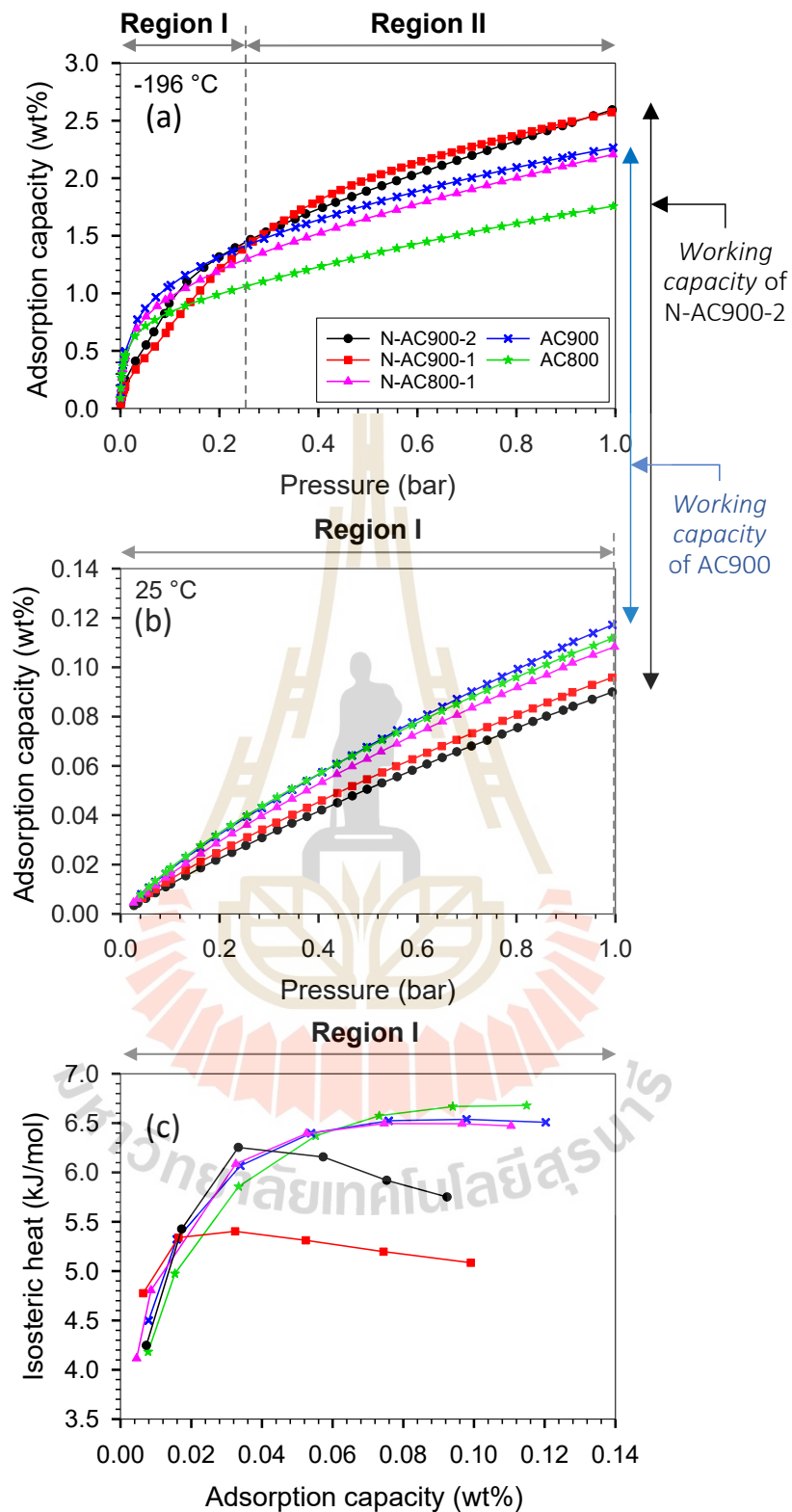
นอกเหนือจากช่วงความดันต่ำในบริเวณที่ 1 แล้วถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงโดยเฉพาะ N-AC900-1 และ N-AC900-2 ได้แสดงถึงค่าปริมาณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ ที่ความดันสูงขึ้น และในบริเวณที่ 2 ขนาดของรูพรุนที่กว้างขึ้นมีบทบาทสำคัญในการดูดซับเชิงมวล โดยที่ปริมาณการดูดซับใน N-AC900-2 สูงกว่า AC900 เนื่องจากการพัฒนาขนาดรูพรุนที่เหนือกว่าใน N-AC900-2 เพิ่มขึ้นเล็กน้อย การวิเคราะห์นี้เป็นผลมาจากการทำงานร่วมกันระหว่างขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และเคมีของพื้นผิว ซึ่งสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ด้วยวิธีการจำลอง GCMC และที่สำคัญคือไม่มีตัวอย่างใดที่มีความสามารถในการดูดซับในบริเวณที่ 3 เนื่องจากความดันสูงไม่เพียงพอที่จะครอบคลุมรูพรุนที่มีโมเลกุลของตัวดูดซับจนเต็ม

เมื่อพิจารณาช่วงการดูดซับจนถึง 0.12 wt% การคำนวณความร้อนในการดูดซับสอดคล้องกับการดูดซับในบริเวณที่ 1 ที่ทั้งสองอุณหภูมิ (-196 และ 25 °C) และความร้อนในการดูดซับเป็นเพียงการดูดซับในบริเวณที่ 1 ดังที่ปรากฏในรูปที่ 4.8(c) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง N-AC900-1 และ N-AC900-2 มีข้อได้เปรียบในแง่ของความร้อนที่ปล่อยออกมาจากการดูดซับ เนื่องจากความร้อนที่ปล่อยออกมานั้นค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ อาจเนื่องมาจากขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ดั้งเดิมที่ไม่ได้รับการปรับปรุง ความร้อนที่สูงขึ้นที่พบใน AC900 เป็นผลมาจากแรงกระทำระหว่างตัวถูกดูดซับและผนังของตัวดูดซับ รวมถึงผนังด้านตรงข้ามภายในขนาดของรูพรุนที่แคบกว่า

ที่อุณหภูมิ 25 °C การดูดซับจนถึง 1 bar ยังคงเป็นการดูดซับภายในบริเวณที่ 1 (รูปที่ 4.8(b)) เนื่องจากค่าความดันอิ่มตัว (P_0) ที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับแต่ละตัวจึงมีลักษณะไปในทางเดียวกันกับในบริเวณที่ 1 ที่อุณหภูมิ -196 °C โดยปริมาณการดูดซับของถ่านกัมมันต์ดั้งเดิมมีค่ามากกว่าปริมาณการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุง จากมุมมองสำหรับการประยุกต์ใช้ลักษณะที่ได้เปรียบคือความสามารถในการคายซับแก๊สไฮโดรเจนออกจากรูพรุนโดยการเพิ่มอุณหภูมิ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนมีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เหนือกว่าที่อุณหภูมิ -196 °C และยิ่งไปกว่านั้นยังช่วยให้ความสามารถในการทำงาน (Working capacity) หรือความจุที่ใช้งานได้ของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากรูพรุนที่อุณหภูมิ 25 °C และ 1 bar ซึ่งเหนือกว่าประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ดั้งเดิม

การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้มีการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันและขนาดรูพรุนไปพร้อมๆ กัน และรวมไปถึงปริมาตรรูพรุนด้วย อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องมีการตรวจสอบคุณสมบัติแต่ละอย่าง อย่างครอบคลุมและเป็นระบบ ซึ่งเป็นเรื่องท้าทายที่จะดำเนินการด้วยวิธีการทดลองเพียงอย่างเดียว เพื่อให้เข้าใจผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการทดลองให้มากขึ้น การจำลองอย่างเป็นระบบระหว่างความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และคุณสมบัติหลักต่างๆ เช่น ความกว้างของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุน และชนิดของหมู่ฟังก์ชันจึงเป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งสามารถทำได้ผ่านการประยุกต์ใช้การจำลอง GCMC ด้วยการจำลองดังกล่าวทำให้สามารถได้รับข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับกลไกพื้นฐานที่ควบคุมพฤติกรรมในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการปรับปรุง



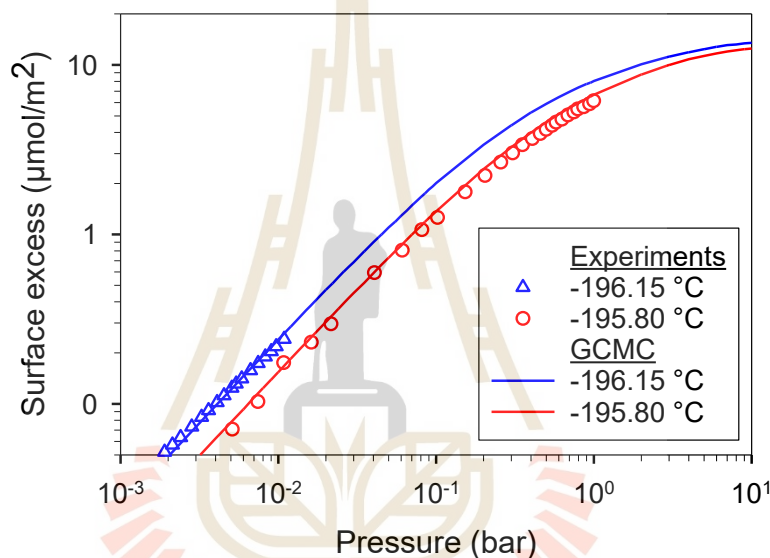


รูปที่ 4.8 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ (a) -196 และ (b) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความดันจนถึง 1 bar และ (c) ความร้อนของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

4.4 การจำลองการดูดซับไฮโดรเจน

4.4.1 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน

เริ่มต้นจากการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองของงานวิจัยนี้ที่ใช้สำหรับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ -195.80 และ -196.15 °C กับข้อมูลจากการทดลอง (Ustinov et al., 2019; Zhu et al., 2017) โดยพื้นผิวแกรไฟต์ถูกสร้างเป็นแบบจำลองอะตอมที่มีแผ่นแกรไฟีนสี่ชั้น ซึ่งเป็นจำนวนที่เพียงพอสำหรับการสร้างเป็นพื้นผิวแกรไฟต์ โดยจากรูปที่ 4.9 พบว่าผลการจำลองเข้ากันได้ดีกับข้อมูลจากผลการทดลองสำหรับอุณหภูมิที่ศึกษาทั้งหมด ดังนั้นโปรแกรมแบบจำลองของงานวิจัยนี้จึงเหมาะที่จะใช้ในกรณีอื่นๆ เช่น การดูดซับในรูพรุนแบบแกรไฟต์



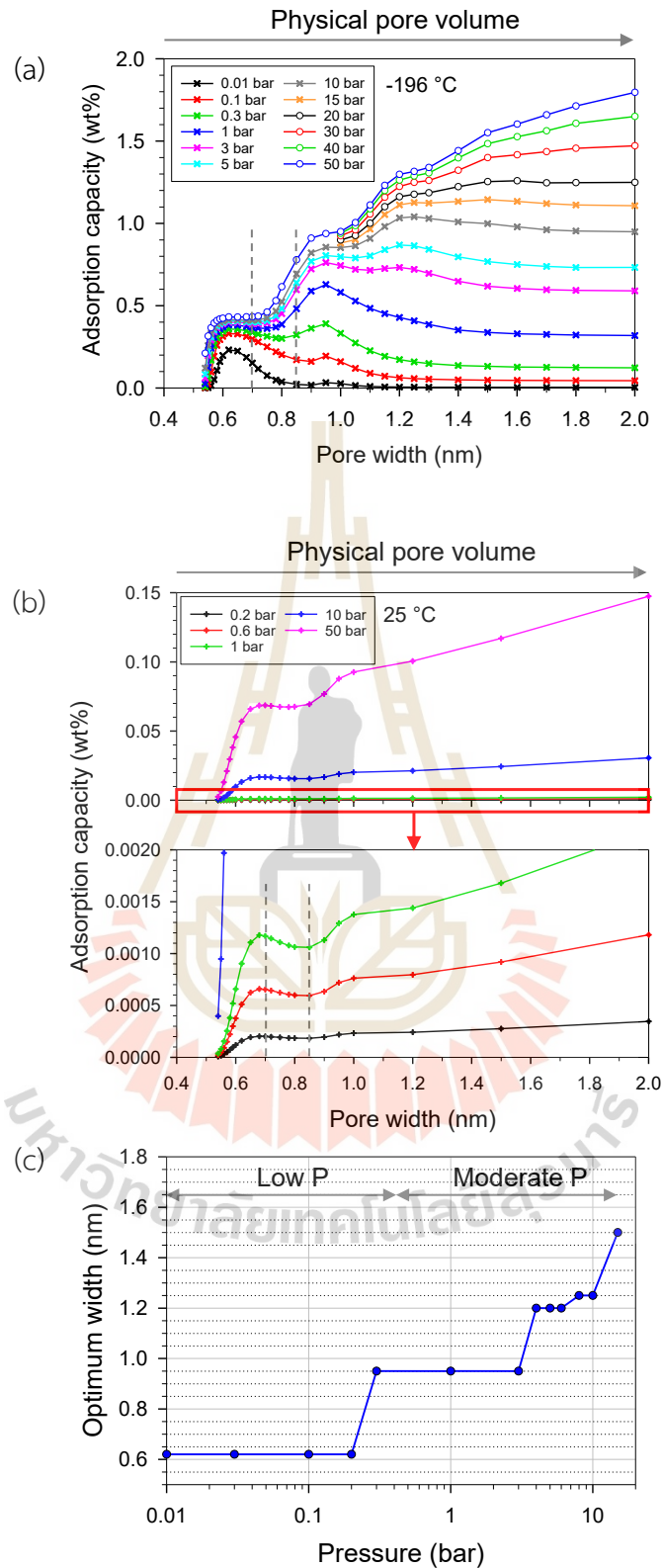
รูปที่ 4.9 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นผิวแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ -196.15 และ -195.80 °C ที่ได้จาก GCMC (งานวิจัยนี้) และข้อมูลการทดลอง

4.4.2 ผลของขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และเคมีพื้นผิวที่ได้รับจาก GCMC

ในกรณีของการดูดซับในรูพรุนพื้นที่ผิวจำเพาะของแบบจำลองตัวดูดซับจะคงที่ ในขณะที่ปริมาตรรูพรุนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดความกว้างของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับเชิงมวลที่ความดันต่างๆ และความกว้างของรูพรุนแสดงไว้ในรูปที่ 4.10(a-b) ซึ่งมีคุณสมบัติสามชนิดที่ขึ้นอยู่กับช่วงความดันที่อุณหภูมิ -196 °C โดยรูปที่ 4.10(a) คุณสมบัติแรกอยู่ที่ความดันต่ำ (น้อยกว่า 0.3 bar) พบว่าความกว้างของรูพรุนที่เหมาะสมคือที่ 0.65 nm ซึ่ง ณ จุดนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์บนตัวดูดซับ (Completely single monolayer) (ดูการกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่และภาพถ่ายได้ในภาคผนวกรูปที่ A.1) คุณสมบัติที่สองพบในช่วงความดันปานกลาง (0.3–15 bar) โดยพบความจุสูงสุดที่ความกว้างรูพรุนในช่วง 0.95–1.5 nm ซึ่งขึ้นอยู่กับความดัน ดังนั้นเป็นครั้งแรกที่

ขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดถูกพล็อตเป็นฟังก์ชันกับความดันดังแสดงในรูปที่ 4.10(c) ขนาดความกว้างของรูพรุนที่เหมาะสมที่ 0.95 nm นั้นเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวพร้อมกันทั้งสองชั้นโดยสมบูรณ์ (Completely double monolayer) ในขณะที่ความกว้างของรูพรุนที่ช่วง 1.20–1.25 nm นั้นพอดีกับการดูดซับที่ก่อตัวในชั้นที่สาม (ภาคผนวกรูปที่ A.1) ในขณะที่ขนาดรูพรุนที่เหนือกว่านั้นอยู่ในช่วง 0.8–1.3 nm ที่ความดัน 1 bar และจากรูปที่ 4.10(a) พบว่าที่ขนาดรูพรุน (0.8–1.3 nm) ได้รับการพัฒนาในถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุง โดยเฉพาะที่ตัวอย่าง N-AC900-1 และ N-AC900-2 เพื่อให้ได้ การดูดซับที่เหนือกว่าที่ 1 bar โดยเห็นได้ชัดในช่วงความดันเหล่านี้ (ความดันต่ำและปานกลาง) ปริมาตรรูพรุนที่มากขึ้นไม่ได้ทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้น อย่างไรก็ตามที่ ความดันสูงกว่า (มากกว่า 15 bar) คุณสมบัติที่สามระบุว่าปริมาตรรูพรุนมีบทบาทในด้านความจุในการดูดซับมากกว่าขนาดของรูพรุน ทำให้ในกรณีนี้ขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่านั้นมีความสามารถในการดูดซับเชิงมวลสูงกว่าขนาดของรูพรุนที่แคบกว่า เนื่องจากปริมาตรรูพรุนที่เพิ่มขึ้นทำให้การดูดซับเพิ่มมากขึ้นไปด้วย

ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 25 °C (รูปที่ 4.10(b)) ได้แสดงคุณสมบัติสองชนิดขึ้นอยู่กับช่วงขนาดความกว้างของรูพรุนสำหรับความดันที่ศึกษาทั้งหมด (สูงถึง 50 bar) คุณสมบัติแรกคือระหว่างช่วงความกว้างของรูพรุนจนถึง 0.85 nm ขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมคือ 0.68 nm ซึ่งเหมาะสำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียวที่สมบูรณ์ ขนาดความกว้างที่เหมาะสมที่สุดนี้มีขนาดใหญ่กว่าความกว้างที่อุณหภูมิ -196 °C เล็กน้อย เนื่องจากพลังงานการเคลื่อนที่ของของไหลมีค่าสูงที่อุณหภูมิ 25 °C และคุณสมบัติที่สองอยู่ที่ความกว้างของรูพรุนที่มากกว่า 0.85 nm ปริมาณความจุของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาตรของรูพรุน

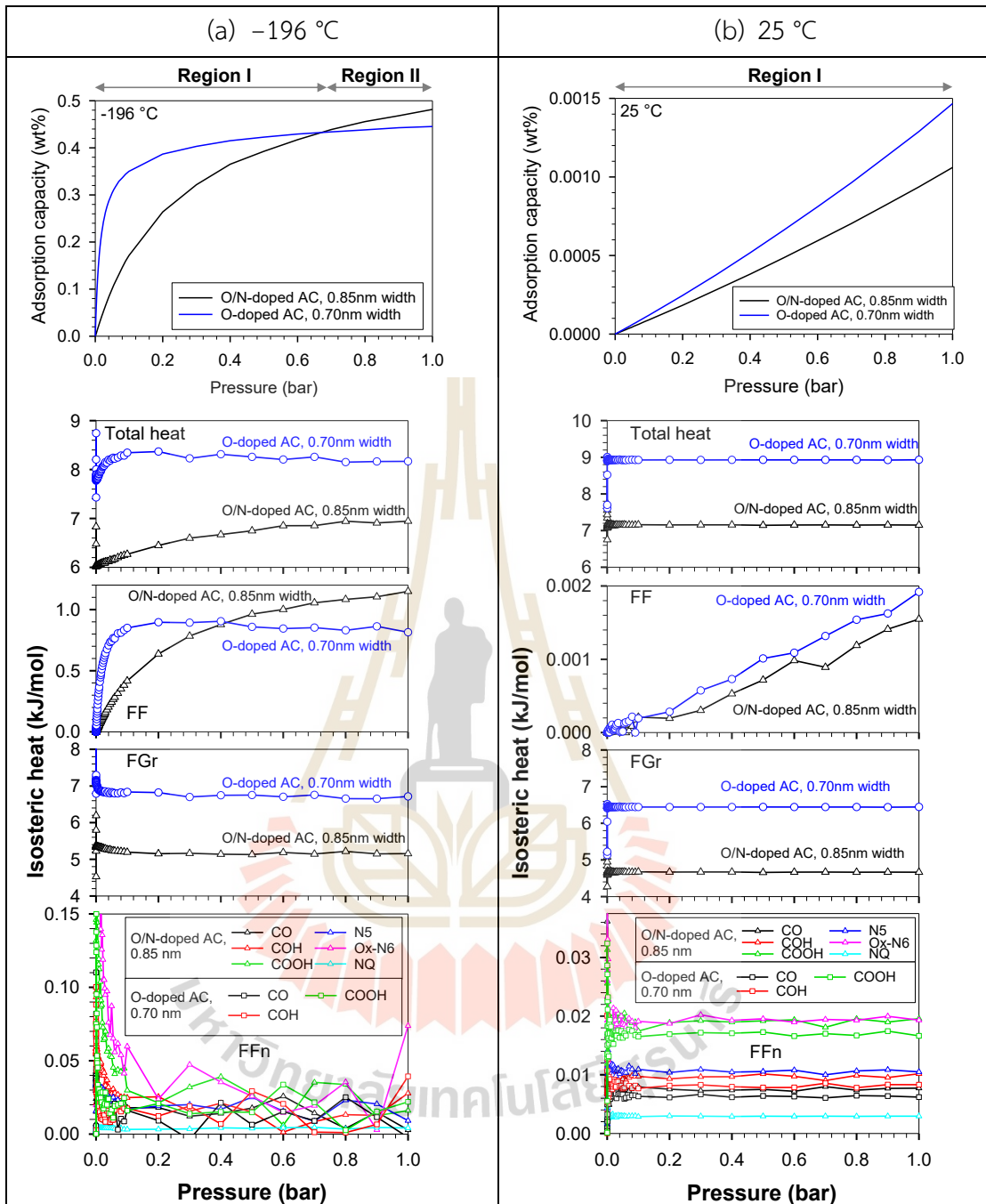


รูปที่ 4.10 ความสามารถในการดูดซับ H_2 เทียบกับความกว้างของรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่ (a) -196 (b) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (c) ขนาดความกว้างที่เหมาะสมที่สุดเทียบกับความดันที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ได้จาก GCMC

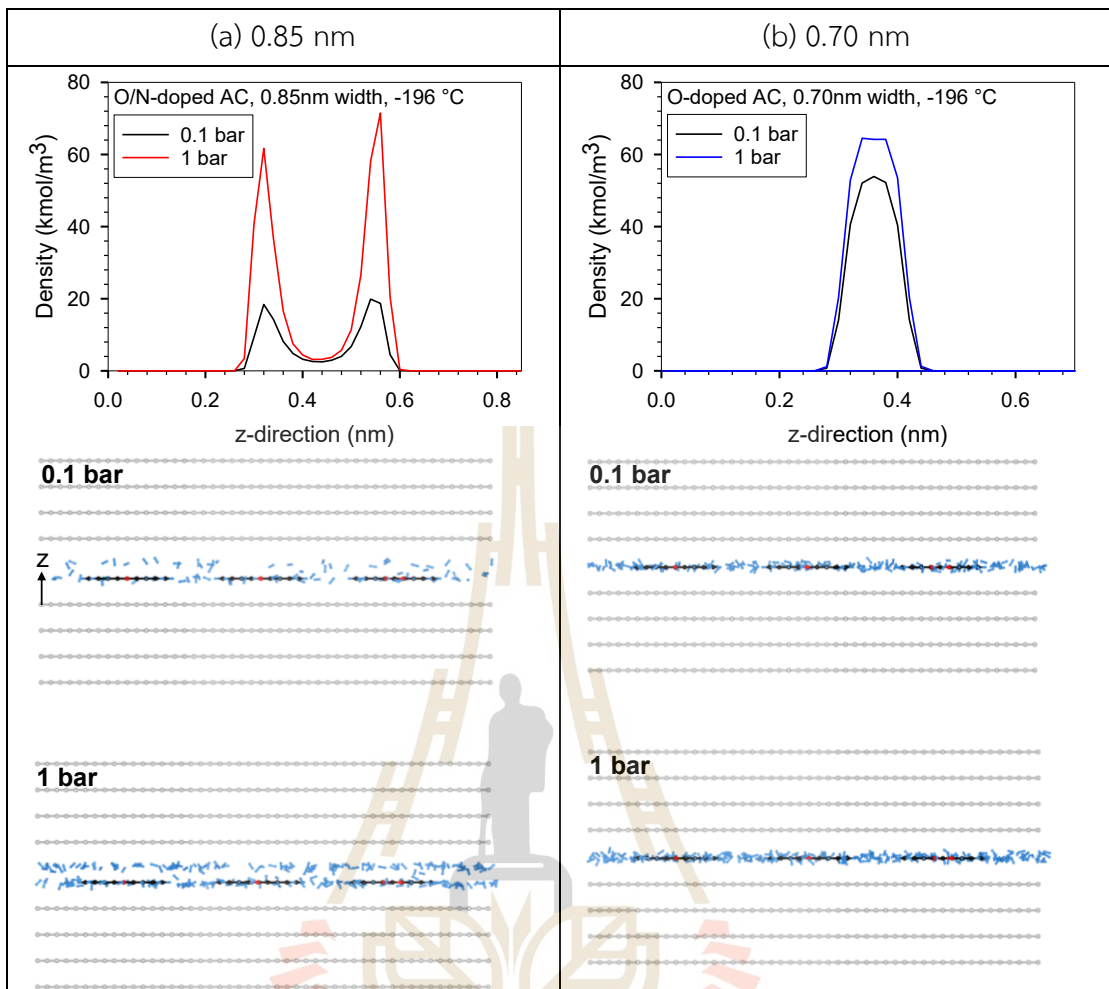
ในงานวิจัยนี้มีการใส่หมู่ฟังก์ชันทั้งหมดไว้ที่ผนังด้านล่างเพื่อตรวจสอบการทำงานของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดในรูพรุนเดียวกัน หมู่ที่อยู่ติดกันมีระยะห่างจากกันมากพอที่จะแยกแต่ละหมู่ฟังก์ชันออกจากกัน เพื่อหลีกเลี่ยงการเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชันระหว่างกัน และสังเกตว่าปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวที่ถูกดูดซับมีอิทธิพลโดยตรงต่อปริมาณการดูดซับในรูพรุน ซึ่งโมเลกุลจะเริ่มถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวที่มีอิทธิพลมากที่สุดจนกระทั่งอิ่มตัวหรือถูกโมเลกุลที่ดูดซับปกคลุมอย่างสมบูรณ์ จากนั้นโมเลกุลจะถูกดูดซับเพิ่มเติมที่บริเวณพื้นผิวที่มีอิทธิพลน้อยกว่า และบริเวณพื้นผิวที่มีอิทธิพลอาจเป็นขนาดรูพรุนที่เหมาะสมที่สุด หรือหมู่ฟังก์ชันของพื้นผิว หรือมีคุณสมบัติของทั้งสองนี้รวมกัน อย่างไรก็ตามอุณหภูมิตั้งเดิมกับถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงในรูปที่ 4.8 สามารถอธิบายได้โดยใช้ผลที่อยู่ในรูปที่ 4.11 ซึ่งเป็นผลมาจากการทำงานร่วมกันระหว่างคุณสมบัติเฉพาะของตัวดูดซับแต่ละอย่างเช่น ขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนของ N-AC900-2 (เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน) ที่ถูกปรับปรุงนั้นมีค่ามากกว่า AC900 (เจือออกซิเจน) ในรูปที่ 4.11 โดยจากงานวิจัยนี้มีแบบจำลองทั้งหมดสองแบบได้แก่ ถ่านกัมมันต์เจือออกซิเจน และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน ตัวดูดซับทั้งสองแบบนี้มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนที่ต่างกัน โดยทำการสร้างแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนด้วยขนาดของรูพรุนที่มากขึ้น (0.85 nm) และปริมาตรรูพรุนที่มากขึ้น เพื่อเป็นตัวแทนของถ่านกัมมันต์ที่ถูกปรับปรุง (เช่น N-AC900-2) เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ดั้งเดิม (เช่น AC900) แบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวแทนของ AC900 มีขนาดของรูพรุนน้อยกว่า (0.70 nm) และมีปริมาตรรูพรุนน้อยกว่า อาจเป็นไปได้ว่าขนาดความกว้างของรูพรุนเหล่านี้ถูกเลือกตามขนาดรูพรุนที่พัฒนาโดยการปรับปรุง ดังแสดงในรูปที่ 4.1(b) ผลการวิจัยพบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่ -196°C จากถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน มีความไว้มากกว่าและสูงกว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่ความดันต่ำ (ในบริเวณที่ 1) เนื่องจากขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจนนั้นถูกปกคลุมด้วยความดันต่ำมากกว่าขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน ขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน จึงมีประสิทธิภาพมากกว่าและมีบริเวณพื้นผิวที่มีอิทธิพลแข็งแกร่งกว่าหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว จากข้อมูลการให้ความร้อนในรูปที่ 4.11 ในทำนองเดียวกันในระหว่างการดูดซับในช่วงความดันการดูดซับสูงถึง 1 bar ยังคงเป็นการดูดซับในบริเวณที่ 1 ที่อุณหภูมิ 25°C ในขณะที่การดูดซับที่อุณหภูมิ -196°C สามารถดำเนินต่อไปได้เพิ่มขึ้นไปยังบริเวณที่ 2 ซึ่งการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน สูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่มีความกว้างของรูพรุน 0.85 nm นั้นเหนือกว่าและสามารถรองรับได้ด้วยการดูดซับแบบสองขั้น ในขณะที่ความกว้างของรูพรุนที่เล็กกว่าของถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน สามารถดูดซับได้เพียงขั้นเดียวเท่านั้น ดังที่แสดงการกระจายความหนาแน่น

เฉพาะที่และภาพถ่ายในรูปที่ 4.12 และภาคผนวกรูปที่ A.2 ในบริเวณที่ 2 ไอโซเทอมที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ของ ถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจน แสดงให้เห็นว่าการดูดซับมีลักษณะเริ่มคงที่ ซึ่งบ่งชี้ว่าการเติมเต็มรูพรุน เกือบเสร็จสมบูรณ์ ดังนั้นผลการจำลองของเราจึงเผยให้เห็นถึงจุดเริ่มต้นของโมเลกุลที่แสดง พฤติกรรมในระดับมหภาคซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลจากการทดลอง (รูปที่ 4.8)

นอกจากนี้การกระจายตัวของความร้อนยังพบว่าหมู่ฟังก์ชัน Ox-N6 และ COOH มีความแข็งแรงกว่าหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ประมาณสองเท่า และในบรรดาหมู่ฟังก์ชันนั้น COOH มีแรงกระทำกับแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด เนื่องจากมีจำนวนตำแหน่งหรือไซต์มากกว่าหมู่ฟังก์ชันชนิดอื่น ส่งผลให้สามารถจำแนกศักยภาพในการดูดซับได้ตามลำดับดังนี้ $\text{Ox-N6} > \text{COOH} > \text{N5} > \text{COH} > \text{CO} > \text{NQ}$ เพื่อแสดงให้เห็นถึงผลกระทบของเคมีพื้นผิว และเว้นผลกระทบของขนาดความกว้างของ รูพรุนต่อความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในช่วงความดันที่แตกต่างกัน แบบจำลองพื้นผิวที่ ทำหน้าที่ต่างกัน (เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน กับ เจือด้วยออกซิเจน) ที่มีความกว้างของรูพรุน เท่ากันถูกจำลองและเปรียบเทียบ ดังแสดงในภาคผนวกรูปที่ A.3 ผลการจำลองแสดงให้เห็นว่าเคมี ของพื้นผิวสามารถควบคุมการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนในช่วงความดันต่ำและปานกลางเท่านั้น ดังนั้น โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจึงถูกดูดซับในหมู่ฟังก์ชันที่ความดันต่ำเนื่องจากแรงกระทำของ FFn ที่ รุนแรง จนกระทั่งอิ่มตัวด้วยโมเลกุลที่ถูกดูดซับที่ความดันประมาณ 1.5 bar (ในกรณีนี้) โดยที่ความ ร้อนของ FFn ลดลงอย่างมากจนกระทั่งถึงศูนย์ และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นพฤติกรรมการดูดซับใน แบบจำลองของแข็งทั้งสองนี้จะอยู่ในระดับเดียวกัน และตามมาด้วยข้อมูลในลักษณะคล้ายกัน อย่างไรก็ตามปริมาณการดูดซับที่เปลี่ยนไปตามปัจจัยแต่ละอย่างนั้น ขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยที่ ส่งผลมากที่สุด ในขณะที่เคมีพื้นผิวเป็นปัจจัยที่สองระหว่างความดันที่มีประสิทธิภาพ (สูงถึง 1.5 bar)



รูปที่ 4.11 ไอโซเทอมและความร้อนในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วย ออกซิเจนและไนโตรเจน (ความกว้าง 0.85 nm) และแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วย ออกซิเจน (ความกว้าง 0.70 nm) ที่ -196 และ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ได้มาจาก GCMC



รูปที่ 4.12 การกระจายความหนาแน่นของโมเลกุลไฮโดรเจนตามแนวแกน z (ตามแนวขนาดความกว้างของรูพรุน) และภาพถ่ายของโมเลกุลไฮโดรเจน (a) ในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (ความกว้าง 0.85 nm) และ (b) แบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจน (ความกว้าง 0.70 nm) ที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผล

ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนถูกสังเคราะห์จากกึ่งพุทราซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร โดยใช้วิธีการให้ความร้อนและสารเคมีร่วมกัน ในกระบวนการสังเคราะห์ยูเรียถูกซบลงในถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเจน ตามด้วยการกระตุ้นโดยใช้ความร้อนและ KOH เพื่อเปลี่ยนให้เป็นถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน การปรับปรุงนี้ไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มการมีอยู่ของหมู่ไนโตรเจนเท่านั้น แต่ยังส่งผลให้เกิดการพัฒนาและเพิ่มขนาดรูพรุนที่เหนือกว่า (0.8–1.3 nm) พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุน ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการปรับปรุงนี้เรียกว่า ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน อีกทั้งยังแสดงให้เห็นการปรับปรุงที่น่าทึ่งจากความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนโดยสูงถึง 2.62 wt% ที่ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 1 bar ซึ่งเหนือกว่าประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์อื่นๆ อีกหลายตัวที่มาจากรายงานวิจัยอื่น ในแง่ของการใช้งานการมีขนาดรูพรุนที่เหนือกว่าไม่เพียงแต่ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้น แต่ยังส่งผลให้ความร้อนของการดูดซับลดลง ทำให้ได้เปรียบสำหรับการใช้งานในการทำความเย็น ยิ่งไปกว่านั้นถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจนที่ได้รับการปรับปรุงแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการทำงาน หรือความจุที่ใช้งานได้จากความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ และการคายซับแก๊สไฮโดรเจนออกจากรูพรุนที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 1 bar มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ดั้งเดิม

เพื่อตรวจสอบและศึกษาการทดลองเพิ่มเติมแบบจำลอง GCMC จึงถูกใช้เพื่อศึกษาอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชัน ขนาดความกว้างของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนต่อพฤติกรรมดูดซับแก๊สไฮโดรเจน การจำลอง GCMC จะให้ข้อมูลเชิงลึกในระดับโมเลกุลโดยละเอียดเกี่ยวกับการกระจายตัวของความร้อนและจุดเริ่มต้นของการดูดซับโมเลกุล ซึ่งจะช่วยให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับไอโซเทอมที่ความดันต่ำ (น้อยกว่า 0.3 bar) และมีการระบุความกว้างของรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดคือ 6.5 nm ซึ่งช่วยเพิ่มความสะดวกในการทำให้เกิดการดูดซับแบบขั้นเดียวที่สมบูรณ์ และในช่วงความดันปานกลาง (0.3–15 bar) ความจุในการดูดซับสูงสุดถูกพบในช่วงความกว้างของรูพรุน 0.95–1.5 nm โดยขึ้นอยู่กับความดัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการปรับปรุง ซึ่งมีขนาดรูพรุนที่เหนือกว่าในช่วง 0.8–1.3 nm แสดงการดูดซับเพิ่มขึ้นที่ 1 bar อย่างไรก็ตามที่ความดันสูงกว่า (มากกว่า 15 bar) ปริมาตรรูพรุนมีบทบาทสำคัญในการกำหนดความจุในการดูดซับมากกว่าความกว้างของรูพรุน

และเคมีพื้นผิวมีบทบาทสำคัญในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันต่ำและปานกลาง จนกระทั่งโมเลกุลถูกดูดซับถึงจุดอิ่มตัว แรงกระทำระหว่างหมู่ฟังก์ชันกับแก๊สไฮโดรเจนเป็นไปตามลำดับดังนี้ $Ox-N6 > COOH > N5 > COH > CO > NQ$ ภายในรูพรุนเดียวกัน ซึ่งไม่เพียงแต่ขนาดรูพรุนที่เหนือกว่าเท่านั้น แต่ยังมีแนวโน้มว่าหมู่ฟังก์ชัน Ox-N6 จะได้รับการปรับปรุงบนพื้นผิวของแข็งในระหว่างการปรับปรุงด้วยอุณหภูมิและเวลาในการทดลอง และผลจากการจำลองแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้กับข้อมูลการทดลอง และนำเสนอกลยุทธ์ที่มีศักยภาพในการเพิ่มขนาดรูพรุนและเคมีพื้นผิวเพื่อให้ได้การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนที่เหนือกว่าในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนตลอดช่วงความดันที่กว้าง รวมไปถึงในช่วงความดันต่ำ ความดันปานกลาง และความดันสูง

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ดั้งเดิม และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน ทั้งการทดลองและการจำลองสามารถต่อยอดเพิ่มขึ้นได้ โดยทางผู้เขียนมีข้อเสนอแนะดังต่อไปนี้

5.2.1 เพิ่มการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นสำหรับใช้ในการกระตุ้นถ่านกัมมันต์

5.2.2 เพิ่มการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและระยะเวลาในการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน

5.2.3 ศึกษาผลกระทบจากหมู่ฟังก์ชันในถ่านกัมมันต์ที่ทำการปรับปรุงสำหรับการดูดซับแก๊สชนิดอื่นๆ เช่น มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น

5.2.4 เพิ่มการศึกษาการจำลองการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในแบบจำลองรูพรุนอื่นๆ และศึกษาการอิทธิพลของชนิด ความเข้มข้น และการเรียงตัวของหมู่ฟังก์ชันในแบบจำลอง

รายการอ้างอิง

- พิชาภพ เกตุทอง. (2558). ชุดโครงการวิจัยและพัฒนาการผลิตพืชเศรษฐกิจเฉพาะพื้นที่อย่างมีคุณภาพในเขตภาคเหนือตอนล่าง. สืบค้นจาก <https://tarr.arda.or.th/preview/item/iXxfESX78R1AbUXAVK-HP>
- Aho, M., Kortelainen, P., Rantanen, J., & Linna, V. (1989). Pyrolysis of peat studied by thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15, 297–306.
- Bader, N. (2016). CO₂ activation of olive bagasse for hydrogen storage. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36.
- Blankenship, L. S., Balahmar, N., & Mokaya, R. (2017). Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity. *Nature Communications*, 8(1), 1545.
- BP. (2023). *bp Energy Outlook 2023 edition*. Retrieved from <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2023.pdf>
- Caviedes, D., & Cabria, I. (2022). Grand Canonical Monte Carlo simulations of the hydrogen storage capacities of slit-shaped pores, nanotubes and torusenes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(23), 11916–11928.
- Czakkel, O., Nagy, B., Dobos, G., Fouquet, P., Bahn, E., & László, K. (2019). Static and dynamic studies of hydrogen adsorption on nanoporous carbon gels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18169–18178.
- Das, T. K., Banerjee, S., Sharma, P., Sudarsan, V., & Sastry, P. U. (2018). Nitrogen doped porous carbon derived from EDTA: Effect of pores on hydrogen storage properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(17), 8385–8394.
- De Rose, E., Bartucci, S., Poselle Bonaventura, C., Conte, G., Agostino, R. G., & Policicchio, A. (2023). Effects of activation temperature and time on porosity features of activated carbons derived from lemon peel and preliminary hydrogen

- adsorption tests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 672, 131727.
- Deeg, K. S., Gutiérrez-Sevillano, J. J., Bueno-Pérez, R., Parra, J. B., Ania, C. O., Doblaré, M., & Calero, S. (2013). Insights on the Molecular Mechanisms of Hydrogen Adsorption in Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27), 14374–14380.
- Gogotsi, Y., Portet, C., Osswald, S., Simmons, J. M., Yildirim, T., Laudisio, G., & Fischer, J. E. (2009). Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6314–6319.
- Gotzias, A., Tylianakis, E., Froudakis, G., & Steriotis, T. (2012). Theoretical study of hydrogen adsorption in oxygen functionalized carbon slit pores. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 38–44.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415.
- Huang, J., Liang, Y., Dong, H., Hu, H., Yu, P., Peng, L., . . . Liu, Y. (2018). Revealing contribution of pore size to high hydrogen storage capacity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(39), 18077–18082.
- Jain, V., & Kandasubramanian, B. (2020). Functionalized graphene materials for hydrogen storage. *Journal of Materials Science*, 55(5), 1865-1903.
- Jorge, M., Schumacher, C., & Seaton, N. A. (2002). Simulation Study of the Effect of the Chemical Heterogeneity of Activated Carbon on Water Adsorption. *Langmuir*, 18(24), 9296–9306.
- Klomkliang, N., Do, D. D., & Nicholson, D. (2014). Effects of temperature, pore dimensions and adsorbate on the transition from pore blocking to cavitation in an ink-bottle pore. *Chemical Engineering Journal*, 239, 274–283.
- Klomkliang, N., Do, D. D., & Nicholson, D. (2015). Hysteresis Loop and Scanning Curves for Argon Adsorbed in Mesopore Arrays Composed of Two Cavities and Three Necks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., & Bessarabov, D. (2014). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta*, 128, 368–392.

- Li, Q., Yang, J., Feng, D., Wu, Z., Wu, Q., Park, S. S., . . . Zhao, D. (2010). Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture. *Nano Research*, 3(9), 632–642.
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991). CHAPTER 10 - Compounds Containing –NH₂, –NHR, and –NR₂ Groups. In D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, & J. G. Grasselli (Eds.), *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (pp. 155–178). San Diego: Academic Press.
- Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Ayala-Cortés, A., Arias, D. M., Longoria, A., Cuentas-Gallegos, A. K., . . . Okoye, P. U. (2021). Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105626.
- Luo, T., & Lloyd, J. (2009). Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Hydrogen Adsorption in Different Carbon Nano Structures. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 10.
- Mainali, K., Mood, S. H., Pelaez-Samaniego, M. R., Sierra-Jimenez, V., & Garcia-Perez, M. (2023). Production and applications of N-doped carbons from bioresources: A review. *Catalysis Today*, 423, 114248.
- Maneewong, Y., Chaemchuen, S., Verpoort, F., & Klomkliang, N. (2022). Paracetamol removal from water using N-doped activated carbon derived from coconut shell: Kinetics, equilibrium, cost analysis, heat contributions, and molecular-level insight. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 163–175.
- Masika, E., & Mokaya, R. (2012). Hydrogen Storage in High Surface Area Carbons with Identical Surface Areas but Different Pore Sizes: Direct Demonstration of the Effects of Pore Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(49), 25734–25740.
- Md Arshad, S. H., Ngadi, N., Aziz, A. A., Amin, N. S., Jusoh, M., & Wong, S. (2016). Preparation of activated carbon from empty fruit bunch for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 8, 257–261.

- Mirzaei, S., Ahmadpour, A., Shahsavand, A., Nakhaei Pour, A., LotfiKatooli, L., Garmroodi Asil, A., . . . Arami-Niya, A. (2020). Experimental and simulation study of the effect of surface functional groups decoration on CH₄ and H₂ storage capacity of microporous carbons. *Applied Surface Science*, 533, 147487.
- Mishra, R., Prasad, P. R., Panda, P., & Barman, S. (2021). Highly Porous Activated N-Doped Carbon as an Ideal Electrode Material for Capacitive Energy Storage and Physisorption of H₂, CO₂, and CH₄. *Energy & Fuels*, 35(17), 14177–14187.
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., & Gayathri, V. (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Morandé, A., Lillo, P., Blanco, E., Pazo, C., Dongil, A. B., Zarate, X., . . . Escalona, N. (2023). Modification of a commercial activated carbon with nitrogen and boron: Hydrogen storage application. *Journal of Energy Storage*, 64, 107193.
- Nazir, G., Rehman, A., Hussain, S., Aftab, S., Heo, K., Ikram, D. M., . . . Ud Din, M. A. (2022). Recent Advances and Reliable Assessment of Solid-State Materials for Hydrogen Storage: A Step Forward toward a Sustainable H₂ Economy. *Advanced Sustainable Systems*, 6.
- Nicholson, D., & Parsonage, N. G. (1982). *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*: Academic Press.
- Pantatosaki, E., & Papadopoulos, G. K. (2007). On the computation of long-range interactions in fluids under confinement: Application to pore systems with various types of spatial periodicity. *The Journal of Chemical Physics*, 127(16), 164723.
- Popov, M. N., Dengg, T., Gehringer, D., & Holec, D. (2020). Adsorption of H₂ on Penta-Octa-Penta Graphene: Grand Canonical Monte Carlo Study. *C*, 6(2). doi:10.3390/c6020020
- Potoff, J. J., & Siepmann, J. I. (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47(7), 1676-1682.
- Psarras, P., He, J., & Wilcox, J. (2017). Effect of Water on the CO₂ Adsorption Capacity of Amine-Functionalized Carbon Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(21), 6317–6325.

- Rehman, A., Nazir, G., Heo, K., Hussain, S., Ikram, M., Mahmood, Q., . . . Abd-Rabboh, H. S. M. (2023). Single step strategy to prepare highly microporous carbons derived from melamine and terephthalaldehyde for high-performance material-based hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 66, 107468.
- Saha, D., & Kienbaum, M. J. (2019). Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 29–55.
- Sevilla, M., Foulston, R., & Mokaya, R. (2010). Superactivated carbide-derived carbons with high hydrogen storage capacity. *Energy & Environmental Science*, 3(2), 223–227.
- Sevilla, M., Fuertes, A. B., & Mokaya, R. (2011a). High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1400–1410.
- Sevilla, M., Fuertes, A. B., & Mokaya, R. (2011b). Preparation and hydrogen storage capacity of highly porous activated carbon materials derived from polythiophene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24), 15658–15663.
- Sevilla, M., Mokaya, R., & Fuertes, A. B. (2011). Ultrahigh surface area polypyrrole-based carbons with superior performance for hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2930–2936.
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1151–1158.
- Simitzis, J., & Sfyraakis, J. (1993). Pyrolysis of lignin biomass—novolac resin for the production of polymeric carbon adsorbents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 26, 37–52.
- Tenney, C. M., & Lastoskie, C. M. (2006). Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons. *Environmental Progress*, 25(4), 343–354.

- Toprak, A. (2020). Production and characterization of microporous activated carbon from cherry laurel (*Prunus laurocrasus* L.) stone: application of H₂ and CH₄ adsorption. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(4), 977–986.
- Travis, K. P., & Gubbins, K. E. (1999). Transport Diffusion of Oxygen–Nitrogen Mixtures in Graphite Pores: A Nonequilibrium Molecular Dynamics (NEMD) Study. *Langmuir*, 15(18), 6050–6059.
- Ustinov, E., Tanaka, H., & Miyahara, M. (2019). Low-temperature hydrogen-graphite system revisited: Experimental study and Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 151(2), 024704.
- Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., . . . Ye, D. (2022). Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review. *Chemosphere*, 287, 131995.
- Wang, Z., Sun, L., Xu, F., Zhou, H., Peng, X., Sun, D., . . . Du, Y. (2016). Nitrogen-doped porous carbons with high performance for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(20), 8489–8497.
- Weigang, Z. (2017). Hydrothermal Doping of Nitrogen in Bamboo-Based Super Activated Carbon for Hydrogen Storage. *Bioresources*, 12, 6237–6250.
- Yang, Z., Jia, Q., Chen, B., Gou, X., Zhu, Y., & Xia, Y. (2020). Hydrogen adsorption properties of in-situ synthesized Pt-decorated porous carbons templated from zeolite EMC-2. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46), 25086–25095.
- Zhang, C., Geng, Z., Cai, M., Zhang, J., Liu, X., Xin, H., & Ma, J. (2013). Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9243–9250.
- Zhang, H., Zheng, Y., & Cui, Y. (2023). Melamine assisted preparation of nitrogen doped activated carbon from sustainable biomass for H₂ and CO₂ storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(47), 17914–17922.
- Zhao, W., Fierro, V., Fernández-Huerta, N., Izquierdo, M. T., & Celzard, A. (2013). Hydrogen uptake of high surface area-activated carbons doped with nitrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10453–10460.

- Zhao, W., Luo, L., Chen, T., Li, Z., Zhang, Z., Wang, H., . . . Fan, M. (2019). Synthesis and characterization of Pt-N-doped activated biocarbon composites for hydrogen storage. *Composites Part B: Engineering*, 161, 464–472.
- Zhu, Z. W., & Zheng, Q. R. (2023). Investigation of cryo-adsorption hydrogen storage capacity of rapidly synthesized MOF-5 by mechanochemical method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(13), 5166–5174.
- Zhu, Z. W., Zheng, Q. R., Wang, Z. H., Tang, Z., & Chen, W. (2017). Hydrogen adsorption on graphene sheets and nonporous graphitized thermal carbon black at low surface coverage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(29), 18465–18472.

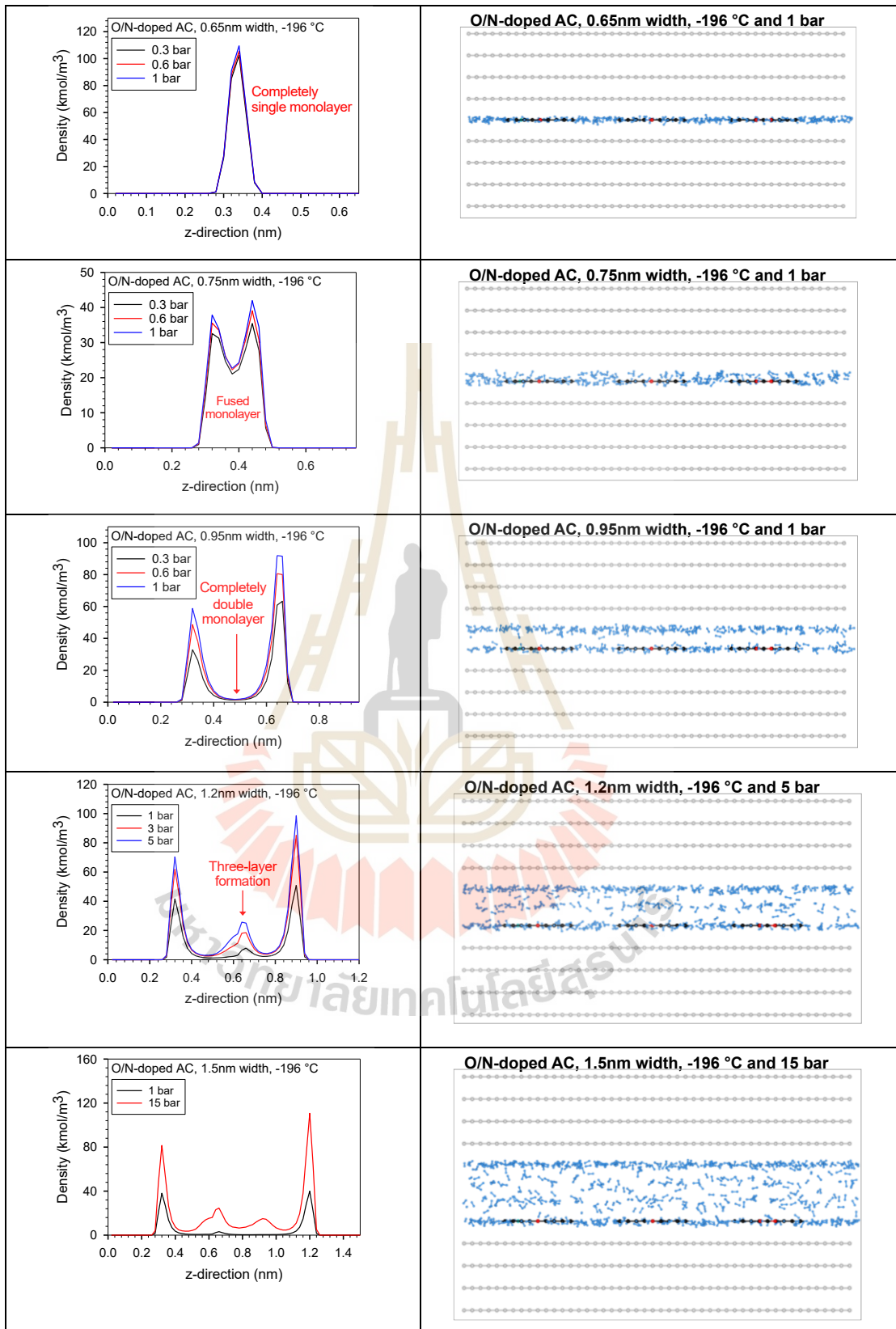




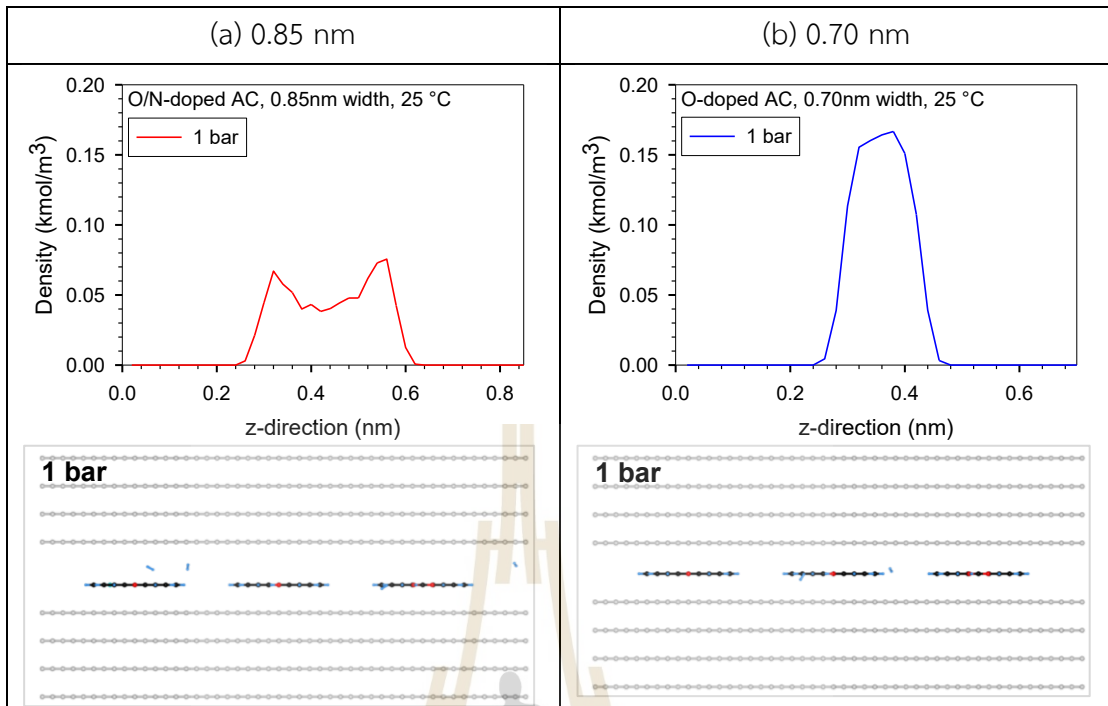
ภาคนอก ก

รูปภาพเพิ่มเติม

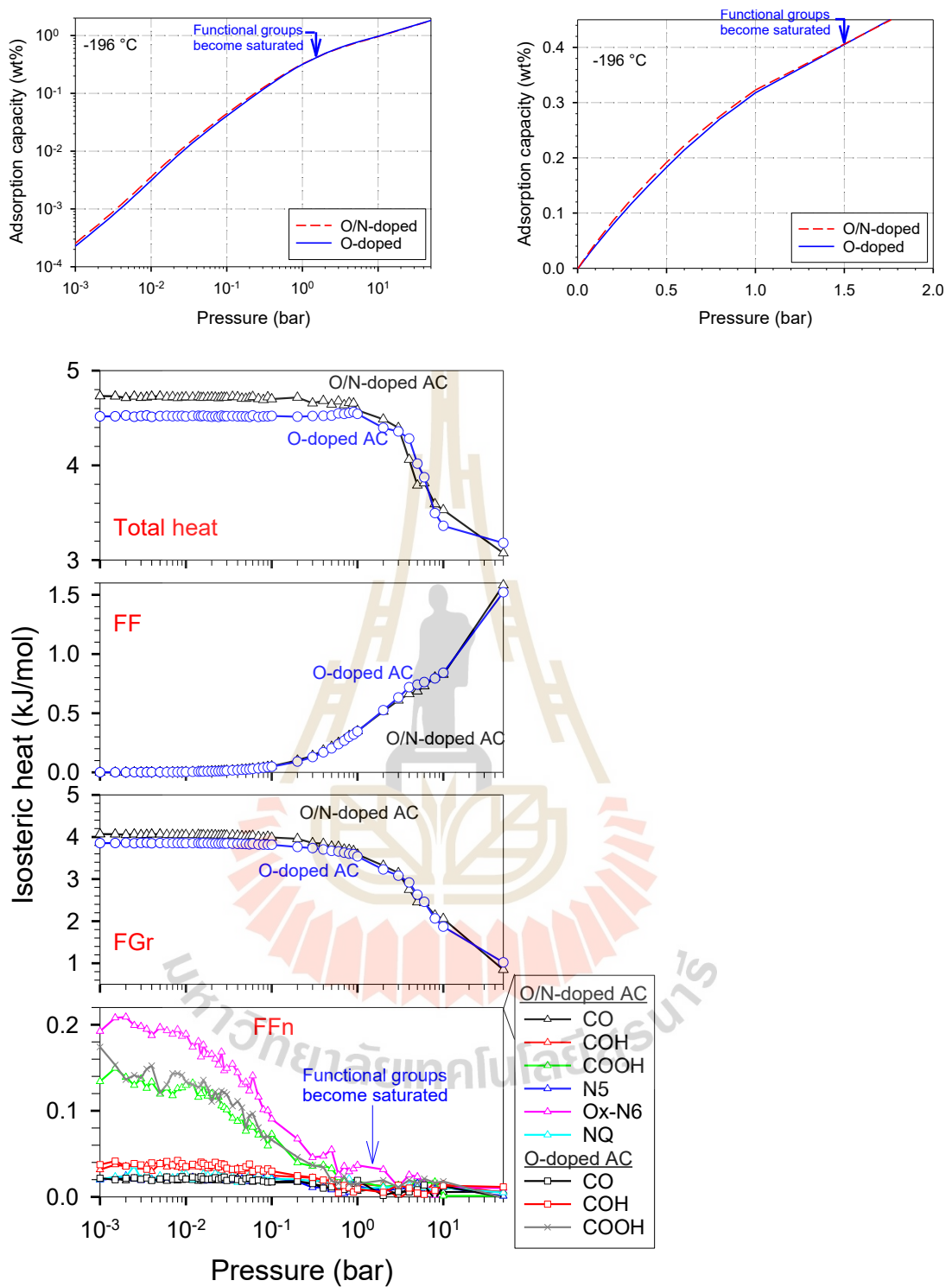
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ A.1 การกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่และภาพถ่ายของไฮโดรเจนบนรูพรุนและความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ -196 °C



รูปที่ A.2 การกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่และภาพถ่ายของการดูดซับไฮโดรเจนในแบบจำลอง ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจนและไนโตรเจน (ที่รูพรุน 0.85 nm) และแบบจำลอง ถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วยออกซิเจน (ที่รูพรุน 0.70 nm) ที่อุณหภูมิ 25 °C



รูปที่ A.3 ไอโซเทอมและความร้อนของการดูดซับไฮโดรเจนในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือด้วย ออกซิเจนและไนโตรเจน และแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่เจือออกซิเจนที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้มาจาก GCMC



ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Anuchitsakol, S., Dilokekunakul, W., Chaemchuen, S., & Klomkliang, N. (2023). Effect of functional group type and concentration, and pore width of porous carbon on H₂ storage using a grand canonical Monte Carlo simulation: temperature dependence and heat contributions. *Adsorption*. DOI: 10.1007/s10450-023-00400-3

Anuchitsakol, S., Dilokekunakul, W., Khongtor, N., Chaemchuen, S., & Klomkliang, N. (2023). Combined experimental and simulation study on H₂ storage in oxygen and nitrogen co-doped activated carbon derived from biomass waste: superior pore size and surface chemistry development. *RSC Advances*, 13(51), 36009-36022. DOI: 10.1039/d3ra06720c

Anuchitsakol, S. (2023). Effects of Physical and Chemical Properties of Activated Carbon Derived from Jujube Branches on H₂ Storage. *The 32nd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TIChE2023)*.

ประวัติผู้เขียน

นายศุภกร อนุชิตสกล เกิดเมื่อวันที่ 21 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2540 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนอุตรพัฒนาการ จังหวัดอุตรธานี ในปีการศึกษา 2557 และระดับปริญญาตรีในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2561 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา

ในระหว่างการศึกษาปริญญาโท ได้รับทุนสนับสนุนการศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นอกจากนี้ได้รับโอกาสนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมระดับนานาชาติในงาน The 32nd Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TIChE2023) และได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสาร Adsorption (DOI: 10.1007/s10450-023-00400-3) และวารสาร RSC Advances (DOI: 10.1039/d3ra06720c)



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี