

การสังเคราะห์ตรวจสอบเอกลักษณ์และคุณสมบัติการดูดซับก๊าซ
คาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

กนกวรรณ แก้วคุณ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม

สิงหาคม 2558

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม



การสังเคราะห์ตรวจสอบเอกลักษณ์และคุณสมบัติการดูดซับก๊าซ
คาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

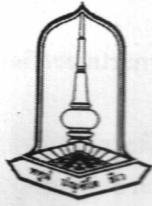
กนกวรรณ แก้วคุณ

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม

สิงหาคม 2558

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม





คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนางสาวกนกวรรณ แก้วคุณ
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(อาจารย์ ดร.ยุติ ไชยเชษฐ์)

ประธานกรรมการ

(อาจารย์บัณฑิตศึกษาประจำคณะ)

(อาจารย์ ดร.อภิพงษ์ พุดคำ)

กรรมการ

(อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก)

(ผศ.ดร.นิพนธ์ ตันไพบูลย์กุล)

กรรมการ

(อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)

(ผศ.ดร.ปานใจ สื่อประเสริฐสิทธิ์)

กรรมการ

(อาจารย์บัณฑิตศึกษาประจำคณะ)

(ผศ.ดร.สมสงวน ปัสสาโก)

กรรมการ

(ผู้ทรงคุณวุฒิ)

มหาวิทยาลัยอนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ผศ.ดร.ยรรยงค์ อินทร์ม่วง)

(ศ.ดร.ประดิษฐ์ เทอดทูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณบดีคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์
Mahasarakham University

วันที่ 9 เดือน ๕, ๕, พ.ศ. 2558

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้รับทุนจากพัฒนานิสิตระดับบัณฑิตศึกษาปริญญาโท กองส่งเสริมการวิจัยและบริการวิชาการ ปี พ.ศ. 2557 จนทำให้ประสบความสำเร็จได้

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจาก อาจารย์ ดร.อภิพงษ์ พุฒคำ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิพนธ์ ต้นไพบูลย์กุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ดร.ยุวดี ไชยเชษฐ์ ประธานกรรมการสอบ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ สือประเสริฐสิทธิ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมสงวน ปัสสาโก กรรมการสอบ

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.อัจฉรา อิมคำพุฒคำ อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยนเรศวร และเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือ จากมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่อำนวยความสะดวกและให้บริการเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง รองศาสตราจารย์ ดร.ยอดธง ไบมา ภาควิชาเคมี คุณนวนอนงค์ นาคคง คุณนิตยา หวังผล จากหน่วยบริการวิชาการด้านเครื่องมือ วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ และห้องปฏิบัติการสิ่งแวดล้อมที่อำนวยความสะดวก เครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยจนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณบิดา-มารดา ครอบครัว อาจารย์ทุกท่าน ที่คอยให้การช่วยเหลือสนับสนุน ในการทำวิทยานิพนธ์จนประสบความสำเร็จ

กนกวรรณ แก้วคุณ



ชื่อเรื่อง	การสังเคราะห์ตรวจสอบเอกลักษณ์และคุณสมบัติการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอรโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์
ผู้วิจัย	นางสาวกนกวรรณ แก้วคุณ
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา เทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม
กรรมการควบคุม	อาจารย์ ดร.อภิพงษ์ พุฒคำ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิพนธ์ ตันไพบูลย์กุล
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ปีที่พิมพ์ 2558

บทคัดย่อ

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) เป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ดูดซับก๊าซเช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม MOFs มักมีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับไมโครเมตร เมื่อนำไปใช้ในถังปฏิกรณ์ดูดซับทำให้เกิดปัญหาความดันตก งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์สังเคราะห์ MOFs ขึ้น 2 ชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ด้วยกระบวนการ Solvothermal อย่างง่าย จากนั้นนำ MOFs ที่สังเคราะห์ได้มาพัฒนาให้มีอนุภาคใหญ่ขึ้นผ่านกระบวนการโซลเจล โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น ศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของ MOFs ก่อนและหลังการขึ้นรูปโดยใช้เทคนิค SEM EDX FT-IR พร้อมทั้งทดสอบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค TGA ผลการศึกษาพบว่า MOFs ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด มีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีเหมือนกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน โดยวัสดุผสมแอรโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้นขนาดของรูพรุนเพิ่มขึ้นจากไมโครพอร์เป็นมีโซพอร์ โดยพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเกิดจากแอรโรเจลที่เป็นตัวรองรับ MOFs ผลการศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่า วัสดุผสมแอรโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์มีความสามารถในการดูดซับอยู่ในช่วง 0.4-0.6% w/w แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมแอรโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์สามารถดูดซับและกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้

คำสำคัญ: วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์; กระบวนการโซลเจล; การดูดซับ



TITLE Synthesis, Characterization and Carbon dioxide Adsorption Property of Metal-organic Framework Aerogel Composites
AUTHOR Miss Kanokwan Keawkhun
DEGREE Master of Science **MAJOR** Environmental Technology
ADVISORS Dr.Apipong Putkham
 Assistant Prof. Nipon Tanpaiboonkul
UNIVERSITY Mahasarakham University **DATE** 2015

ABSTRACT

Tailoring the porous texture of Metal-organic framework (MOFs) is of great interest in adsorption such as carbondioxide. Normally, MOFs are obtained in crystal or microcrystal from. The powder-liked crystal is not suitable for adsorption/desorption process due to it may cause a great pressure drop in the system. First objective of this study is produce two types of MOFs via facile synthesis. Secondly objective is physical and chemical characterized by SEM EDX FT-IR XRD and TGA .Third objective is carbon dioxide adsorption property. The results indicate that both Cu-MOFs and Mg-MOFs have a three-dimensional network with porous-off. FTIR and XRD show MOFs are composed of synthetic substances, and identical to those previously studied. Forming with Sol-gel process metal-organic framework aerogel composites have a higher surface area than conventional metal organic frameworks. FTIR show bonding silicon and hydroxyl in all composites. XRD indicate composite materials are scattered around the silica particles. Carbondioxide absorption show Cu-gel1.00 capable of absorbing carbondioxide due to the high surface area is 699 m²/g.

Key Words: Metalorganic-framework; sol-gel; Adsorption



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพประกอบ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ปัญหาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ความสำคัญของการวิจัย	3
บทที่ 2 ปรีทัศน์เอกสารข้อมูล	4
2.1 ปัญหาสภาวะโลกร้อนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	4
2.2 การดักจับ กักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตามแนวคิด IPCC	6
2.3 การดูดซับ (Adsorption)	8
2.4 รูปแบบการดูดซับ	17
2.5 วัสดุดูดซับ	18
2.6 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework: MOFs)	21
2.7 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล	24
2.8 วัสดุผสม (Hybrid Materials)	26
2.9 เทคนิคและวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์	27
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	32
2.10.1 งานวิจัยในประเทศ	32
2.10.2 งานวิจัยต่างประเทศ	35
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	37
3.1 อุปกรณ์	38
3.2 สารเคมี	38
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	38
3.4 วิธีการทดลอง	39
3.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ	42
3.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมี	43
3.7 การทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	43



บทที่ 4	ผลการวิจัยและการอภิปราย	44
4.1	ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป	44
4.2	คุณลักษณะทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป	46
4.3	ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์	51
4.4	คุณลักษณะทางเคมีของวัสดุผสมเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์	57
4.5	ศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Thermo-Gravimetric Analysis	60
4.6	เปรียบเทียบผลของการใช้ปริมาณ MOFs ต่างกันในการสังเคราะห์วัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีผลต่อคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี	61
บทที่ 5	สรุปผลการศึกษา	64
5.1	การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป	64
5.2	การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์	65
5.3	การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	65
5.4	เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ความเข้มข้น MOFs ต่างกัน	66
5.5	เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ชนิด Cu-gel และ Mg-gel	66
5.6	ข้อเสนอแนะ	66
เอกสารอ้างอิง		67
ภาคผนวก		73
	ภาคผนวก ก ภาพประกอบงานวิจัย	74
	ภาคผนวก ข กราฟจากการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ และกราฟการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	77
	ภาคผนวก ค วารสารในงานวิจัย	79
ประวัติย่อของผู้วิจัย		85



สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 2.1 สมบัติพื้นฐานของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	5
ตาราง 2.2 สมบัติของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี	11
ตาราง 2.3 สมบัติเบื้องต้นของสารดูดซับประเภทต่างๆ	20
ตาราง 2.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	24
ตาราง 3.1 เปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	40
ตาราง 4.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้	47
ตาราง 4.2 เปรียบเทียบช่วงความยาวคลื่น (Cm^{-1}) ที่พบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ที่สังเคราะห์ได้กับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดอื่น	49
ตาราง 4.3 เปรียบเทียบมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน	49
ตาราง 4.4 เปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะที่สังเคราะห์ได้กับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป และวัสดุผสมแอโรเจลชนิดอื่น	53
ตาราง 4.5 การศึกษาธาตุเชิงปริมาณของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้	57
ตาราง 4.6 ช่วงความยาวคลื่นที่พบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์	58
ตาราง 4.7 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด	62
ตาราง 4.8 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้กับวัสดุชนิดอื่น	63



สารบัญภาพประกอบ

	หน้า
ภาพประกอบ 2.1 ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นในแต่ละปี	6
ภาพประกอบ 2.2 เทคโนโลยีการกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนการเผาไหม้	7
ภาพประกอบ 2.3 เทคโนโลยีการกักเก็บหลังการเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์	7
ภาพประกอบ 2.4 เทคโนโลยีการกักเก็บหลังการเผาไหม้	8
ภาพประกอบ 2.5 กลไกการดูดซับ	10
ภาพประกอบ 2.6 ไอโซเทอร์มชนิดต่างๆ ตามการจำแนกของ IUPAC	13
ภาพประกอบ 2.7 การดูดซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ	15
ภาพประกอบ 2.8 การดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	15
ภาพประกอบ 2.9 รูปแบบถึงปฏิกรณ์สำหรับดูดซับ	18
ภาพประกอบ 2.10 โครงสร้างของวัสดุมีความพรุนในแต่ละประเภท	20
ภาพประกอบ 2.11 การเกิดพันธะพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ระหว่างไอออนของโลหะและสารอินทรีย์	22
ภาพประกอบ 2.12 โครงสร้างสามมิติของ MOFs โดยสีเหลืองแสดงถึงโพรงหรือรูพรุนในโครงสร้าง	22
ภาพประกอบ 2.13 โครงสร้างสามมิติของ Cu-MOFs แสดงให้เห็นรูพรุนภายในโครงสร้าง	23
ภาพประกอบ 2.14 ช่องว่างหรือรูพรุนภายในโครงสร้าง Mg-MOFs	24
ภาพประกอบ 2.15 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล	25
ภาพประกอบ 2.16 กระบวนการเกิดเจลในรูปแบบต่างๆ	26
ภาพประกอบ 3.1 แผนการทดลอง	37
ภาพประกอบ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Cu-MOF	40
ภาพประกอบ 3.3 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Mg-MOF	41
ภาพประกอบ 3.4 รูปแบบการสังเคราะห์วัสดุผสมแอร์โรเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์	42
ภาพประกอบ 3.5 รูปแบบการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA)	43
ภาพประกอบ 4.1 แสดงภาพลักษณะภายนอกของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	45
ภาพประกอบ 4.2 เปรียบเทียบภาพถ่ายวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน	46
ภาพประกอบ 4.3 เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับสารอินทรีย์ที่นำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์	48
ภาพประกอบ 4.4 เปรียบเทียบของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน	50
ภาพประกอบ 4.5 ลักษณะภายนอกของวัสดุผสมแอร์โรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์	51



ภาพประกอบ 4.6	ภาพถ่ายลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ 20 กิโลโวลท์ กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 10 ไมโครเมตร	52
ภาพประกอบ 4.7	กราฟการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียส	54
ภาพประกอบ 4.8	กราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุน	55
ภาพประกอบ 4.9	กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค	56
ภาพประกอบ 4.10	ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์	58
ภาพประกอบ 4.11	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 1.00	59
ภาพประกอบ 4.12	การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์	60
ภาพประกอบ 4.13	เมื่อเติม MOFs ลงไปในกระบวนการโซลเจล MOFs จะไปกระจายตัวอยู่ในแอโรเจล ส่งผลให้ที่ความเข้มข้น 1.00 mM มีพื้นที่ผิวสูงกว่า 0.75 mM	61
ภาพประกอบภาคผนวก ก-1	การสังเคราะห์ Cu-MOFs ด้วยวิธีอย่างง่าย	75
ภาพประกอบภาคผนวก ก-2	ลักษณะ Cu-gel ด้วยกระบวนการโซลเจล	75
ภาพประกอบภาคผนวก ก-3	การสังเคราะห์ Mg-gel ด้วยกระบวนการโซลเจล	75
ภาพประกอบภาคผนวก ก-4	เครื่อง Scanning Electron Microscope; SEM	76
ภาพประกอบภาคผนวก ก-5	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR	76
ภาพประกอบภาคผนวก ก-6	เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA)	76
ภาพประกอบภาคผนวก ข-1	กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเชิงปริมาณของ Cu-MOFs และ Cu-gel	78
ภาพประกอบภาคผนวก ข-2	กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเชิงปริมาณของ Mg-MOFs และ Mg-gel	78
ภาพประกอบภาคผนวก ข-3	กราฟการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนทำการ Normalization	78



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ปัญหาและความสำคัญของปัญหา

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน ซึ่งกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ โดยเฉพาะภาคการผลิตทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศ ในปริมาณมากทำให้เกิดภาวะเรือนกระจก หรือโลกร้อน นำมาสู่การเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศทั่วโลก โดยพบว่า แหล่งที่ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติรวมทั้งการตัดไม้ทำลายป่า ดังนั้นการลดปริมาณก๊าซเรือนกระจกจากภาคการผลิต จึงจัดเป็นแนวทางหลักในการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Joris et al., 2014)

ปัจจุบันมีหลากหลายวิธีที่จะลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ เช่น การพัฒนาเทคโนโลยีการผลิต การปรับปรุงการผลิต การรีไซเคิล การใช้พลังงานสะอาดรวมถึงการดักจับ และกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Capture and Storage: CCS) ซึ่งคณะกรรมการระหว่างรัฐบาลว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศ (Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC) เสนอเทคโนโลยีการดักจับและกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ การดักจับ ขนส่ง และการกักเก็บ เทคโนโลยีนี้จะถูกใช้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อมีการเลือกแหล่งกำเนิดที่มีการปล่อยก๊าซในปริมาณมากๆ ซึ่งทำได้ 3 วิธี คือ

1) การกักเก็บก่อนการเผาไหม้ (Pre-Combustion Capture) เชื้อเพลิงจะถูกเปลี่ยนให้เป็นก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และถูกดักจับ ส่วนก๊าซไฮโดรเจนนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

2) การเผาไหม้ในสภาวะที่มีปริมาณออกซิเจนสูง (Oxyfuel Combustion) เป็นการเผาไหม้ที่ใช้ออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงแทนอากาศในการเผาไหม้ ซึ่งมีผลทำให้ไอเสียมีความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์สูง ง่ายต่อการแยกและกักเก็บก่อนปล่อยอากาศที่สะอาดออกสู่บรรยากาศ

3) การกักเก็บหลังการเผาไหม้ (Post Combustion Capture) เป็นการแยกคาร์บอนไดออกไซด์จากไอเสียเป็นแนวทางที่กำลังได้รับความสนใจอย่างยิ่งในปัจจุบัน เนื่องจากค่าใช้จ่ายน้อย และประสิทธิภาพในการแยกคาร์บอนไดออกไซด์จากไอเสียนั้นค่อนข้างดี

วิธีการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ที่กำลังได้รับความสนใจ คือ การใช้วัสดุดูดซับก๊าซคาร์บอนคาร์ไดออกไซด์ ซึ่งนิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบันเป็นสารอินทรีย์กลุ่มเอมีน ซึ่งมีราคาแพงและย่อยสลายได้ในระหว่างการใช้งาน จึงจำเป็นต้องเพิ่มสารกลุ่มเอมีนทดแทนส่วนที่ย่อยสลายไป (Sandesh et al., 2012) หรือการใช้ถ่านกรองโมเลกุล (Molecular Sieved Carbon) และวัสดุอนินทรีย์ชนิดอะลูมินอซิลิเกต (Alumino Silicate-Inorganic Materials) เป็นวัสดุที่มีความพรุน (Porous Materials) และนำมาใช้ในการบรรจุหรือการแยกก๊าซ (Gas Separation and Storage) วัสดุทั้งสองชนิดดังกล่าวต้องนำเข้าจากต่างประเทศทำให้เกิดต้นทุนการผลิตที่สูง ดังนั้นการผลิตวัสดุที่สามารถผลิตได้เองในประเทศ ลดต้นทุนการผลิตจึงมีความจำเป็นสำหรับการแข่งขันเชิงพาณิชย์ (Ahmad et al., 2008)



วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks; MOFs) เป็นวัสดุผสมที่มีความพรุน (Rosseinsky et al., 2004) และมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญ คือ สามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้าง ขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น MOFs มีรูพรุนระดับนาโนเมตรมีศักยภาพในการนำไปใช้แยกโมเลกุล เช่น ใช้แยกอะเซทิลีนออกจากคาร์บอนไดออกไซด์แยกไนโตรเจนออกจากอากาศ (Air Separation) เป็นต้น นอกจากนี้ MOFs ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะมากขึ้น เช่น MOFs ที่มีออกซิเจนเป็นหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดี ซึ่งนำไปใช้ในการจับไอน้ำที่เจือปนมาในแก๊สเชื้อเพลิงได้ ขณะเดียวกันโลหะที่เป็นองค์ประกอบของ MOFs บางชนิดสามารถแสดงคุณสมบัติแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Antiferromagnetic) หรือฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ MOFs มีศักยภาพในการพัฒนาเป็นเซนเซอร์ได้ และนอกจากนี้ MOFs บางชนิดจัดวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดในกลุ่มวัสดุที่มีความพรุน และเป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดเดียวที่โครงสร้างของรูพรุนหรือโพรงมีความยืดหยุ่น (Flexible) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่มากกระตุ้นได้ แต่เนื่องจาก MOFs นั้นจะมีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็กมากถึงระดับไมโครเมตร เมื่อนำไปใช้ในระบบดูดซับอาจทำให้เกิดความตันลด อีกทั้งลักษณะที่เป็นผลึกยังทำให้ยากต่อการฟื้นฟูและนำกลับมาใช้ใหม่อีกด้วย (อภิพงษ์ พุดคำ, 2556)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์อยู่ในลักษณะที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้เหมาะกับการนำไปใช้งานในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในระดับอุตสาหกรรม โดยใช้ร่วมกับถังปฏิกรณ์แบบแพคเบด (Packed-Bed Reactor) ทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 2 ชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs โดยดัดแปลงมาจากวิธีการของ Putkham และ Thomas (2012) เพื่อให้ได้วิธีการสังเคราะห์อย่างง่าย จากนั้นนำมาขึ้นรูปร่วมกับกระบวนการโซลเจล โดยมี TEOS เป็นสารตั้งต้น เนื่องจาก TEOS สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้อย่างรวดเร็ว ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางเคมีและความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

1.2 จุดมุ่งหมายของการวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยวิธีการอย่างง่าย
- 1.2.2 ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์
- 1.2.3 ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 2 ชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs โดยดัดแปลงวิธีจาก Putkham และ Thomas (2012)
- 1.3.2 ขึ้นรูปวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิด ผ่านกระบวนการโซลเจลของซิลิกาเป็นตัวห่อหุ้ม (วัสดุรองรับ) โดยใช้ Tetraethylorthosilicate (TEOS) เป็นสารตั้งต้น



- 1.3.3 วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ คือ โครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวด้วยกล้องอิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)
- 1.3.4 ศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิว (Multipoint Surface Area Analyzers Model; BET)
- 1.3.5 ศึกษาธาตุเชิงปริมาณด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX)
- 1.3.6 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transferred Spectrometer; FT-IR
- 1.3.7 ศึกษาองค์ประกอบของสารด้วยเครื่อง X-ray Diffraction; XRD
- 1.3.8 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis; TGA)

ตัวแปรของการวิจัย ประกอบด้วย

1. ตัวแปรอิสระ
 - วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์
2. ตัวแปรตาม
 - 2.1 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์
 - 2.2 ลักษณะทางเคมีของของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์
 - 2.3 ประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

1.4 ความสำคัญของการวิจัย

ได้วัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ 2 ชนิด คือ Cu-gel และ Mg-gel ที่มีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการดูดซับก๊าซพิษชนิดอื่นๆ ซึ่งมีผลดีต่อการช่วยลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม



บทที่ 2

ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

2.1 ปัญหาสภาวะโลกร้อนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ภาวะโลกร้อน หมายถึง การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเฉลี่ยของอากาศเหนือผิวโลกและมหาสมุทร ภาวะโลกร้อนนั้นมีผลต่อการละลายของน้ำแข็งบริเวณขั้วโลกซึ่งส่งผลต่อปริมาณน้ำจืด การสูงขึ้นของระดับน้ำทะเล การเปลี่ยนแปลงรูปแบบและปริมาณน้ำฝน การเกิดสภาพอากาศที่เลวร้าย เช่น ภัยแล้ง น้ำท่วม ที่ประชุมสหประชาชาติ UNFCCC (The United Nations Framework Convention on Climate Change) ให้ความหมายเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอากาศโลกว่า เป็นการเน้นการเปลี่ยนแปลงอากาศโลกที่เกิดจากฝีมือทั้งทางตรงและทางอ้อมของมนุษย์ จากรายงานฉบับที่ 4 ของคณะกรรมการระหว่างรัฐบาลว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (IPCC) ได้สรุปว่าอุณหภูมิโลกสูงขึ้น 0.74 องศาเซลเซียส ในช่วงปี 1906-2005 มีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซเรือนกระจก ก๊าซเรือนกระจกมีหลายชนิด แต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับรังสีอินฟราเรดได้ไม่เท่ากันและอาจมีช่วงชีวิตในสิ่งแวดล้อม ล้อมไม่เท่ากันทำให้ศักยภาพในการเกิดภาวะเรือนกระจกแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามจากการประชุมพิธีสารโตเกียว (Kyoto Protocol) ได้ให้ความสำคัญกับก๊าซเรือนกระจก 6 ชนิด คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) มีเทน (CH₄) ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (HFCs) คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (SF₆) (IPCC.CH, 2007) จากการศึกษาสัดส่วนแหล่งกำเนิดของก๊าซเรือนกระจก พบว่า โรงไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดก๊าซเรือนกระจกโดยรวมสูงที่สุดคือ 21.3% โดยเป็นแหล่งกำเนิดที่ปล่อยก๊าซเรือนกระจก คาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดรองลงมา คือ การเติบโตทางอุตสาหกรรมที่มีการใช้พลังงานฟอสซิล (Fossilfuel) และก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จำนวนมาก (Kennedy et al., 2010) จากข้อมูลที่ได้จากการขุดเจาะแกนน้ำแข็งหลักฐานทางธรณีวิทยาในทางอ้อมเชื่อว่า ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในระดับปัจจุบันเคยเกิดขึ้นเมื่อ 20 ล้านปีมาแล้ว (T J Kiehl et al., 1997) จากการประเมินพบว่าในช่วง 20 ปีที่ผ่านมาเกิดการเผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นต่อเนื่อง (Coninck, 2011) ดังนั้นการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาคการผลิตจึงเป็นวิธีหลักในการลดปัญหาภาวะโลกร้อน

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide) เป็นก๊าซในบรรยากาศ ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน 1 อะตอม และออกซิเจน 2 อะตอม ต่อหนึ่งโมเลกุล คาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในสารประกอบเคมีที่เป็นที่รู้จักมากที่สุด มีสูตรเคมี คือ CO₂ เมื่ออยู่ในสถานะของแข็งจะเรียกว่าน้ำแข็งแห้ง โดยเป็นก๊าซที่มีปริมาณมากเป็นอันดับ 4 ในอากาศ รองจากไนโตรเจน และอาร์กอน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้หลายลักษณะ เช่น เกิดจากภูเขาไฟระเบิด การหายใจของสิ่งมีชีวิตหรือแหล่งที่มาหลักคือการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์ เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงในอุตสาหกรรม และการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลที่ใช้ในกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้า (Baxter et al., 1986)

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซที่ไม่มีสี โดยหากหายใจเอาก๊าซนี้เข้าไปในปริมาณมากๆ จะเกิดการระคายเคืองที่จมูกและคอ เนื่องจากอาจเกิดการละลายของก๊าซชนิดนี้ในเมือกของอวัยวะก่อให้เกิดกรดคาร์บอนิกอย่างอ่อน คาร์บอนไดออกไซด์มีความหนาแน่น 1.98 kg/m³ ซึ่งเป็นประมาณ 1.5 เท่า



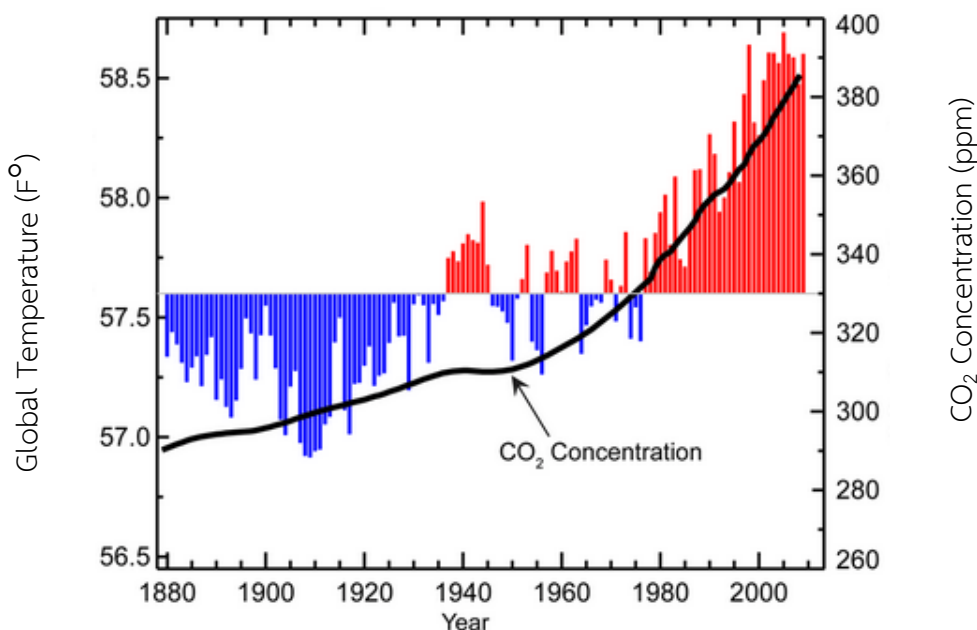
ของอากาศโมเลกุลประกอบด้วยพันธะคู่ 2 พันธะ ($O=C=O$) หรือ CO_2 น้ำหนักโมเลกุล 44.01 ไม่ติดไฟ และไม่ทำปฏิกิริยา คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของแข็ง เรียกอีกชื่อหนึ่งว่าคาร์บอนไดออกไซด์แข็ง หรือ Solid Carbon Dioxide เตรียมได้จากการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาผ่านกระบวนการอัด และทำให้เย็นลงภายใต้ความดันสูงกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เหลว แล้วลดความดันลงอย่างรวดเร็ว โดยการพ่นคาร์บอนไดออกไซด์เหลวสู่ความดันบรรยากาศ ผลที่ได้คือ เกล็ดน้ำแข็งคล้ายเกล็ดหิมะแล้ว จึงนำมาอัดเป็นรูปคาร์บอนไดออกไซด์จะกลายเป็นของแข็งที่มีสีขาวอุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส โดยไม่ผ่านการเป็นของเหลวก่อน หากต้องการทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นของเหลวต้องใช้ความดันไม่น้อยกว่า 5.1 บรรยากาศ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในก๊าซเรือนกระจก ที่มีการดูดซับคลื่นอินฟราเรดซึ่งเป็นคลื่นความร้อนจากแสงอาทิตย์เก็บสะสมความร้อนไว้ในชั้นบรรยากาศ และเป็นเสมือนกำแพงกั้นรังสีความร้อนที่สะท้อนจากพื้นโลกมิให้แผ่ออกไปนอกชั้นบรรยากาศของโลก ซึ่งมีส่วนทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น น้ำแข็งขั้วโลกละลาย ระดับน้ำทะเลสูงขึ้นท่วมตามพื้นที่ชายฝั่ง สภาพภูมิอากาศแปรปรวน นอกจากนี้อุณหภูมิของโลกที่สูงขึ้นยังทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำทะเลในมหาสมุทรระเหยแยกตัวออกมาประกอบกับก๊าซมีเทนที่ถูกดูดซับอยู่ในดินระเหยออกมามากขึ้น ทำให้ปริมาณความเข้มข้นของก๊าซเรือนกระจกในชั้นบรรยากาศสูงขึ้น ทำให้ปัญหาโลกร้อน ยิ่งทวีความรุนแรงขึ้น (Baxter et al., 1986)

ตาราง 2.1 สมบัติพื้นฐานของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ชื่อตาม IUPAC	Carbon dioxide
ชื่ออื่น	Carbonic acid gas; Carbonic anhydride
ลักษณะทางกายภาพ	Colorless gas
ความหนาแน่น	1,562 g/L (solid at 1 atm and $-78^{\circ}C$) 770 g/L (liquid at 55 atm and $20^{\circ}C$) 1.977 g/L (gas at 1 atm and $0^{\circ}C$) 849.6g/L (supercritical fluid at 150 atm and $30^{\circ}C$)
จุดหลอมเหลว	-78.5 ($194.7K$) $-109.3^{\circ}F$
จุดเดือด	$-56.6^{\circ}C$ ($216.6 K$) $-69.9^{\circ}F$ (at 5.185 bar)
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	1.45 g/L at $25^{\circ}C$, 100 kPa
ขนาดโมเลกุล	3.3 \AA

ที่มา แสง เกิดประทุม (2557)





ภาพประกอบ 2.1 ความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นในแต่ละปี ที่มา National Center for Environmental (2015)

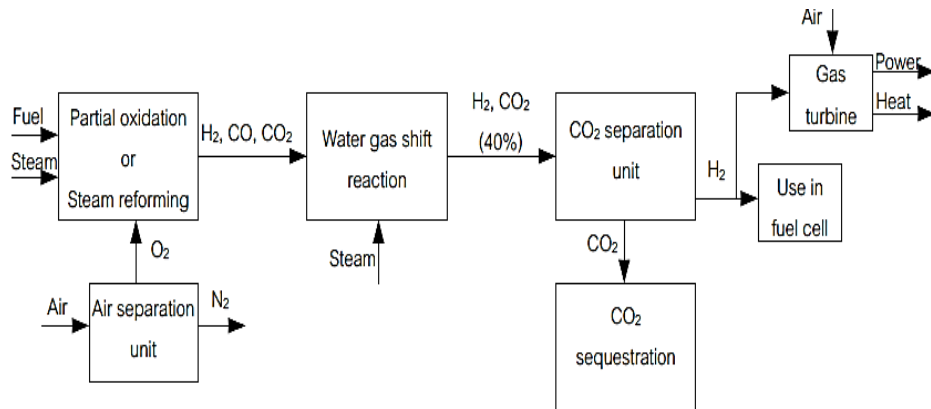
2.2 การดักจับ กักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตามแนวคิด IPCC

การดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ หมายถึง การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากกระบวนการเผาไหม้ทั้งก่อนการเผาไหม้ (Pre-Combustion) หลังการเผาไหม้ (Post-Combustion) และระหว่างการเผาไหม้ (Oxy-Combustion) โดยการใช้สารเคมีดูดซับ เมมเบรน การลดอุณหภูมิ หรือการใช้สารที่มีพื้นที่ผิวสูงในการดูดซับการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Storage) แบ่งได้เป็น 3 แบบ ได้แก่ การกักเก็บทางอ้อม (Indirect Storage) ซึ่งก็คือการให้ต้นไม้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ในการสังเคราะห์แสงและการกักเก็บทางตรง (Direct Storage) คือการกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปของก๊าซในดินหรือในรูปของเหลวในมหาสมุทรโดยส่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปลึกประมาณ 1 กิโลเมตรแล้วละลายน้ำหรือส่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปลึกกว่า 3 กิโลเมตร เพื่อให้กลายเป็นของเหลวที่มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำ และสุดท้ายคือ กักเก็บรูปของแข็งโดยทำให้เป็นสารประกอบประเภทคาร์บอเนต

IPCC ได้เสนอแนวทางในการดักจับและกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Capture and Storage; CCS) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่มีแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาจากก๊าซผสมอื่นๆ ที่ปล่อยออกมาจากแหล่งปล่อยต่างๆ แล้วขนส่งไปสู่แหล่งกักเก็บ และกักเก็บไม่ให้ปล่อยสู่บรรยากาศได้อย่างยาวนาน วิธีการดักจับและกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความแตกต่างกันออกไปทั้งระดับความเข้มข้น แรงดัน อุณหภูมิ และ สารเจือปนต่างๆ ประสิทธิภาพในการดักจับขึ้นกับปัจจัยเหล่านี้เป็นหลัก การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ตามข้อเสนอแนะของ IPCC สามารถแบ่งออกเป็น 3 วิธี ดังนี้

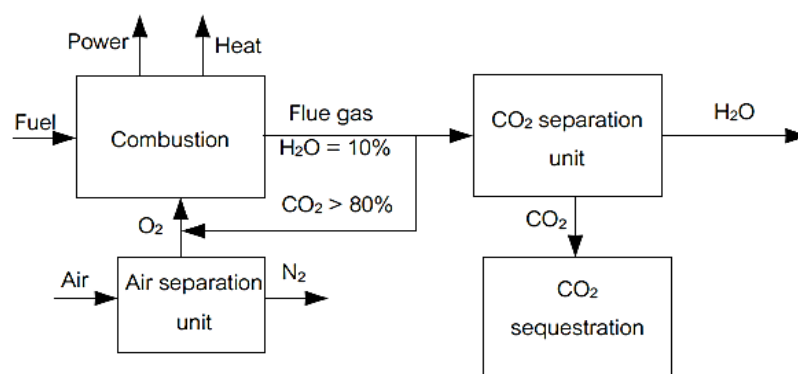


(1) การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล เป็นเทคโนโลยีที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนแล้วจึงดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และแยกก๊าซไฮโดรเจนไปเผาไหม้เพื่อให้พลังงานก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จะมีความเข้มข้นค่อนข้างสูงจึงง่ายต่อการดักจับ



ภาพประกอบ 2.2 เทคโนโลยีการกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนการเผาไหม้ที่มา ธงไทย วิฑูรย์ (2554)

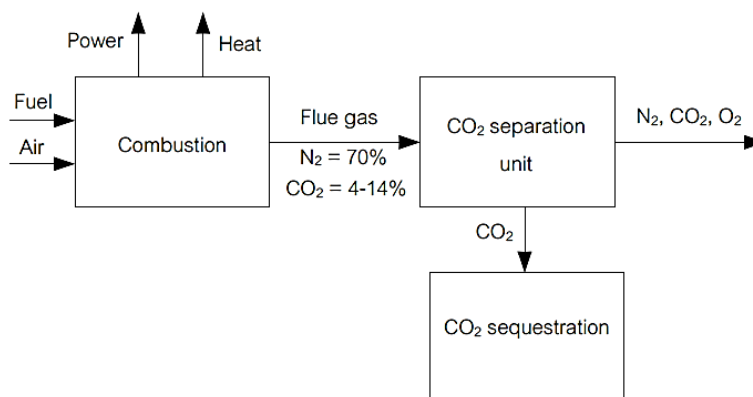
(2) การใช้ออกซิเจนแทนอากาศในการเผาไหม้ โดยมีการแยกก๊าซออกซิเจนออกจากอากาศก่อนที่จะใช้ในการเผาไหม้ ผลที่ได้หลังการเผาไหม้ คือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงกับไอน้ำ ซึ่งไอน้ำสามารถแยกออกมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยความเย็น ทำให้ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง



ภาพประกอบ 2.3 เทคโนโลยีการกักเก็บหลังจากการเผาไหม้โดยใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ที่มา ธงไทย วิฑูรย์ (2554)



(3) การดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล เป็นเทคโนโลยีที่ใช้กันมาเป็นเวลานานแล้ว มักใช้กับแหล่งปล่อยที่มีความเข้มข้นหรือแรงดันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำ โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาจะถูกดักจับด้วยสารละลายจำพวกเอมีน เช่น Monoethanolamine เป็นต้น



ภาพประกอบ 2.4 เทคโนโลยีการกักเก็บหลังจากการเผาไหม้
ที่มา ธงไทย วิทยุ (2554)

2.3 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสารหรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (Interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สถานะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่าสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่าสารดูดซับ (Adsorbent) กลไกของกระบวนการดูดซับคือการดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการกักเก็บพวกสารละลายหรือสารแขวนลอยขนาดเล็กซึ่งละลายอยู่ในน้ำให้อยู่บนผิวของสารอีกชนิดหนึ่ง โดยที่สารละลายหรือสารแขวนลอย ขนาดเล็กนี้เรียกว่า Adsorbate ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับเรียกว่า Adsorbent การดูดซับนี้จะเป็นการดูดซับแบบระหว่างสถานะ (Phase) ต่างๆ ทั้งสามสถานะ คือ ของเหลว (Liquid), ก๊าซ (Gas) และของแข็ง (Solid) ซึ่งมีได้ทั้งแบบ ของเหลว-ของเหลว ก๊าซ-ของเหลว ก๊าซ-ของแข็ง และ ของเหลว-ของแข็ง อัตราการเคลื่อนย้ายโมเลกุลมีความสำคัญมาก อัตราการดูดซับที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจะทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็ว ขั้นตอนในการดูดซับแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนย่อยดังนี้ (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ และคณะ, 2547)

(1) การขนส่งอนุภาค (Bulk Transport) เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นเร็วที่สุด โมเลกุลของตัวถูกดูดซับในของเหลวจะถูกส่งไปที่ผิวหน้าของชั้นของเหลวบางๆ หรือผิวสัมผัสน้ำที่ห่อหุ้มตัวดูดซับ



(2) การขนส่งชั้นฟิล์ม (Film Transport) เป็นขั้นตอนที่โมเลกุลที่ผิวหน้าของชั้นของเหลว บางๆ แทรกตัวเข้าสู่ผิวหน้าของสารดูดซับ การขนส่งชั้นฟิล์มเป็นกระบวนการที่ตัวถูกดูดซับแพร่ ผ่านฟิล์มน้ำไปยังผิวของตัวดูดซับ จัดเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราการดูดซับขั้นต้นหนึ่ง

(3) การขนส่งภายในอนุภาค (Interparticle Transport) เป็นการแพร่ของโมเลกุลตัวถูก ละลายเข้าสู่โพรงหรือรูพรุนของสารดูดซับ เรียกว่าการแพร่เข้าสู่โพรง (Pore Diffusion) และทำให้เกิด การดูดซับขึ้นภายใน ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการดูดซับเช่นเดียวกัน

โมเลกุลของสารส่วนใหญ่จะเกาะจับอยู่กับผิวภายในโพรงของตัวดูดซับและมีเพียงส่วนน้อย เท่านั้นที่เกาะอยู่ที่ผิวภายนอก การถ่ายเทโมเลกุลจากน้ำไปหาตัวดูดซับเกิดขึ้นได้จนถึงสมดุลจึงหยุด ณ จุดสมดุล ความเข้มข้นของโมเลกุลในน้ำจะเหลือน้อยเพราะโมเลกุลส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปเกาะจับอยู่ กับตัวดูดซับโดยในการเกาะติดจะมีแรงยึดเหนี่ยวโมเลกุล (Driving Force) อยู่ 2 แบบ คือ การดูดซับ ทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณา จากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ หากแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรง แวนเดอร์ วาลส์ (Vander Walls Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) แต่หากแรงยึด เหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับ ทางเคมี (Chemical Adsorption) (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ และคณะ, 2547)

2.3.1 การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals Forces) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิด คือ แรงกระจาย (London dispersion Force) และแรงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic Force) การดึงดูดด้วยแรงที่อ่อนทำให้การดูดซับประเภทนี้ มีพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ต่ำกว่า 20 กิโลจูลต่อโมล และสามารถเกิดการผันกลับ ของกระบวนการได้ง่ายซึ่งเป็นข้อดี เพราะสามารถฟื้นฟูสภาพของตัวดูดซับได้ง่ายด้วย สารที่ถูกดูดซับ สามารถเกาะอยู่รอบๆ ผิวของสารดูดซับได้หลายชั้น (Multilayer) หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารถูก ดูดซับจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในชั้นก่อนหน้านั้น โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับ ความเข้มข้นของสารถูกดูดซับและเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย การฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) เพื่อให้ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับได้ดีดังเดิมนั้น มักดำเนินการโดยใช้ความร้อนสูง ในขั้นตอนนี้สามารถทำให้เกิดการสูญเสียตัวดูดซับไปประมาณ ร้อยละ 5 ของปริมาณตัวดูดซับ (จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ และคณะ, 2547) และหากแรงระหว่างตัวถู กละลายกับตัวดูดซับมีค่ามากกว่าตัวทำละลายกับตัวดูดซับ จะเกิดการดูดซับตัวถูกละลายให้เกาะที่ผิว ของตัวดูดซับได้ดี (F.Zeinli et al., 2010)

2.3.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับประเภทนี้เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีหรือมีการใช้ อิเล็กตรอนร่วมกันของตัวถูกดูดซับและสารดูดซับ ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูด ซับเดิม คือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอม ไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น โดยมีพันธะเคมีซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีพลังงานกระตุ้นเข้ามาเกี่ยวข้อง ทำให้ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงประมาณ 50-400 กิโลจูลต่อโมล หมายความว่า การกำจัดตัวถูกดูด ซับออกจากผิวตัวดูดซับจะทำได้ยาก คือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (Irreversible) และการดูด



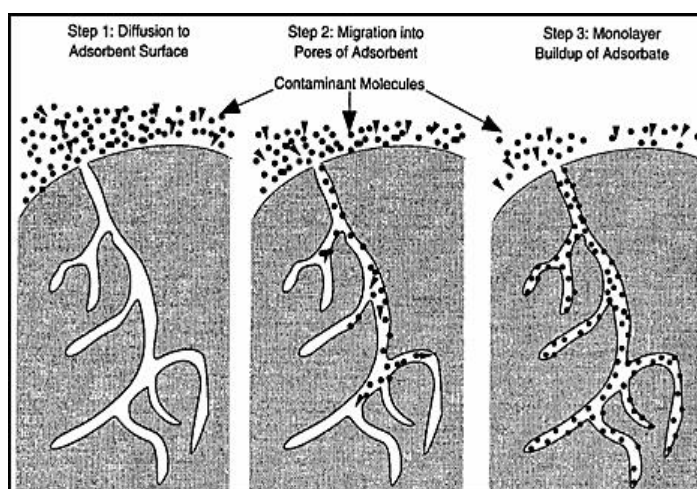
ชั้นประเภทนี้จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) เท่านั้น กระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในตัวดูดซับนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ลักษณะ คือ

- 1) การดูดซับระหว่างช่องขนาดใหญ่ (Macro-Transport Adsorption)
- 2) การดูดซับระหว่างช่องขนาดเล็ก (Micro-Transport Adsorption)
- 3) การดูดซับที่ผิวภายในของตัวดูดซับ (Sorptions)

เมื่อการดูดซับดำเนินไปชั่วขณะ และพบว่าสารที่ถูกดูดซับติดไว้ที่ผิวของตัวดูดซับได้ แสดงว่าขณะนั้นกลไกของกระบวนการดูดซับเข้าสู่สมดุล เนื่องจากตัวดูดซับมีความอิ่มตัวในการดูดซับ และการทำงานของกระบวนการดูดซับจะเข้าสู่สภาวะคงที่ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องนำตัวดูดซับไปฟื้นฟูสภาพอีกครั้ง เพื่อให้มีความสามารถในการดูดซับสารได้อีก โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับเกิดขึ้นได้ใน 3 ขั้นตอน (จักรกฤษณ์ มหัจฉริยวงศ์, 2552) ดังนี้

- 1) การแพร่ของโมเลกุลของก๊าซที่ต้องการดูดซับไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวดูดซับ
- 2) เป็นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของก๊าซที่ต้องการดูดซับเข้าสู่รูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งการดูดซับส่วนใหญ่เกิดขึ้นในรูพรุน
- 3) โมเลกุลของก๊าซที่ต้องการดูดซับจะถูกยึดติดที่ผิวภายในรูพรุนของตัวดูดซับ โดยเรียงตัวกันเป็นชั้นๆ

การแพร่ในขั้นตอนที่ 1 เกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของก๊าซที่ต้องการดูดซับในอากาศกับความเข้มข้นที่ผิวของสารที่ต้องการดูดซับ ทำให้โมเลกุลของก๊าซที่ต้องการดูดซับไหลจากอากาศซึ่งมีความเข้มข้นมากกว่าไปยังผิวของตัวดูดซับที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า ดังนั้นเมื่อก๊าซที่ต้องการดูดซับไหลถึงผิวของตัวดูดซับที่ต้องการดูดซับดังกล่าวจะเคลื่อนที่เข้าสู่รูพรุนต่อไป การเคลื่อนที่นี้ขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนในช่วงแรก โดยถ้ารูพรุนมีขนาดใหญ่การเคลื่อนที่โดยการแพร่จะเป็นแบบกลุ่มก้อน (Bulk Diffusion) และการชนที่เกิดขึ้นเป็นการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซ ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กกลไกการเคลื่อนที่ที่จะเปลี่ยนเป็นการแพร่แบบพื้นผิว (Surface Diffusion) โดยการชนที่เกิดขึ้นเป็นการชนระหว่างโมเลกุลของก๊าซที่ต้องการดูดซับกับพื้นผิวในรูพรุนของตัวดูดซับ



ภาพประกอบ 2.5 กลไกการดูดซับ

ที่มา จักรกฤษณ์ มหัจฉริยวงศ์ (2552)



2.3.3 ข้อแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพไม่ได้รวมถึงการถ่ายเทหรือการใช้ไอเล็กตรอนร่วมกัน และมักจะเกิดพันธะหรือการสัมผัสเฉพาะตัว (individuality of Interacting Species) จากคุณสมบัตินี้ทำให้การผันกลับ (Rever-Sible Interaction) และในการจัดหรือทำให้ตัวถูกดูดซับหลุดออกจากพื้นผิวตัวดูดซับที่เรียกว่าการคายสาร (Desorption) นั้นสามารถที่จะย้อนกลับในสภาวะอุณหภูมิเดียวกันได้ โดยถึงแม้ว่ากระบวนการนั้นจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากอิทธิพลของการแพร่ก็ตาม แต่การดูดซับทางเคมี รวมถึงการเกิดพันธะทางเคมีไม่สามารถผันกลับได้

กระบวนการดูดซับทางกายภาพ สามารถเกิดขึ้นได้ทั่วๆ บนพื้นผิวของตัวดูดซับนั้น โดยไม่มีบริเวณจำเพาะในการเกิดกระบวนการดูดซับ (Site Specific) และภายใต้สภาวะความดัน สภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสม จะเกิดการดูดซับหลายชั้นได้ ในทางตรงข้ามสำหรับการดูดซับทางเคมี จะมีความจำเพาะ เนื่องจากจะเกิดเฉพาะส่วนโมเลกุลที่ถูกดูดซับอย่างพอเหมาะ ในพื้นที่ที่เหมาะสมเท่านั้น และจะเกิดจากดูดซับชั้นเดียวเสมอ

ตาราง 2.2 สมบัติของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ค่าความร้อนของการดูดซับประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่า	ค่าความร้อนของการดูดซับ 100-500 kJ/mol
เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ	เกิดได้ที่อุณหภูมิสูง
เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่	ไม่เกิดการผันกลับ
เกิดการดูดซับหลายชั้น	เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว
ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการ	มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง
แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อนๆ	แรงดึงดูดของสารดูดซับกับสารถูกดูดซับเป็นแรงดึงดูดอย่างแข็งแรง

ที่มา ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย (2554)

2.3.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

การดูดซับจะเกิดขึ้นได้มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของตัวดูดซับ และตัวถูกดูดซับ ดังนี้

2.3.4.1 ธรรมชาติของโมเลกุลที่เป็นตัวดูดซับ ธรรมชาติของตัวดูดซับเป็นปัจจัยหลัก ปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ ธรรมชาติของโมเลกุลที่เป็นตัวดูดซับ ได้แก่

(1) ขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ อัตราการดูดซับเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของตัวดูดซับ การลดขนาดตัวดูดซับให้มีขนาดเล็กทำให้อัตราเร็วในการดูดซับเร็วกว่าสารที่มีขนาดใหญ่ แต่ทั้งนี้ ปัญหา ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้วัสดุดูดซับที่มีขนาดเล็กจนถึงระดับไมโครเมตร คือ การเกิดความดันในระบบ ถึงปฏิกรณ์ลดลง (Pressure Drop) ทำให้ต้องใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นในการเพิ่มความดันให้กับระบบงาน



วิจัยนี้จึงได้พัฒนาให้วัสดุดูดซับมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นโดยร่วมกับกระบวนการโซลเจลในการสังเคราะห์วัสดุผสมแอโรเจล - โครงข่ายโลหะอินทรีย์

(2) พื้นที่ผิวและโครงสร้างของรูพรุนพื้นที่ผิวเป็นสมบัติอย่างหนึ่งที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับ ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวของตัวดูดซับมากขึ้น โครงสร้าง รูพรุนมีส่วนช่วยให้พื้นที่ผิวมีความสามารถในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากหากโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวดูดซับได้ การดูดซับก็จะเพิ่มขึ้น

(3) เคมีผิวหน้า (Surface Chemistry) หมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่อยู่บนผิวของโมเลกุลที่เป็นตัวดูดซับมีสมบัติที่มีผลต่อกระบวนการดูดซับ (อุษณีย์ ถินถาวร, 2554)

2.3.4.2 ธรรมชาติของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการดูดซับคือ ความสามารถในการละลายของตัวที่ถูกดูดซับ ความสามารถในการละลายที่สูงจะเป็นตัวบ่งชี้ถึงปฏิกิริยาของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ทำให้การแพร่ขยายการดูดซับลดลง เพราะก่อนที่จะเกิดกระบวนการดูดซับขึ้นต้องมีการทำลายพันธะของตัวถูกละลายและตัวทำละลายก่อน

(1) น้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุล มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้น

(2) ความมีขั้ว (Polarity) ของโมเลกุล นอกจากธรรมชาติของโมเลกุลของสารแล้วยังขึ้นอยู่กับความมีขั้วและไม่มีขั้วของทั้งตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับด้วย ซึ่งความสามารถในการดูดซับจะมีค่าสูงเมื่อตัวดูดซับมีความเป็นขั้วเหมือนกัน

(3) ผลต่างของค่า pH ถ้า pH ลดลง อัตราการดูดซับจะเร็วขึ้น ดูดซับได้ในปริมาณมากผลของอุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราเร็วของการดูดซับจะเพิ่มขึ้นแต่ความสามารถในการดูดซับติดผิวจะลดลง เนื่องจากการดูดซับเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (อุษณีย์ ถินถาวร, 2554)

2.3.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ คือ ความดันหรือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับ สารถูกดูดซับ อุณหภูมิ ชนิดของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ดังนั้นในการดูดซับจะต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย โดยทั่วไปแล้วมักจะควบคุมให้อุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุลของการดูดซับ โดยเส้นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวเรียกว่า “ไอโซเทอร์ม” (Isotherm) โดยไอโซเทอร์ม ของการดูดซับมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ในปี ค.ศ.1945 Brunauer ได้จำแนกชนิดของไอโซเทอร์มของการดูดซับออกเป็น 5 ชนิด โดยชื่อที่เรียกเป็นไปตาม IUPAC และมีการค้นพบไอโซเทอร์มชนิดที่ 6 รายละเอียดมีดังนี้

ชนิดที่ 1 (Type I) เรียกว่าไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียวตามสมการของแลงเมียร์ ไอโซเทอร์มแบบนี้มักพบในวัสดุที่มีความพรุนสูงแต่ผิวหน้ามีพื้นที่ผิวภายนอกต่ำ ตัวอย่างเช่น ซีโอไลต์ หรืออานกัมมันต์บางชนิด ซึ่งทำให้การดูดซับเกิดขึ้นได้เร็วในตอนต้น และอิ่มตัวอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการดูดซับคงที่

ชนิดที่ 2 (Type II) เรียกว่า Sigmoid หรือไอโซเทอร์มรูปตัวเอส (S-Shaped Isotherm) กลไกการแพร่ที่ให้ไอโซเทอร์มแบบนี้มักเกิดขึ้นกับวัสดุที่ไม่มีความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่มากระจัดมาโครพอร์ (Macropores) โดยการดูดซับมักเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ในช่วงแรกและต่อมาเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น

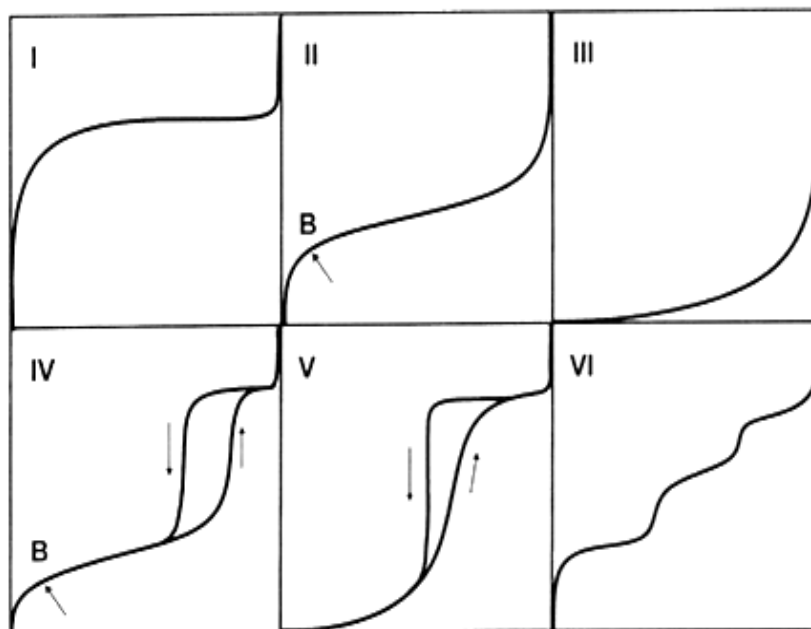


ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกเงา และไม่มีไหล่โค้ง ไอโซเทอร์มแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย มักเกิดกับการดูดซับที่อ่อน ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับของสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากที่มีผิวหน้าดูดซับจนหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับกันเองมีค่าสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ เช่น การดูดซับไอน้ำบนแกรไฟต์ เป็นต้น

ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบเมโซพอร์ (Mesopores) การดูดซับในช่วงแรกจะมีค่า P/P_0 ต่ำ ซึ่งจะเหมือนกับไอโซเทอร์มชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อค่า P/P_0 มาก ซึ่งเกิดจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบ Capillary ทำให้เกิดวงรอบฮิสเตอร์เรซิส (Hysteresis) ซึ่งเกิดจากเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายซับไม่ทับกัน เนื่องจากการคายซับเกิดขึ้นได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรง Capillary นอกจากนี้ ยังเกิดรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า เนื่องจากเกิดการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็ก

ชนิดที่ 5 (Type V) มีลักษณะเหมือนกับชนิดที่ 4 แตกต่างกันเพียงการควบแน่นในรูพรุน ในกรณีที่เกิดขึ้นเมื่อค่า P/P_0 สูงกว่าเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับมีค่าต่ำ ไอโซเทอร์ม ชนิดนี้พบได้ไม่บ่อยนัก

ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่าเป็นไอโซเทอร์มแบบขั้นบันได (Stepped Isotherm) ซึ่งพบได้ไม่บ่อยนัก เกิดจากการดูดซับทีละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและมีความเป็นระเบียบสูง ความชันของเส้น กราฟจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ



ภาพประกอบ 2.6 ไอโซเทอร์มชนิดต่างๆ ตามจำแนกตาม IUPAC
ที่มา F. Rouquerol et al (1999)



2.3.6 การหาพื้นที่ผิว

2.3.6.1 การหาพื้นที่ผิวด้วยวิธีบีอีที (BET)

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนสามารถทำได้โดยการศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller Method : BET) ที่อุณหภูมิของก๊าซเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของไนโตรเจนจะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดัน จนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลง ซึ่งเส้นกราฟจะราบ แสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนผิวแบบชั้นเดียว จะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer Pual Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับก๊าซไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ พบว่าก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว จนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นก๊าซไนโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิววัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังสมการที่ (1) (สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, 2555)

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

โดย W = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

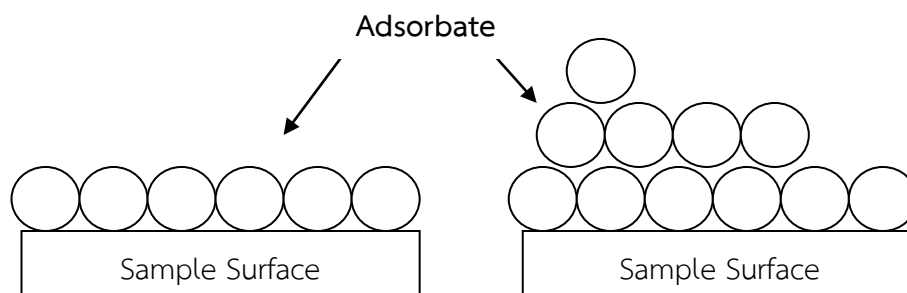
W_m = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสาร
ในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P = ความดันของก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง
(หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

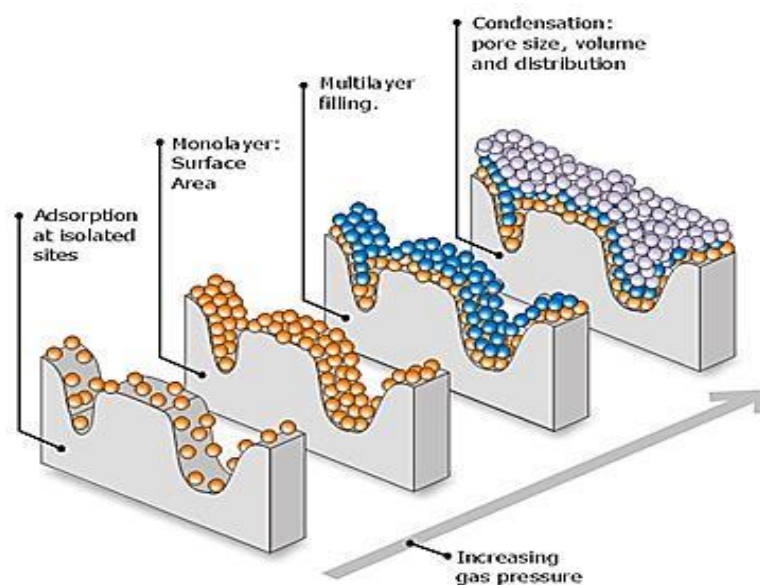
P_0 = ความดันอิ่มตัวของก๊าซไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ





ภาพประกอบ 2.7 การดูดซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ
ที่มา สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล (2555)



ภาพประกอบ 2.8 การดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ
ที่มา สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล (2555)

2.3.6.2 การหาพื้นที่ผิวด้วยวิธี Langmuir

ในปี ค.ศ.1916 เออร์วิง แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ได้เสนอไอโซเทอมแบบง่ายที่สุด โดยมีสมมติฐาน คือ การใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน และในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่า กันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน



สัดส่วนของพื้นผิวที่ถูกปกคลุมไว้ด้วยแก๊ส A หรือ θ_A นั้นมีค่าเท่ากับ V_{ads}/V_m เมื่อ V_{ads} คือ ปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ และ V_m คือ ปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับเมื่อแก๊สนั้นปกคลุมพื้นผิวเอาไว้ทั้งหมดด้วยชั้นโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (Monolayer) ดังนั้นเมื่อแทนค่า V_{ads}/V_m ลงในสมการที่ (1) จะได้รูปแบบใหม่ดังสมการที่ (3)

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad \text{จะได้ (1)}$$

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad \text{จัดรูปแบบสมการใหม่จะได้ (2)}$$

$$\frac{P_A}{V_{ads}} = \frac{P_A}{V_m} + \frac{1}{K_A V_m} \quad (3)$$

กล่าวคือถ้าเราเขียนกราฟโดยใช้ P_A เป็นแกน x และค่า (P_A/V_{ads}) เป็นแกน y จะได้กราฟที่มีความชันเท่ากับ $1/V_m$ และตัดแกน y ที่ตำแหน่ง $y = 1/(K_A V_m)$ จากค่าความชันของกราฟ ($1/V_m$) จะทำให้เราสามารถคำนวณค่าปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับเมื่อแก๊สนั้นปกคลุมพื้นผิวเอาไว้ทั้งหมดด้วยชั้นโมเลกุลเพียงชั้นเดียว ซึ่งนำไปสู่การคำนวณหาค่าจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ต้องใช้ในการปกคลุมพื้นผิวเอาไว้ทั้งหมดด้วยชั้นโมเลกุลเพียงชั้นเดียว และถ้าเราทราบพื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลนั้น (เช่นโมเลกุลของ N_2 ที่อุณหภูมิ $-196^\circ C$ อุณหภูมิจุดเดือดของไนโตรเจนเหลวที่ความดันบรรยากาศ) มีพื้นที่หน้าตัด 0.154 ตารางนาโนเมตรต่อโมเลกุล) โดยจะคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวของสารดูดซับได้จากผลคูณระหว่างพื้นที่หน้าตัดของ 1 โมเลกุลกับจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ต้องใช้ในการปกคลุมพื้นผิวเอาไว้ทั้งหมดด้วยชั้นโมเลกุลเพียงชั้นเดียว

2.3.7 การหาการกระจายตัวของขนาดรูพรุน

รูพรุน (Porosity) หมายถึง สัดส่วนของปริมาตรของรูต่อปริมาตรของวัสดุ เนื่องจากปริมาตรของแข็ง ประกอบด้วยรูพรุนหลายประเภท เช่น อนุภาคมีรูภายในที่สามารถเปิดสู่ผิวภายนอกได้ เรียกว่า รูพรุนแบบเปิด (Open Pores) หรือหากไม่สามารถเปิดออกสู่ภายนอกได้ เรียกว่า รูพรุนแบบปิด (Close Pores) การวัดขนาดรูพรุนของวัสดุทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.3.7.1 Mercury Porosimetry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์รูพรุนแบบเปิดได้อย่างแม่นยำมาก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์รูพรุนแบบปิดได้ และสามารถวัดการกระจายของรูพรุนได้ในช่วง 0.003-360 ไมโครเมตร

2.3.7.2 Gas Adsorption เทคนิคนี้ไม่เหมาะกับรูพรุนขนาดใหญ่ แต่เหมาะสมสำหรับรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร สามารถวัดการกระจายของรูพรุนได้ในช่วง 0.00035-0.5 ไมโครเมตร

2.3.7.3 Image Analysis เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะรูพรุนแบบเปิด รูพรุนปิดหลังจากการขัดเท่านั้น



2.3.7.4 Helium Pycnometry โดยเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ความพรุนตัวทั้งหมด คือ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งรูพรุนแบบเปิดและรูพรุนแบบปิด แต่ไม่สามารถทราบขนาดที่แน่นอนของรูพรุน

2.3.7.5 Water Adsorption เทคนิคนี้ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูพรุนได้ เช่น ขนาดเล็ก และการกระจายตัวได้

2.4 รูปแบบการดูดซับ

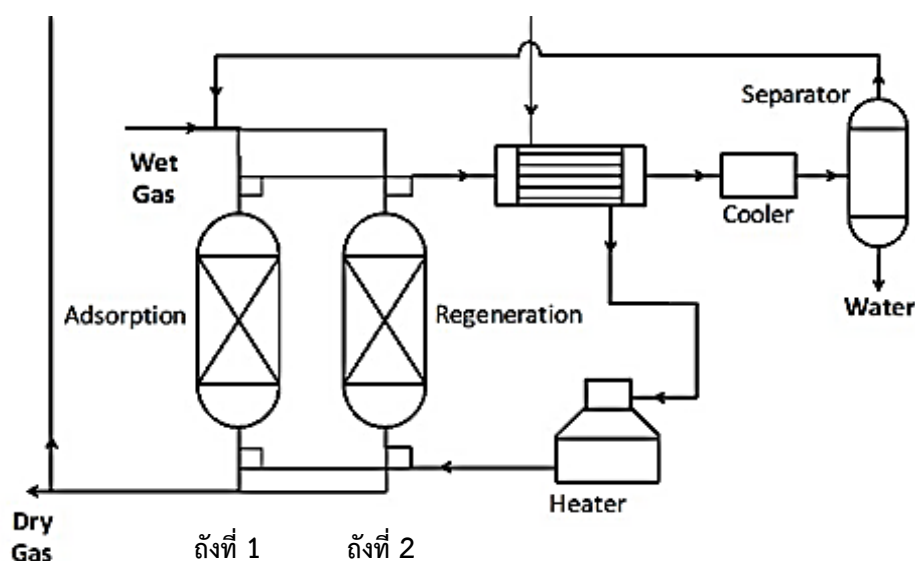
2.4.1 การดูดซับแบบสลับอุณหภูมิ (Temperature Swing Adsorption)

การดูดซับแบบสลับอุณหภูมิ (Temperature Swing Adsorption) เป็นกระบวนการที่อาศัยหลักการทาง Thermodynamics ในการดูดซับและคายซับ กล่าวคือ การดูดซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ขณะที่การคายซับจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยเราจะใช้ถังปฏิกรณ์อย่างน้อย 2 ใบ ซึ่งมีตัวดูดซับบรรจุไว้ทั้งคู่ ดังภาพประกอบ 2.9 โดยถังปฏิกรณ์ใบแรกจะถูกควบคุมไว้ที่อุณหภูมิต่ำ และผ่านก๊าซที่ต้องการดูดซับเข้าไป เมื่อการดูดซับเต็ม Capacity ของถังแล้ว ระบบวาล์วจะเปลี่ยนให้ก๊าซไหลผ่านถังปฏิกรณ์ใบที่ 2 แทน ซึ่งทำให้สามารถทำการดูดซับได้อย่างต่อเนื่อง และในขณะถังปฏิกรณ์ใบที่สอง ทำการดูดซับสารอยู่นั้น ถังปฏิกรณ์ใบแรกจะถูกให้ความร้อนเพื่อทำการคายซับสารที่ถูกดูดซับไว้และเมื่อถังปฏิกรณ์ใบที่สองดูดซับเต็ม Capacity ถังปฏิกรณ์ใบแรกก็พร้อมที่จะใช้ดูดซับต่อ โดยการลดอุณหภูมิลง ทำเช่นนี้สลับกันไป ทำให้อุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ทั้งสองสูง-ต่ำสลับกันไป ดังนั้นจึงเรียกกระบวนการนี้ว่า Temperature Swing Adsorption

2.4.2 การดูดซับแบบสลับความดัน (Pressure Swing Adsorption)

การดูดซับแบบสลับความดัน (Pressure Swing Adsorption) เป็นกระบวนการในลักษณะเดียว กันกับ TSA โดยอาศัยหลักการที่สารจะดูดซับได้ดีที่ความดันสูง แต่จะคายซับที่ความดันต่ำ ซึ่งความดันสูงอาจหมายถึงความดันบรรยากาศเทียบกับสุญญากาศ (ความดันต่ำ) หรืออาจหมายถึงความดันที่ 20 atm เทียบกับความดันบรรยากาศ (ความดันสูง) ก็ได้ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ต้องการดูดซับ โดยกระบวนการ Pressure Swing Adsorption (PSA) นี้เหมาะสมที่จะใช้กับการดูดซับสารที่มีความดันได้สูงหรือมีสถานะก๊าซที่อุณหภูมิห้อง และเนื่องจากการดูดซับของก๊าซที่มีความดันไอสูง มักมี Absorption Strength ที่ไม่ดี การคายซับจึงทำได้ง่ายกว่าการดูดซับ กล่าวคือ จะใช้เวลาในการดูดซับนานกว่าการคายซับ PSA จึงมักประกอบด้วยถังปฏิกรณ์มากกว่า 2 ใบต่อกันเป็น Series โดยอาจมีถังปฏิกรณ์ที่กำลังดูดซับมากกว่าถังปฏิกรณ์ที่กำลังคายซับ (ศุภกิจ เตียวเจริญ, 2553)





ภาพประกอบ 2.9 รูปแบบถังปฏิกรณ์สำหรับดูดซับ

ที่มาจาก Wang et al (2014)

2.5 วัสดุดูดซับ

หมายถึง สารที่มีอำนาจดูดซับสารอื่นไว้บนผิวได้ ในกระบวนการดูดซับนั้นวัสดุดูดซับเป็นสิ่งสำคัญที่จะทำให้การดูดซับมีประสิทธิภาพมากขึ้น ดังนั้นควรเลือกตัวดูดซับให้มีความเหมาะสมกับตัวถูกดูดซับ วัสดุดูดซับมีหลายชนิด คุณสมบัติเด่นมีความแตกต่างกันไป อาจแบ่งได้หลายประเภท เช่น

1) สารอนินทรีย์ มีหลายชนิด เช่นดินเหนียวชนิดต่างๆ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิลิกาแกมมันต์ อะลูมินาแกมมันต์ ถ่านกระดุก สินแร่จำพวกอะลูมิโนซิลิเกต เช่น Kaolinite ตัวดูดซับสารอนินทรีย์จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 50-200 ตารางเมตรต่อกรัม และดูดซับโมเลกุลสารเพียงไม่กี่ชนิดทำให้การใช้ประโยชน์จากสารดูดซับสารอนินทรีย์มีขีดจำกัด

2) ถ่านแกมมันต์ มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 500-1,400 ตารางเมตรต่อกรัม เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพ และมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านต่างๆ เช่น ฟอกสี ใช้ในการกำจัดกลิ่นและรส เป็นต้น

3) วัสดุชีวภาพ เป็นวัสดุที่เหลือใช้ทางการเกษตร เช่น ชี้อัลไย โคโคซาน กากกาแฟ

2.5.1 วัสดุที่มีความพรุน

สหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC) ได้ให้คำจำกัดความ วัสดุที่มีรูพรุน (หรือมีรูพรุนที่เป็นของแข็ง) ว่าเป็นของแข็งที่มีรูเป็นโพรง, ช่อง ซึ่งมีความลึกมากกว่าความกว้าง วัสดุที่มีรูพรุนสามารถสังเคราะห์ได้หลายกระบวนการ เช่น ในกระบวนการคาร์บอนไอเซชันเพื่อผลิตถ่านคาร์บอนที่มีรูพรุนโดยการกระตุ้นทางเคมีหรือทางกายภาพ การก่อตัวของโครงสร้างผลึกในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยการขึ้นรูป/ตัวทำละลาย สามารถทำให้เกิดโครงสร้างรูพรุนที่มีความเสถียร ซึ่งเทคนิคนี้มักใช้ในการสังเคราะห์ ซีโอไลต์บางประเภท



รูพรุนสามารถแบ่งได้หลายประเภท เช่น โดยรูพรุนแบบเปิดอาจจะเปิดเฉพาะปลายด้านใด ด้านหนึ่งขณะที่บางรูพรุนอาจจะเปิดปลายทั้งสองด้าน อย่างไรก็ตามรูพรุนสามารถแบ่งประเภทได้ตามลักษณะรูปร่าง เช่น ลักษณะเป็นกระบอกสำหรับออลูมินากัมมันต์ ลักษณะเป็นปรีซิมในซีโอไลต์ บางประเภทเป็นช่องว่างหรือเป็นโพรงในซีโอไลต์บางชนิดและวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ลักษณะที่แตกต่างของรูพรุนนี้อาจจะทำให้เกิดเป็นช่องหรือโพรงในโครงสร้าง สามารถแบ่งประเภทของวัสดุที่มีรูพรุนตามข้อเสนอของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) โดยแบ่งตามขนาดของรูพรุน ได้ดังนี้

(1) ไมโครพอร์ (Micropores) เป็นวัสดุที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ($< 20 \text{ \AA}$) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า วัสดุที่มีความพรุนระดับนาโนเมตร (Nanopores) ใช้ในการดูดซับก๊าซและไอระเหย โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์นี้ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุดังกล่าวมีขนาดพื้นที่จำเพาะสูงมาก และเนื่องจากความกว้างของรูพรุนแบบไมโครพอร์มีขนาดที่โตกว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากนักผลที่ตามมาคือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆ เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูพรุนแล้ว โมเลกุลเหล่านั้นจะตกอยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงอันตรกิริยาจากผนังของรูพรุน หรือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Vanderwaals Inter-Action)

(2) มีโซพอร์ (Mesopores) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2-50 นาโนเมตร ($20-500 \text{ \AA}$) มักใช้ในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีประโยชน์คล้ายกับรูพรุนแบบไมโครพอร์ในด้านความสามารถในการกักเก็บโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลขนาดใหญ่จำพวกสารชีวโมเลกุล เนื่องจากสารชีวโมเลกุลโดยมากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ในระดับนาโนเมตร จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์จากผนังของมีโซพอร์ยังคงมีอิทธิพลต่อโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านี้ ผลที่ตามมาทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ยังคงมีศักยภาพในการกักเก็บสารชีวโมเลกุลได้เป็นอย่างดี

(3) มาโครพอร์ (Macropores) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ($> 500 \text{ \AA}$) ใช้ในการดูดซับสารที่มีโมเลกุลใหญ่ในน้ำและน้ำเสียปัจจุบันวัสดุพรุนได้รับความสนใจจากนักวิจัย เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการแยก/กักเก็บก๊าซหรือของเหลว ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ในการบำบัดของเสีย จนได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุผสมที่มีความพรุนระดับนาโนเมตรขึ้น

2.5.2 ประเภทของวัสดุมีรูพรุน

2.5.2.1 วัสดุที่มีรูพรุนสังเคราะห์ได้จากสารอนินทรีย์ (Inorganic Materials)

โครงสร้างมักจะเป็นผลึก โมเลกุลมักมีช่องว่างสม่ำเสมอ เช่นซีโอไลต์ ซึ่งมักจะถูกนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยา หรือเซรามิกส์ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยธาตุที่เป็นโลหะและอโลหะรวมตัวกันด้วยพันธะเคมี วัสดุเซรามิกมีโครงสร้างเป็นได้ทั้งแบบมีรูปร่างผลึก และไม่มีรูปร่างผลึกหรือเป็นของผสมของทั้งสองแบบ วัสดุเซรามิกส่วนใหญ่มีความแข็งสูงและคงความแข็งแรงได้ที่อุณหภูมิสูง

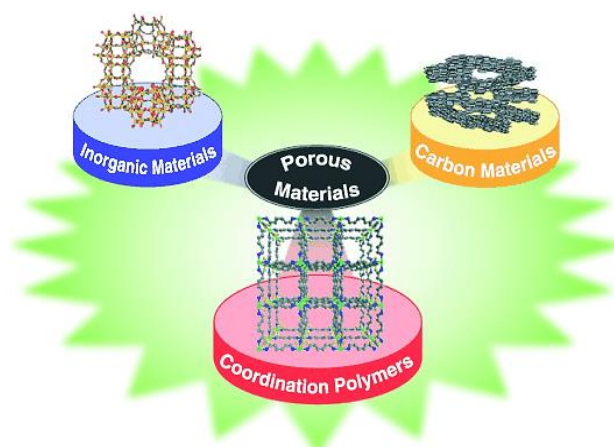
2.5.2.2 วัสดุที่มีความพรุนได้จากสารจำพวกคาร์บอน (Carbon Materials)

ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ คาร์บอนแบล็ค คาร์บอนนาโนทิว โครงสร้างภายในเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมากทำให้มีความสามารถในการดูดซับได้ดี

2.5.2.3 วัสดุที่มีความพรุนได้สารจำพวกโพลิเมอร์ (Coordination Polymer)

ได้แก่ วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ หรือโพลโลหะซึ่งเป็นวัสดุโลหะที่มีรูพรุนจำนวนมาก มีเนื้อโลหะอยู่ประมาณ 5-25% มีน้ำหนักเบา แข็ง และเหนียว



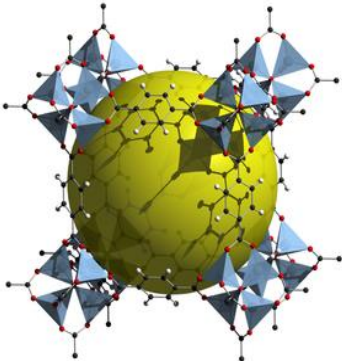


ภาพประกอบ 2.10 โครงสร้างของวัสดุที่มีความพรุนในแต่ละประเภท
ที่มา มณิศรา พิริยวิรุฒม์ (2557)

ตาราง 2.3 สมบัติเบื้องต้นของสารดูดซับประเภทต่างๆ

วัสดุดูดซับ	วัสดุที่นำมาสังเคราะห์	โครงสร้าง	ขนาดรูพรุน (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
ถ่านกัมมันต์	วัสดุทางการเกษตร เช่น กะลามะพร้าว เปลือกถั่ว		1-10	400-1200
ซีโอไลต์	สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต		0.3-1.1	400-800
ซิลิกาเจล	โซเดียมซิลิเกต	Si-O-Si	2-10	800

ตาราง 2.3 (ต่อ)

วัสดุดูดซับ	วัสดุที่นำมาสังเคราะห์	โครงสร้าง	ขนาดรูพรุน (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	ไอออนของโลหะและสารอินทรีย์		1-10	100-6000

ที่มา ชัยยศ ตั้งสถิตกุลชัย (2554)

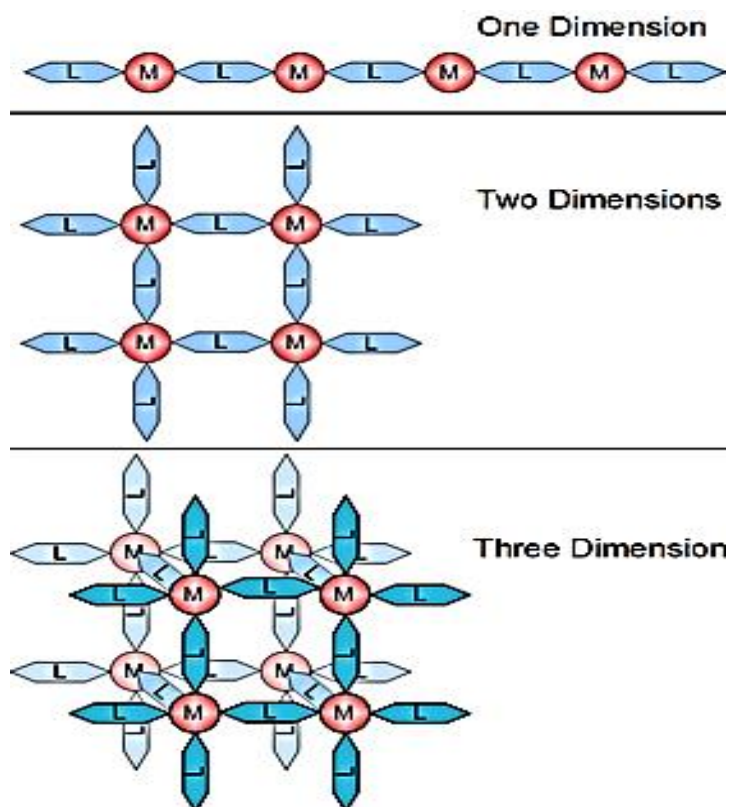
2.6 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework: MOFs)

Metal Organic Frameworks เป็นวัสดุผสม (Hybrid Materials) ที่เพิ่งมีการศึกษาคุณสมบัติและความพรุนเมื่อไม่นานมานี้ โดยมีรายงานแรกในปี 1997 เกี่ยวกับการวิจัยการดูดซับด้วย Metal Organic Frameworks Materials (MOFs) หรือ Porous Coordination Polymers (COPs) ว่าเป็นโพลิเมอร์ที่มีโครงข่ายสามมิติ (3-Dimensional Framework) มีหน่วยย่อยประกอบด้วยไอออนโลหะต่อเชื่อมกับโมเลกุลของสารอินทรีย์ด้วยพันธะโคเวเลนต์ผ่านออกซิเจน หรือไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์อะตอม พื้นที่ในโครงข่ายปกติจะมีไอออน หรือโมเลกุลสารที่ละลายบรรจุอยู่ (Guest Molecule) และเมื่อให้ความร้อนกับ MOFs ไอออนหรือโมเลกุลที่บรรจุอยู่จะระเหยออก ทำให้เกิดโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงข่าย (Cavity) โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์ MOFs จะกระทำโดยผสมและนำสารที่สังเคราะห์เข้าด้วยกันและนำเข้า Autoclave เพื่อให้ความร้อนในสภาวะมีน้ำหรือสารที่ละลาย (Hydro/Solvothermal Synthesis) (Walton, 2002) ขณะให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสารจะรวมตัวกันเองเป็นโครงข่าย โดยทั่วไปแล้วไอออนโลหะทรานซิชันและโลหะแลนทาไนด์ จะในรูปของไนเตรท ฟอสเฟต ซัลไฟต์ นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs เนื่องจากโลหะเหล่านี้จะก่อตัวเป็นกลุ่มหรือหน่วยสร้างพันธะลำดับที่สอง หน่วยสร้างพันธะลำดับที่สองนี้เองจะสร้างพันธะต่อกับลิแกนด์อินทรีย์ ส่งผลให้โครงข่ายโพลิเมอร์ของ MOFs มีความแข็งแรงมากขึ้น โดยทั่วไปแล้วลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs สามารถแบ่งตามประเภทของตัวสร้างพันธะได้สามประเภทดังนี้ (อภิพงษ์ พุฒคำ, 2556)

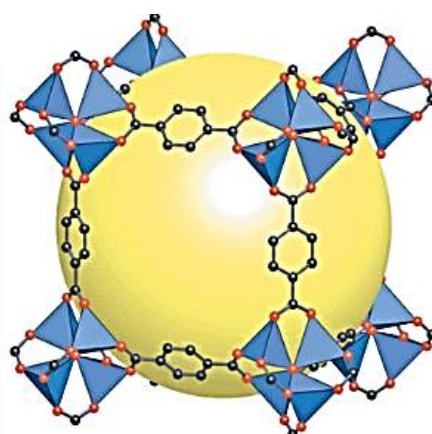
- (1) ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ไนโตรเจน (Nitrogen-Donor Organic Ligands)
- (2) ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ออกซิเจน (Oxygen-Donor Organic Ligands)
- (3) ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ทั้งออกซิเจนและไนโตรเจน เช่น Isonicotinic Acid เป็นต้น



ทั้งนี้เนื่องจากลิแกนด์ข้างต้นสามารถก่อพันธะได้หลายพันธะจึงมีโอกาสสร้างโครงข่ายขึ้น เกิดเป็นโครงสร้าง หนึ่งมิติ สองมิติ หรือ สามมิติได้ทำให้เกิดวัสดุที่มีรูพรุนขึ้น ดังภาพประกอบ 2.11



ภาพประกอบ 2.11 การเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคเวเลนต์ระหว่างไอออนของโลหะและสารอินทรีย์ ที่มา Cheetham (2006)



ภาพประกอบ 2.12 โครงข่ายสามมิติของ MOFs โดยสีเหลืองแสดงถึงรูพรุนในโครงสร้าง ที่มา Jesse L.C et al (2014)



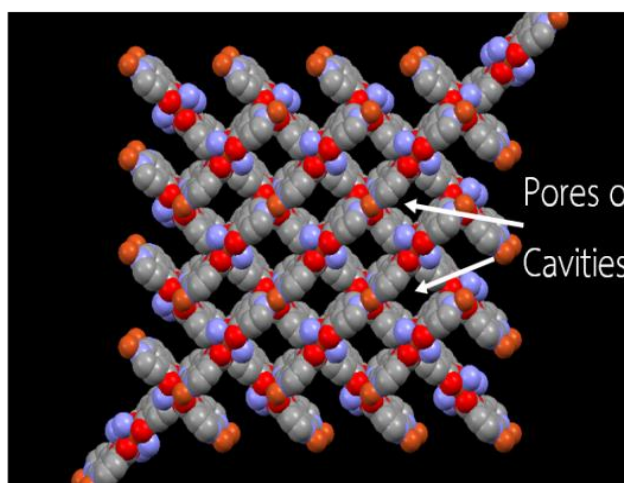
วัสดุ MOFs มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญคือ สามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้างขนาดรูพรุน ให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น MOFs ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร มีความสามารถในการนำไปใช้แยกโมเลกุลของก๊าซ (Molecular Sieve) เช่นนำไปใช้แยกไนโตรเจนออกจากอากาศ (Air Separation) นอกจากนี้ MOFs อาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชันนอลรูปร่างเพื่อให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะมากขึ้นตัวอย่างในการนำไปใช้ประโยชน์เช่น MOFs ที่มีหมู่ออกซิเจนฟังก์ชันนอลรูปร่างสามารถนำไปจับไอน้ำที่เจือปนมาในก๊าซเชื้อเพลิงได้ ขณะเดียวกันโลหะที่เป็นองค์ประกอบของ MOFs บางชนิดอาจจะแสดงคุณสมบัติ Anti-Ferromagnetic หรือ Fluorescence ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ MOFs มีศักยภาพในการพัฒนาไปเป็นเซนเซอร์ นอกจากนี้ MOFs บางชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดในวัสดุที่มีความพรุนทั้ง 4 ประเภท และเป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดเดียวที่โครงสร้างของรูพรุนหรือโพรงมีความยืดหยุ่น (Flexible Structure) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่มากกระตุ้นได้

2.6.1 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Cu-MOFs: $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\cdot\text{DMF}]_n$

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ Cu-MOFs: $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\cdot\text{DMF}]_n$ สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการให้ความร้อนในสภาวะมีตัวทำละลาย (Solvothermal synthesis) ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นผงสีฟ้า เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของ Cu-MOFs พบว่าเป็นแบบโมโนคลินิกกลุ่ม $P2_1/c$ และเป็นโครงข่ายสามมิติซึ่งอะตอมของทองแดงจะจับกับลิแกนด์ของ Isonicotinic Acid โครงสร้างของ Cu-MOFs จะต่อกันโครงข่ายโดยมีขนาดของช่องหรือรูพรุน $6.092 \times 6.092 \text{ \AA}$ ดังภาพประกอบ 2.13

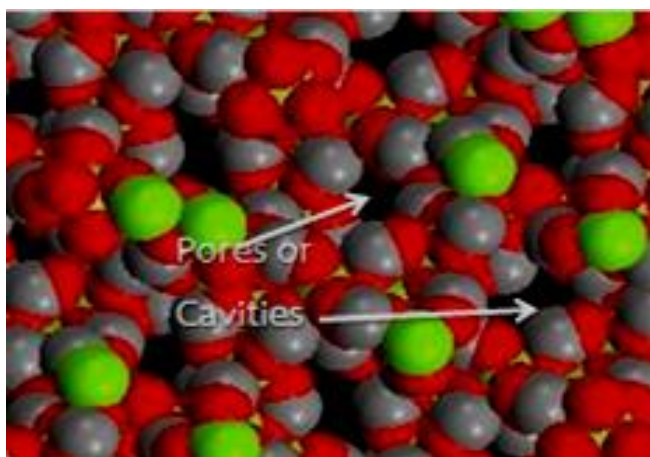
2.6.2 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Mg-MOFs: $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH}_6)_n$

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ Mg-MOFs: $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH}_6)_n$ สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการให้ความร้อนในสภาวะที่มีตัวทำละลาย (Solvothermal synthesis) ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีลักษณะเป็นผงไม่มีสี มีความขาว เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของ Mg-MOFs พบว่าเป็นโครงข่ายสามมิติซึ่งอะตอมของแมกนีเซียมจะจับกับลิแกนด์ของ formic acid โครงสร้างของ Mg-MOFs จะต่อกันเป็นโครงข่ายโดยมีขนาดของช่องหรือรูพรุน $6.14 \times 6.04 \text{ \AA}$ ดังภาพประกอบ 2.14



ภาพประกอบ 2.13 โครงสร้างสามมิติของ Cu-MOFs แสดงให้เห็นรูพรุนภายในโครงสร้างที่มาจาก Putkham (2011)





ภาพประกอบ 2.14 ช่องว่างหรือรูพรุนภายในโครงสร้างของ Mg-MOFs ที่มา Putkham (2011)

ตาราง 2.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์	S_{BET} (m^2/g)	Surface area (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (nm)
Cu-MOFs	176	210	0.26	3.7
Mg-MOFs	150	104	0.14	4.3

ที่มา Putkham (2011), Rood (2009)

2.7 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล

โดยทั่วไปกระบวนการโซลเจล (Sol-gel) หมายถึง การสังเคราะห์โครงสร้างร่างแหอินทรีย์ โดยกระบวนการทางปฏิกิริยาทางเคมีในสารละลาย ณ อุณหภูมิต่ำ ซึ่งคำว่ากระบวนการโซลเจลมาจากการที่สารเปลี่ยนสถานะของเหลว (สารละลายหรือคอลลอยด์) เป็นของแข็ง (สารผสมที่มีมากกว่าสองวัฏภาคขึ้นโดยไม่จำเป็นต้องเกิดในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซลเจล ต้องเป็นสารอินทรีย์ประเภทโมโนเมอร์ (Monomer) หรือโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ (สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์, 2552)

กระบวนการโซลเจล ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การผสมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายที่มีความหนืดต่ำ ได้แก่ สารอนุพันธ์ของโลหะ (อินทรีย์) ให้สารมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันถึงขั้นระดับโมเลกุล เพื่อให้ได้โซลที่เป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น โซลของโลหะออกไซด์

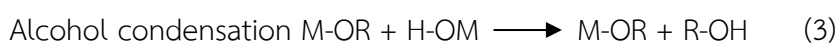
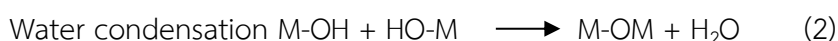
ขั้นตอนที่ 2 การเชื่อมต่อเป็นร่างแหของโซลให้มีความสม่ำเสมอเพื่อให้เกิดเป็นเจลขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญมากสำหรับการทำให้สารเคมีเป็นเนื้อเดียวกันเพื่อให้แห้ง



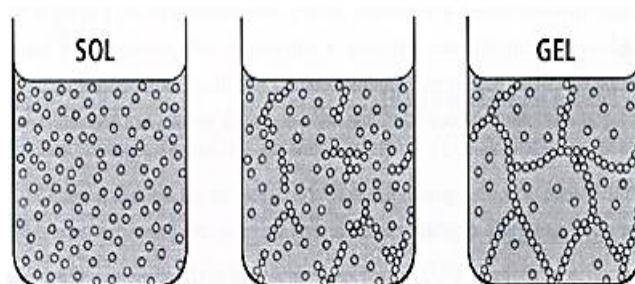
ขั้นตอนที่ 3 การขึ้นรูปขณะที่สารเป็นเจลให้เป็นวัสดุขึ้นใหญ่ (Bulk Materials) มีลักษณะกลวง (Hollow Materials) เส้นใย (Fiber) หรือวัสดุเคลือบผิว (Coating Materials) เป็นต้น

2.7.1 วิธีการสังเคราะห์

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซลเจลมี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Water Condensation และ Alcohol condensation ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของโมลและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสถานะที่ต่างกันของโซลและเจลที่ได้มีสมบัติโครงสร้างต่างกัน



เมื่อ M แทนโลหะ OR แทน Alcohol group



ภาพประกอบ 2.15 การเปลี่ยนสถานะจากโซล เป็นเจล
ที่มา มณิศรา พิริยวิรุฒม์ (2557)

ระบบโซลเจลสามารถแบ่งได้ดังนี้

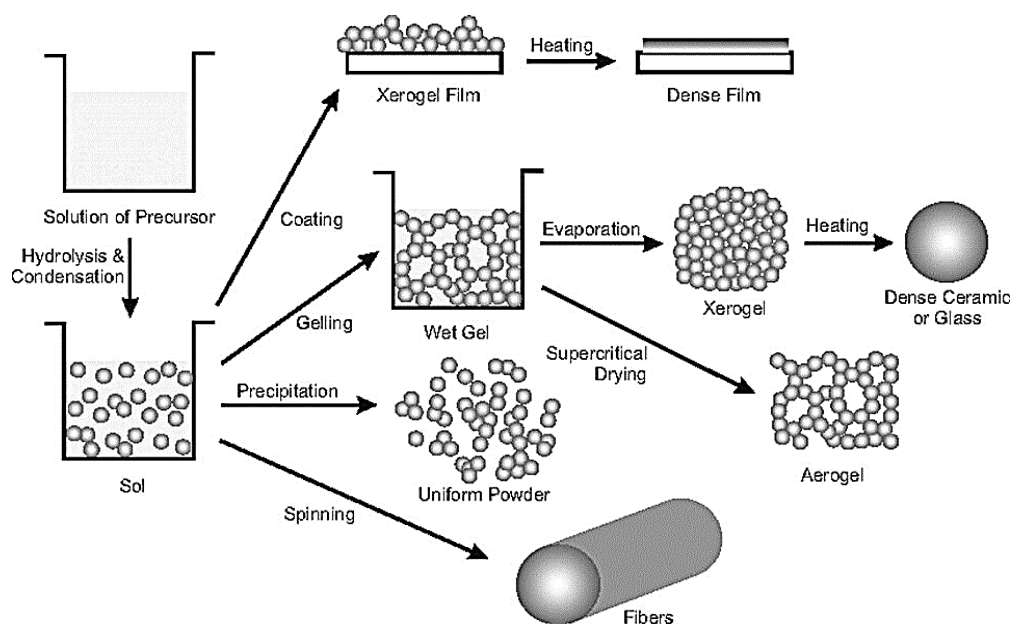
1) ระบบอนุภาคแขวนลอย จะเกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะออกไซด์หรืออนุภาคของไฮดรอกไซด์ในของเหลวจะเป็นโซลและโซลจะรวมตัวกันเป็นเจล

2) ระบบของพอลิเมอร์ จะเกี่ยวข้องกับการเกิดพอลิเมอร์ของสารเคมีอินทรีย์พบในโลหะแอลกอฮอล์ที่จะผลิตได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นโครงข่าย

สำหรับระบบของพอลิเมอร์ โมเลกุลขนาดใหญ่ที่เป็นโครงข่ายที่ได้จากการเกิดพอลิเมอร์ของโลหะอินทรีย์ ในระบบนี้จะมีเจลเลชัน (Gelation) เกิดขึ้นเมื่อมีสารที่มีโมเลกุลเป็นสายยาวเป็นผลิตภัณฑ์จากการเกิดไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของแอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์จะมีลักษณะเป็นโครงข่ายขึ้นอย่างรวดเร็ว จุดที่เริ่มเป็นเจลจะเป็นเวลาที่จะเกิดโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ล้อมรอบโซลพบว่า ความหนืดเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่เหมาะสมและการไหลของเจลสามารถทำเป็นฟิล์มหรือไฟเบอร์หรือการขึ้นรูปต่างๆ ขั้นตอนการทำแห้งเจลที่เปียก เมื่อทำแห้งจะมีรูพรุน และเป็นของแข็งออสัณฐานที่อนุภาคของเจล การทำให้แห้งโดยการระเหยเจลจะอยู่ในรูปของ ซีโรเจล (Xerogel) ซึ่งจะมีการยุบตัวของผิวหน้าเจลเท่านั้น แต่การทำให้เจลแห้งภายใต้สภาวะวิกฤติ เช่น



ที่ความดันวิกฤติและอุณหภูมิวิกฤติ เมื่อของเหลวและไออยู่ในสมดุลซึ่งกันและกันสามารถกำจัดของเหลวและไอที่อยู่ระหว่างผิวทั้งสอง ผลทำให้เกิดรูพรุนทั่วทั้งหมด ซึ่งเรียกว่า แอโรเจล (Aerogel) การนำเทคโนโลยีโซลเจลมาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่นอยู่ในรูปของผงละเอียดฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อนเป็นต้น ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ แนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซลเจลเป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม



ภาพประกอบ 2.16 กระบวนการเกิดเจลในรูปแบบต่างๆ

ที่มา มณิสรา พิริยวิรุทธ์ (2557)

2.8 วัสดุผสม (Hybrid Materials)

วัสดุประเภทวัสดุผสมนี้เกิดขึ้นได้โดยธรรมชาติและเกิดคุณสมบัติต่างๆ ที่ดีตั้งแต่ในระดับโครงสร้างอะตอม โดยไม่ต้องพึ่งพาวิทยาการสมัยใหม่หรือห้องปฏิบัติการขั้นสูงแต่อย่างใด วัสดุผสมเกิดจากการผสมกันของสารอินทรีย์ (Organic Matter) และอนินทรีย์ (Inorganic Matter) Hybrid Materials คือ ส่วนผสมระหว่างวัสดุ 2 ชนิด หรือมากกว่า ด้วยการสร้างพันธะใหม่ระหว่างกันและให้คุณสมบัติแบบใหม่และมีการเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลรูปแบบใหม่ สามารถแบ่งเป็น 4 กลุ่ม คือ

- (1) Composite Materials คือวัสดุประกอบที่เกิดจากการผสมกันของวัสดุหลายชนิด โดยมีการกระจายของวัสดุเสริมแรงในเมทริกซ์ของวัสดุแม่และเป็นการผสมกันในระดับไมโครเท่านั้น
- (2) Nano-Composite คือวัสดุที่เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างวัสดุชนิดเดียวกันในระดับของนาโน ซึ่งมีทั้งนาโนคอมโพสิต (Nano-Composite) และนาโนเมทริกซ์ (Nano-Matrix) ประกอบกันอยู่



(3) Hybrid Materials คือ วัสดุผสมที่เกิดขึ้นในระดับนาโน โดยเป็นผสมกันระหว่างวัสดุต่างชนิดกัน

(4) Nano-Hybrid คือ วัสดุที่มีการผสมกันในระดับอะตอมหรือโมเลกุลด้วยวัสดุต่างชนิดกัน ซึ่งทำให้เกิดการรวมกันด้วยการสร้างพันธะทางเคมีใหม่

แนวคิดการสังเคราะห์วัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

แนวคิดในการสังเคราะห์วัสดุผสมเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ เนื่องมาจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็ก (Microcrystal) ทำให้ยากต่อการนำไปใช้งานในถังดูดซับและยากต่อการฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ และนอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดความตันในถังปฏิกรณ์ดูดซับลดลงด้วย การวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะทำให้อาณาเขตของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยตัดแปลงกระบวนการสังเคราะห์มาจากวิธีการของ Putkham และ Thomas (2012) เพื่อลดต้นทุนในการสังเคราะห์ คือ การใช้เครื่องมือในการสังเคราะห์อย่างง่ายแทนเครื่องมือราคาแพงและนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ไปขึ้นรูปโดยผ่านกระบวนการโซลเจล เพื่อให้อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้งานได้ง่ายขึ้น พร้อมลดผลกระทบต่อพื้นที่ผิวของวัสดุ

2.9 เทคนิคและวิธีที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.9.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพที่ปรากฏบนจอรับภาพต่อไป เทคนิคนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายสาขา เช่น วัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ธรณีวิทยา ชีววิทยา และการแพทย์ ซึ่งมีจุดเด่นที่สำคัญอยู่ 3 ประการ ได้แก่

- (1) สามารถให้ภาพที่มีความชัดลึกสูง (High Depth of Field)
- (2) สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงสูง (High Spatial Resolution)
- (3) สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

และ Wave-Length Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อเป็นข้อมูลเชิงเคมีโดยเครื่องมือที่ใช้เรียกว่ากล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เมื่อจากการผ่านลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ภายใต้ภาวะสุญญากาศ ผ่านชุดเลนส์รวมแสง (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออก มาสัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ



(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับโมลิบดีนัม (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบออกมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

(1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสเตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(2) เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการการลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

(3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนววนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

(4) เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้นอาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

(5) ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้าและต้องทำให้แห้งด้วยการอบไล่ความชื้น ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาทำเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุและเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ส่วนมากใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ เทคนิคที่นิยมใช้ ได้แก่ การสปัตเตอร์ (Sputtering)



การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ สำหรับ SEM ในระบบวิเคราะห์แบบ Energy Dispersive Spectrometry (EDS) มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิน พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ซึ่งแสดงกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1-30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium : HPG) ซึ่งสามารถรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้าง คือ 3-200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป (สุภาพร คำธิมา, 2551)

2.9.2 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer; BET)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface Area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิว หรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจนใช้เซลล์สำหรับใส่ ตัวอย่าง (Sample Cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุ ตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิงก่อนการทดสอบ ต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้น และโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของ วัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ใน ภาวะอุณหภูมิตำ่จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่าง จะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุ วัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (Po) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/Po) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้ จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดัน สัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่อง ทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผล ออกมาเป็น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน



2.9.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR)

โดยทั่วไปเครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีนั้นมักใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจเป็นตัวกำหนด จากการบันทึกผลของค่าความเข้มข้นของแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่นซึ่งได้ออกมาเป็นสเปกตรัมเรียกว่า Frequency-Domain Spectrum ดังที่เป็นกันอยู่ แต่ถ้าใช้วิธีการวัดต่างไปโดยวัดความเข้มข้นของแสง หรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลาเรียกว่า Time-Domain Spectroscopy หรือโดยทั่วไปเรียก Fourier Transform Spectroscopy ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ พร้อมกันหมด ดังนั้นจึงสามารถช่วยให้การวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น การแยก (Resolution) ก็ดีขึ้นหรือเป็นการทำให้ signal-to-noise ratio ดีขึ้นกว่าวิธีธรรมดา ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์มที่เห็นได้ชัดๆ ก็คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะเป็นแบบวัดทีละความถี่ ส่วน FT-IR วัดที่ความถี่ต่างๆ อย่างต่อเนื่อง

2.9.4 เครื่องวิเคราะห์หอนักประกอบสารด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-Destructive Analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้น ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า Dspacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏขนาดของเกรน (Grain Size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture Analysis) ได้อีกด้วย

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบ เมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรม การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น ความเข้ม (Intensity, I) ของรังสีเอ็กซ์ขึ้นกับกระแสไฟที่ใช้ (Current, i) ความต่างศักย์ (Voltage, V) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า (Z) ตัวแปรทั้งหมดมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4) และสมการที่ (5)

$$I = kiZV^2 \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่} \quad (4)$$

ส่วนความถี่ของรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะจะเป็นฟังก์ชันกับเลขอะตอมตามกฎของมอสลีย์ (Moseley 's Law)

$$U = k(z-1) \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่} \quad (5)$$



การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบ่งออกเป็นสองชนิดคือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single -Crystal X-ray Diffraction)

1. Powder X-ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอกซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิวัฒนาการเชิงผลึกของวัสดุได้ว่าเป็นผลึกหรืออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวิวัฒนาการของวัสดุได้

2. Single-Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography สามารถโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้รังสีเอกซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบน

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Inter-Ference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive-in Terference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่ม ขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น และถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้างเนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกันรังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบโดยสามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' law) ดังสมการที่ (6)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและ θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึกเครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงาน คือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้จากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนดคือทองแดงและโมลิบดีนัมโดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ส่วนโมลิบดีนัม เหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1% ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอกซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอกซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic)



ที่เป็น $K\alpha$ และ $K\beta$ จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพีคของ $K\beta$ ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไปและสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)

2.9.5 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis; TGA)

เป็นการวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงของวัสดุ ตัวอย่างเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่มีการเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อน วิธีนี้เหมาะสำหรับการเปลี่ยนแปลงสภาพที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับก๊าซหรือระเหยของน้ำซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือการแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้ ทั้งในสุญญากาศ และบรรยากาศต่างๆ เช่น ออกซิเจน หรือไนโตรเจน เป็นต้น การทำงานของเครื่องมือนี้ คือ เครื่องมือนี้จะมีตาชั่งที่มีความละเอียดมากๆ และมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง (สามารถชั่งน้ำหนักได้ต่ำถึง 1 ไมโครกรัม) เมื่อใส่สารลงไปจะมีการบันทึกค่า และเมื่อให้ความร้อนเครื่องจะบันทึกค่าการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักอย่างต่อเนื่อง และผู้ใช้ก็สามารถอ่านค่าที่มีการเปลี่ยนแปลงนั้น จากกราฟที่ได้การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ เป็นกลุ่มเทคนิคที่จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุต่างๆ เช่น พอลิเมอร์ สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ เซรามิก โลหะ และวัสดุทั่วไปอื่นๆ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ ทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิความร้อนที่วัสดุ ดูดหรือคาย เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.10.1 งานวิจัยในประเทศ

กิตติพงษ์ ยิ่งธเนศ และชัชวาลย์ สุขมัน (2550) งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซิลิกา โดยวิธีการโซลเจล โดยใช้สารตั้งต้นเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS), H_2O และ $EtOH$ ในอัตราส่วนต่างกัน 7 อัตราส่วน มีการปรับความเป็นกรด-ด่าง ของสารละลาย ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M สารละลายถูก กวนตลอดเวลาจนกลายเป็นโซล นำโซลไปอบแห้งที่ $70^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 350, 550 และ $750^{\circ}C$ เพื่อ ผลิตอนุภาคซิลิกา จากงานวิจัย พบว่า อัตรา ส่วนโดยปริมาตรของ $TEOS : H_2O : ETOH$ เท่ากับ 1 : 2 : 1 โดยใช้อุณหภูมิในการคัลไซน์ที่ $750^{\circ}C$ จะมีความเป็นผลึกมากที่สุด



ธิดารัตน์ เพรศแก้ว และคณะ (2555) สังเคราะห์โซลเจลเพื่อเคลือบผิวเซรามิกให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ โดยใช้เทตระเอธิลอโทซิลิเกต (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS) และพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (Polydime Thylsiloxane, PDMS) เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์เจลที่ไม่ชอบน้ำและเติมซิลิกาขนาดอนุภาค 12 และ 20 นาโนเมตร ปริมาณโดยน้ำหนักร้อยละ 0.5 5.0 และ 10.0 อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำและมีความส่องผ่านของแสงได้ ทดสอบมุมสัมผัส (Contact Angle) ก่อนและหลังการขัดสีของฟิล์มบนเคลือบเซรามิก แสดงให้เห็นว่าสภาพของผิวเคลือบเซรามิกที่เรียบหรือขรุขระมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติมุมสัมผัสของฟิล์มที่เคลือบแตกต่างกัน

นฤตล ทะตัน และคณะ (2553) ศึกษาการเตรียมและลักษณะทางกายภาพของซิลิกาซีโรเจล ที่มีการกระจายตัวของรูพรุนสองขนาด (ไมโครพอร์และเมโซพอร์) ศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของซิลิกาซีโรเจล โดยทำการสังเคราะห์ซิลิกาซีโรเจลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน โดยใช้โซเดียมซิลิเกตเป็นสารตั้งต้น มีตัวแปรที่จะทำการศึกษา คือความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิในการทำลึขเนชันและปริมาณของกรดอะซิติกต่อลักษณะทางกายภาพของ ซิลิกาซีโรเจล หลังจากนั้นนำซิลิกาซีโรเจลที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวเฉพาะด้วยเทคนิค N_2 -sorption วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพื้นผิวด้วยเทคนิค FT-IR วิเคราะห์โครงสร้างของรูพรุนด้วยเทคนิคการถ่ายภาพแบบส่องกราดและแบบส่องผ่าน และศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน พบว่ามีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของไมโครพอร์และช่วงเมโซพอร์ เมื่อเพิ่มความเป็นกรด-เบสในการสังเคราะห์ส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนช่วงไมโครพอร์ลดลงในขณะที่ช่วงเมโซพอร์มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้น ผลของการทำลึขเนชันที่อุณหภูมิสูง (500 องศาเซลเซียส) จะทำให้ซิลิกาซีโรเจลที่มีรูพรุนขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวรวมทั้งปริมาตรของรูพรุนมีค่าลดลง เนื่องจากการเผาผลึก โดยเฉพาะซิลิกาซีโรเจลที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 2 เมื่อพิจารณาการเพิ่มปริมาณของกรดอะซิติก จะพบว่าหมู่ ไฮดรอกซิล บริเวณพื้นที่ผิวของซิลิกาซีโรเจลเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดแรงแวนเดอร์วาลส์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ดีซึ่งเป็นผลให้ซิลิกาซีโรเจลที่เติมกรดอะซิติกปริมาณ 6 มิลลิลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 2 มีปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง 83.6 มิลลิกรัมคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกรัมของตัวดูดซับ ซิลิกาซีโรเจล

สิริลักษณ์ เจริญรากร และพจนีย์ ขุ่มมงคล (2548) สังเคราะห์วัสดุนาโน MCM-41 เป็นวัสดุรูพรุนประเภท Mesoporous Molecular Sieve มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนประมาณ 2.5-3.0 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวเฉลี่ย 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม มีโครงสร้างของโมเลกุลเป็นหกเหลี่ยมสม่ำเสมอ และมีสมบัติทนต่อความร้อนได้ดี ด้วยลักษณะเด่นดังกล่าวจึงสามารถมาใช้เป็นวัสดุซับพอร์ตสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Support) วัสดุแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchanger) และวัสดุดูดซับ (Adsorbent) สำหรับการใช้งานเป็นวัสดุดูดซับวัสดุ MCM-41 มีความ สามารถดูดซับสาร อินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) ได้แก่ ไตรคลอโรเอธิลีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และเปอร์คลอโรเอธิลีน ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่เข้ามาในอุตสาหกรรมสีและซักแห้ง และสารไฮโดรคาร์บอนในกลุ่มอะโรมาติก เช่นเบนซิน โทลูอิน ไซลีน ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในหมึกพิมพ์และเรซิน นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวทำละลายในการทำ ความสะอาดลูกกลิ้งหมึกและผ้าเย็บ สารเหล่านี้สามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิห้อง มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ



สุจิตตรา แดงสกุล และสันติ แม้นศิริ (2551) ได้เสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMO_3 อย่างง่ายโดยอาศัยกระบวนการทางพอลิเมอร์โดยใช้สารละลายโคโคซานซึ่งมีหลักการ คือ การละลายสารตั้งต้นของโลหะเกลือไนเตรทในสารละลายโคโคซานที่มีสมบัติช่วยทำให้อนุภาคของสารตั้งต้นนี้ มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างสม่ำเสมอ โดยอนุภาคของโลหะจะแตกตัวออกเป็นประจุบวกมีการกระจายในสารละลาย โดยอนุภาคประจุบวกของโลหะจะจับกับอเล็กตรอนจากไนโตรเจนในหมู่เอมีน (NH_2) ของโคโคซานทำให้เกิดพันธะเคมีที่เรียกว่าพันธะเชิงซ้อนขึ้นมา ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอจากนั้นทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวในสารละลายบางส่วนออกไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติคล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้สารละลายมีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆ จนเกิดเป็นเจล ซึ่งในกระบวนการเกิดเจลนี้จะเกิดเป็นกลไกสำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมีให้มีความสม่ำเสมอ และเมื่อทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในตัวเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดแยกออกไปจากกันในช่วงที่ทำให้แห้งจึงช่วยให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ ส่วนอนุภาคนาโนจะได้ออกมาจากการแคลไซน์ (Calcination) สารพรีเคอร์เซอร์ (Precursor)

วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา และคณะ (2547) ทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุน (Porous Materials) ที่มีสมบัติต่างกัน เช่น ขนาดและปริมาตรรูพรุน และหมู่ฟังก์ชันของ Mesoporous Silica โดยใช้สารตั้งต้นและสาร Template ชนิดต่างๆ และอัตราส่วนต่างๆ กันในการสังเคราะห์ และนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารดูดซับ โดยจะศึกษาประสิทธิภาพในการดูดซับสารระเหยอินทรีย์ของสารดูดซับที่สังเคราะห์ได้ และเพื่อที่จะศึกษาผลของชนิดและปริมาณของหมู่ฟังก์ชันของสารดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพในการดูดซับสารระเหยอินทรีย์ประเภทต่างๆ โดยเลือกโทลูอิน และฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) สำหรับการสังเคราะห์ โดยที่โทลูอินเป็นโมเลกุลจำพวก Hydrophobic และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นโมเลกุลจำพวก Hydrophilic นอกจากนี้ ขนาดโมเลกุลของสารระเหยอินทรีย์สองชนิดดังกล่าวก็มีความแตกต่างกันโดยที่โทลูอินมี ขนาดใหญ่กว่าฟอร์มัลดีไฮด์ รวมทั้งศึกษาผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับด้วย

ศรีสุตา แซ่อึ้ง (2550) สังเคราะห์วัสดุรูพรุนประเภท Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous ที่มีหมู่เอมีนเป็นหมู่ฟังก์ชัน สำหรับการดูดซับไอระเหยของฟอร์มัลดีไฮด์ ในส่วนแรกของการทดลอง วัสดุรูพรุนถูกสังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยา Co-Condensation ระหว่างสารตั้งต้น TEOS และสารตั้งต้นเอมีน 3 ชนิด ได้แก่ 3-Aminopropyl-Trimethoxysilane (APTMS), n-(2-aminoethyl)-3-amino propyltrimethoxy silane (AEAP) และ 3-[2-(2-aminoethylamino) Ethylamino] Propyl Trimethoxy Silane (AEEA) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก เป็นสารก่อรูพรุนหรือเทมเพลต ได้แก่ CTAB สารเทมเพลตนี้ถูกกำจัดออกจากโครงร่างตาข่ายของซิลิกาโดยวิธีการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกในเอทานอล หลังจากนั้นวิเคราะห์สมบัติของสารดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนด้วยเครื่องมือ Surface Area and Pore Size Analyzer วิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคด้วย TEM วิเคราะห์ Pyrolysis Behavior ด้วยวิธี TGA วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยวิธี FTIR และ ^{29}Si CP/MAS NMR ผลจากการวิเคราะห์ NMR และ FTIR แสดงให้เห็นว่า มีหมู่เอมีนจากสารตั้งต้นเกาะอยู่บนพื้นผิวรูพรุนของสารดูดซับจริง และหมู่เอมีนเหล่านั้น มีการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของฟอร์มัลดีไฮด์ระหว่างการดูดซับ



อภิพงษ์ พุฒคำ (2557) ศึกษาคุณลักษณะพื้นฐานของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ คุณสมบัติเฉพาะตัว ศึกษาความสามารถในการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งในแก๊สเดี่ยวและแก๊สผสมกลไกในการแยกก๊าซด้วยขนาดรูพรุนและจลพจนศาสตร์ของโมเลกุลก๊าซ การปรับหมู่ฟังก์ชันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซ และกลไกหลักสองแบบที่ทำให้เกิดการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ การพัฒนาปรับปรุงวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ให้มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมมากขึ้น

2.10.2 งานวิจัยต่างประเทศ

Deanna M. Alessandro และคณะ (2010) สังเคราะห์สารผลึกที่เต็มไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กๆ จำนวนมากที่สามารถกักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เอาภายในได้คล้ายกับฟองน้ำที่ดูดซับน้ำเอาไว้ เรียกว่าวัสดุที่คิดค้นขึ้นว่า "ฟองน้ำโมเลกุล" (Molecular Sponges) ทำขึ้นจากวัสดุที่เป็นสารประกอบของโลหะและสาร อินทรีย์ที่มีรูพรุนสูง (Metal-Organic Framework) มีความแข็งแรงทนทานมากกว่าวัสดุคล้ายกันที่เคยมีการคิดค้นมาก่อนหน้านี้นี้มาก และสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงมากๆ ในโรงไฟฟ้าได้ ทนต่อสภาวะที่ร้อนขึ้นบริเวณปากปล่องควันของโรงไฟฟ้าได้ดีซึ่งกระบวนการที่ทำให้ฟองน้ำชุ่มไปด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นั้นสามารถย้อนกลับได้ซึ่งยอมปล่อยก๊าซที่ถูกดูดซับเอาไว้ออกมาเมื่อมีสภาวะเหมาะสม

Suchithra et al (2012) สังเคราะห์วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางและฉาบผิวด้วย Silica-PEG โดยกระบวนการโซลเจล เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดสีย้อมซึ่งมีสารอินทรีย์ระเหยและผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจากสารละลาย วิเคราะห์คุณลักษณะของวัสดุผสมโดยเทคนิค FT-IR BET SEM และ XRD พบว่าวัสดุผสมมีขนาดของรูพรุน 43.28 Å นำไปทดสอบการดูดซับสีเมทิลีนบลู มาลาโคทกรีน ฟีนอล และโทลูอีน พบว่า ประสิทธิภาพในการดูดซับคือ 101.55, 98.42, 116.75 and 114.10 mg/g ตามลำดับ

Putkham และ Thomas (2012) ศึกษาความสามารถในการกักเก็บและแยกก๊าซไนโตรเจนและไฮโดรเจนด้วยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด [Cu(isonicotinate)₂.DMF]_n โดยไอโซเทอร์มของการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนเป็นชนิดที่ 1 ตามการจำแนกชนิดการดูดซับของ IUPAC และไม่พบปรากฏการณ์ของวงรอบ ฮิสเตอร์ซิสในระหว่างการคายซับ โดยเปรียบเทียบกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ใช้ในทางการค้าอีก 2 ชนิด คือ CMS-40 และ M'MOF1 จากการศึกษาจลศาสตร์การดูดซับของ [Cu(isonicotinate)₂.DMF]_n พบว่า ขนาดของรูพรุนที่เล็กของ MOFs ทำให้เกิดการแยกโมเลกุลของก๊าซมีลักษณะที่คล้ายกับวัสดุชนิด CMS-40 ที่ใช้ในทางการค้า

Ulrich Wiesner (2008) เตรียมวัสดุโลหะรูพรุนจากการประกอบตัวเอง (Self-Assembly) ของโคโพลิเมอร์ และอนุภาคนาโนทองคำขาว ทั้งนี้ที่วิจัยใช้ Ionic-Liquidligands เพื่อให้ได้อนุภาคของทองคำขาวขนาด 1.8 นาโนเมตรที่ละลายได้ และป้องกันการจับตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) และเมื่อนำไปรวมกับ Isoprene-Methacrylate Block อนุภาคโลหะจะประกอบตัวเรียงเป็นระเบียบกับสารอินทรีย์เกิดเป็นโครงสร้างโลหะอินทรีย์ (Metal-Organic Hybrid Structures) ในท้ายสุดเมื่อใช้ความร้อนดึงเอาองค์ประกอบอินทรีย์ออกเหลือเป็นวัสดุโลหะทองคำขาวที่เป็นระเบียบและมีขนาดรูพรุนในช่วง 10-20 นาโนเมตร



Yan Cao และคณะ (2013) ศึกษาและเปรียบเทียบวัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 2 ชนิด คือ $Mg_2(\text{dobdc})$ และ $\text{TEPA}-(\text{Mg}/\text{dobdc})$ โดยวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้าง เคมีพื้นผิว ความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยเทคนิค XRD IR TGA ไอโซเทอร์มการดูดซับ ไนโตรเจน ผลการศึกษาพบว่า ความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ $Mg_2(\text{dobdc})$ เพิ่มขึ้นจาก 2.67 เป็น 6.06 mmol CO_2/g หลังจากปรับปรุงเคมีพื้นผิวด้วยเอมีน ส่วนการดูดซับก๊าซคาร์บอนได ออกไซด์ของ $\text{TEPA}-(\text{Mg}/\text{dobdc})$ เพิ่มขึ้นอยู่ที่ 8.31 mmol CO_2/g และลดลง 3% จาก 5 รอบ ของการดูดซับและการคายซับ

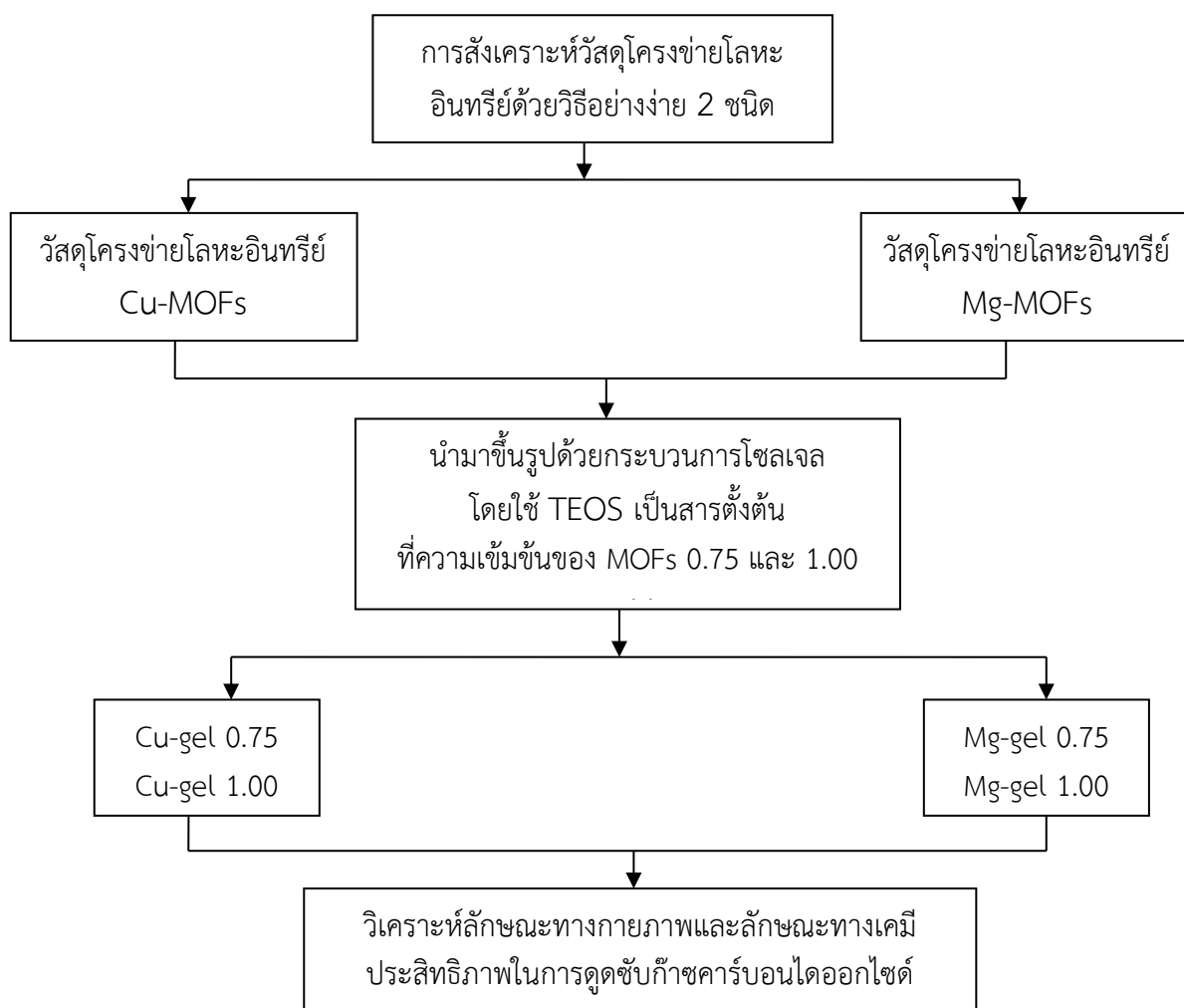
Zhen Yang และคณะ (2012) สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ซึ่งใช้ทองแดง เป็นสารตั้งต้น และใช้ลิแกนด์อินทรีย์ 2 ชนิด คือ $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]$ และ $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})_2]$ ศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ มีเทน ก๊าซไนโตรเจนโดยเทคนิค Gravimetric Method ที่อุณหภูมิ 77-288 องศาเคลวิน ณ ความดัน 20 บาร์ พบว่าโมเลกุลของก๊าซถูกดูดซับเข้าไปในพื้นที่ผิวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ได้โดยง่ายในบริเวณที่มีพื้นที่ผิวสูง และวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ มีความสามารถในการแยกก๊าซโดยมีลิแกนด์อินทรีย์เป็นตัวช่วยในการคัดแยกโมเลกุลของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซมีเทนและไนโตรเจน วัสดุโครง ข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]$ จะมีอัตราการการดูดซับที่ดีในช่วงความดันห้อง ที่อุณหภูมิ 195 องศาเคลวิน



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ ตรวจสอบเอกลักษณ์ และคุณสมบัติการดูดซับ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ผู้วิจัยได้วางแผนการทดลอง ตามภาพประกอบ 3.1 โดยเริ่มจากการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 2 ชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ด้วยวิธีโซลโวลเจลโดยดัดแปลงวิธีการสังเคราะห์มาจากวิธีของ Putkham และ Thomas (2012) จากนั้นขึ้นรูปวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 2 ชนิด ร่วมกับกระบวนการโซลเจล โดยใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้น จะได้วัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ Cu-gel 1.00 Cu-gel 0.75 Mg-gel 1.00 และ Mg-gel 0.75 นำไปวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี พร้อมกับทดสอบ ประสิทธิภาพการ กักเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis; TGA)



ภาพประกอบ 3.1 แผนการทดลอง



3.1 อุปกรณ์

- 3.1.1 เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hot Plate Stirrer)
- 3.1.2 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)
- 3.1.3 ตู้อบลมร้อน (Hot Air Oven)
- 3.1.4 เครื่องผสมสารละลาย (Vortex Mixer)
- 3.1.5 เครื่องเขย่าสารละลาย (Orbital Shaker)
- 3.1.6 เครื่องวัดพีเอช (Ph Meter)
- 3.1.7 โถดูดความชื้น
- 3.1.8 ขวดปรับปริมาตร
- 3.1.9 กระจกบอทดวง
- 3.1.10 ปีกเกอร์
- 3.1.11 ปีเปต

3.2 สารเคมี

- 3.2.1 คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (Ajax, Australia)
- 3.2.2 ไนโตรซобенซีน แอซิด ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) (Sigma Aldrich Co.,USA)
- 3.2.3 ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ ($\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ (Sigma Aldrich Co,USA)
- 3.2.4 แมกนีเซียมไนเตรต (Mg_2NO_3) (Ajax, Australia) 99%
- 3.2.5 ฟอรั่มิก แอซิด (CH_2O_2) (Ajax, Australia) 90%
- 3.2.6 เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) (Sigma Aldrich Co.,USA) 99%
- 3.2.7 ไตรเมทิลคลอโรซิลเลน (TMCS) (Merck, Germany) 0.0632M
- 3.2.8 เฮกเซน (C_6H_{14}) (Merck, Germany)
- 3.2.9 ออกซาลิก แอซิด ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) (Ajax, Australia) 0.001M
- 3.2.10 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Ajax, Australia) 1M
- 3.2.11 เมทานอล (CH_3OH) (Merck, Germany) 99.8%

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

การศึกษาองค์ประกอบทางกายภาพและทางเคมี

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดและวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Scanning Electron Microscope with EDS; SEM/EDS) ยี่ห้อ JSM-6460 LV รุ่น MP 18100081 ของศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ 20 กิโลโวลท์ กำลังขยาย 1,000 เท่า และสเกล 10



3.3.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) ยี่ห้อ Spectrum ของศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศึกษาโดยการนำตัวอย่าง มาบดละเอียดนำไปผสมตัวอย่างให้เข้ากับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) โดยให้ตัวอย่างมีความเข้มข้น ประมาณ 0.01 เปอร์เซ็นต์ นำตัวอย่างไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และนำไปวิเคราะห์ในช่วงความยาว คลื่น 400-4,000 cm^{-1}

3.3.3 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) ของศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี Ceramic Cu X-ray tube 30 kV/ 10 mA ตรวจจับโดย1-D (LYNXEYE) 5.5 degree 2 Theta

3.3.4 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Multipoint Surface Area Analyzers Model; BET) ของศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร โดยทำการทดสอบการดูดซับก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส

3.3.5 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis; TGA) รุ่น SDT Q600 จากภาคิวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โดยไหลผ่านก๊าซอาร์กอน (Ar 99.99%) ที่อุณหภูมิสูงสุด 110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นให้น้ำหนักลดลงจนคงที่ จากนั้นจึงลดอุณหภูมิ มาที่ 55 องศาเซลเซียสให้คงที่ นำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (99.99%) โดยมีอัตราการไหล 14 มิลลิลิตร ต่ออนาที ไหลผ่านเข้าไปในระบบบันทึกการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก

3.4 วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิด ได้ดัดแปลงวิธีการมาจาก Putkham และ Thomas (2012) ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) โดยการนำเอาสารตั้งต้น ที่จะสังเคราะห์มาผสมให้เข้ากัน จากนั้นใส่ลงไปใน Solvothermal Synthesis Reactor (bomb) ให้ความร้อนที่ 160 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะการเพิ่มขึ้นของความดันตามอุณหภูมิในอโตเคลฟ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แต่เนื่องจากวิธีการข้างต้นต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง ใช้ระยะเวลาานาน ผู้วิจัยจึงได้ดัดแปลงวิธีโดยการนำสารตั้งต้นที่จะสังเคราะห์มาผสมให้เข้ากันด้วย เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer) นำส่วนผสมที่ได้ใส่ลงในขวดปรับปริมาตร จากนั้นให้ความร้อน ที่ 160 องศาเซลเซียสด้วยเตาให้ความร้อน (Hot Plate) เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผงวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ นำไปศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้นั้น มีสมบัติเหมือนกันกับงานวิจัยก่อนหน้านี้หรือไม่

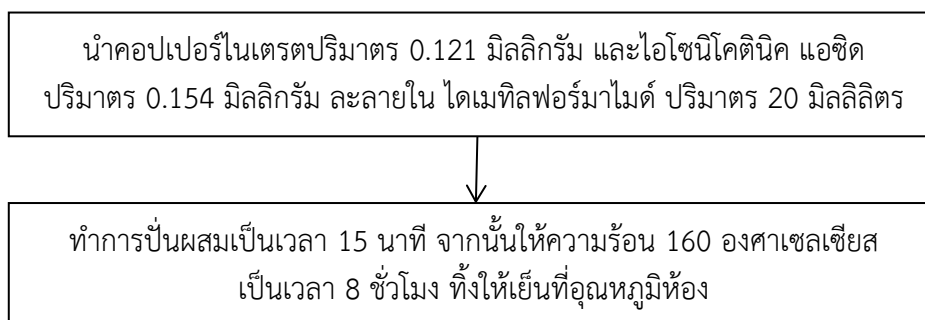


ตาราง 3.1 เปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

Putkham and Thomas, 2012	วิธีดัดแปลง
- สารตั้งต้น $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Isonicotinic acid DMF	- สารตั้งต้น $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Isonicotinic acid DMF
- อุปกรณ์ที่ใช้บ่มคือ solvothermal synthesis reactor (bomb) ขนาด 20 ml	- อุปกรณ์ที่ใช้บ่ม คือ ขวดปรับปริมาตร ขนาด 100 ml
- ให้ความร้อนโดยเครื่อง Autoclave 48 ชั่วโมง	- ให้ความร้อนโดย hot plate 8 ชั่วโมง

3.4.1 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Cu-MOFs

นำสารตั้งต้น คือ คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) และไอโซนิโคตินิก แอซิด ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) มาละลายในบีกเกอร์ร่วมกับไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) ผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสาร (Vortex Mixer) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ความร้อนที่ 160 องศาเซลเซียสด้วยเครื่อง Magnetic Stirrer Hot Plate เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีด้วยกล้องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ทำการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX) ศึกษาลักษณะหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟลูอริเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ (Transfared Spectrometer; FT-IR)



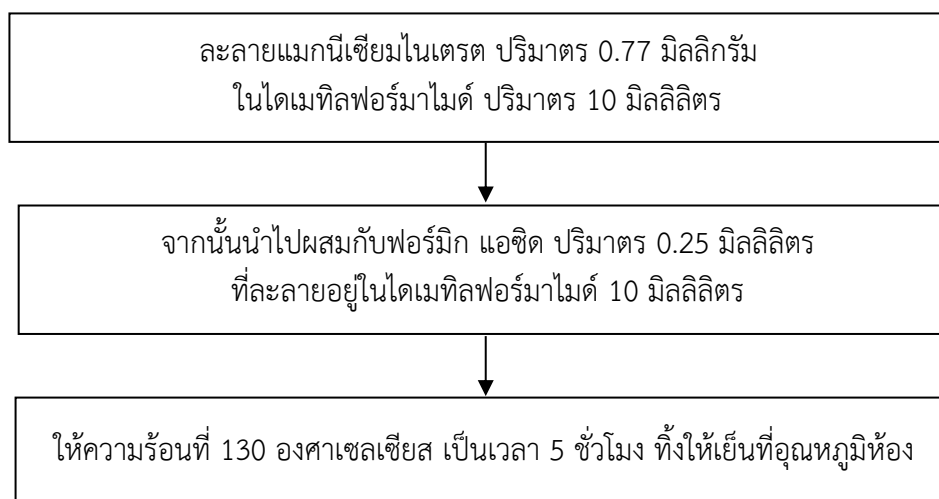
ภาพประกอบ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Cu-MOFs

3.4.2 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Mg-MOFs

นำสารตั้งต้น คือ แมกนีเซียมไนเตรต Mg_2NO_3 และฟอร์มิก แอซิด CH_2O_2 มาละลายในบีกเกอร์ร่วมกับไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) บ่นผสมด้วยเครื่องผสม (Vortex mixer) เป็นเวลา 5 นาที และให้ความร้อนที่ 130 องศาเซลเซียสด้วย magnetic stirrer hotplate เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น นำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) วิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle Size) วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก



ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX) ศึกษา ลักษณะหมู่ฟังก์ชันด้วยฟลูออรีเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Transfired Spectrometer; FT-IR)

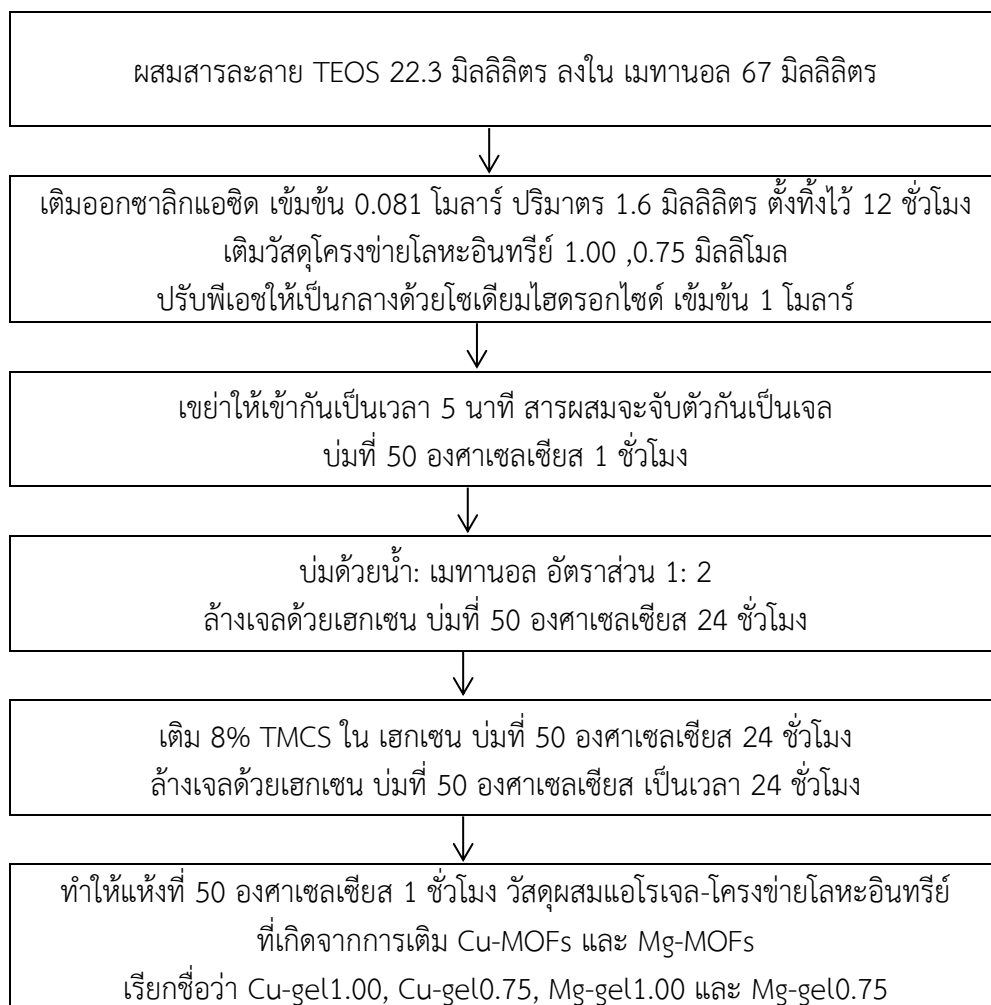


ภาพประกอบ 3.3 การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Mg-MOFs

3.4.3 การสังเคราะห์วัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยวิธีการโซลเจล

ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการทำให้เกิดเจลโดยการใส่เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต เป็นสารตั้งต้น เติมสารละลายกรดและเบส เพื่อกระตุ้นให้เกิดเจล ขั้นตอนการบ่มเจล เป็นขั้นตอน การพัฒนาโครงสร้างเพิ่มความแข็งแรงและปรับปรุงพื้นที่ผิวให้แก่เจล และสุดท้ายคือขั้นตอนการทำแห้ง วิธีการ คือนำ Tetraethyl Orthosilicate: TEOS 22.3 มิลลิลิตร มาละลายในเมทานอล 67 มิลลิลิตร เติมกรด Oxalic acid 0.004 โมล 2 มิลลิลิตร กวนผสมด้วยเครื่องเขย่าผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับ pH ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เติม MOFs แล้วเขย่าผสมเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปบ่ม ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำเจลที่ได้ไปบ่มสารละลายน้ำต่อเมทานอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพิ่มความแข็งแรงให้กับเจลโดยบ่มกับสารละลายเอทิลีนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และปรับเคมี ผิวด้วย Trimethyl Chlo- Rosilane (TMCS) 0.0632 โมล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาทำแห้ง ที่สภาวะความดันบรรยากาศปกติ 50 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ตามลำดับ จะได้วัสดุผสมแอรเจล- โครงข่ายโลหะอินทรีย์นำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Multipoint Surface Area Analyzer Model; BET วิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX) ศึกษาลักษณะหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเครื่องฟูรีเยอร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟรา เรดสเปกโตรมิเตอร์ (Transfired Spectrometer; FT-IR) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer; XRD ทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis; TGA)





ภาพประกอบ 3.4 แผนผังการสังเคราะห์วัสดุผสมแอโรเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์

3.5 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพ

ศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Micro- scope; SEM) ที่กำลังขยาย 500 และ 1,000 เท่า ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer (BET) ที่มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิจนุโลก

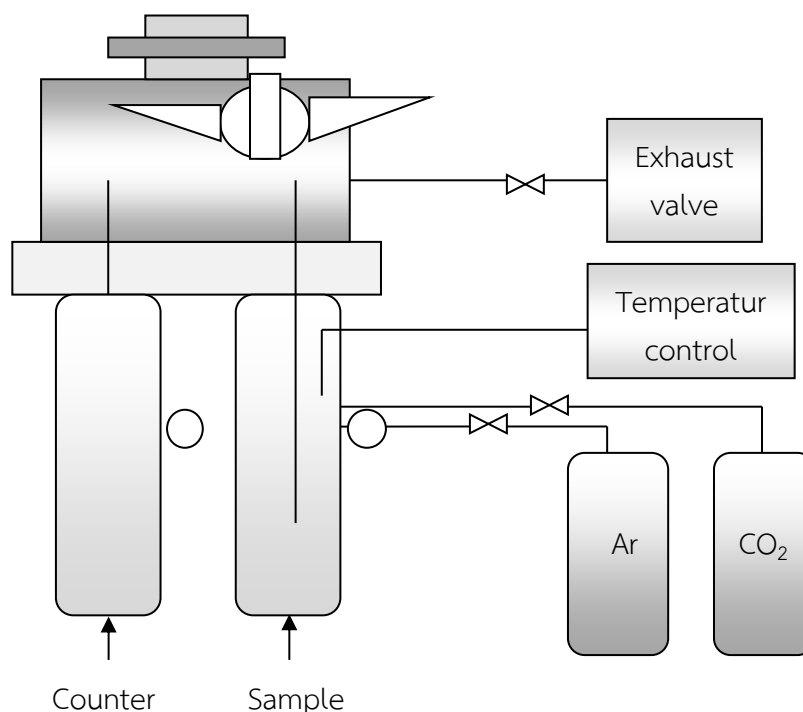


3.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางเคมี

ศึกษาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสม แอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX ศึกษา ลักษณะหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเครื่อง Fourier Transferred Spectrometer; FT-IR ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง $4,000\text{ cm}^{-1}$ ณ ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุ โครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer; XRD ณ ศูนย์เครื่องมือกลางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.7 ทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

วิเคราะห์หาปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่าย โลหะอินทรีย์ด้วยเทคนิคเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis; TGA รุ่น SDTQ600) โดยไหลผ่านก๊าซอาร์กอน (Ar 99.99%) ที่อุณหภูมิสูงสุด 110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นให้น้ำหนักลดลงจนคงที่ จากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 55 องศาเซลเซียสให้คงที่จากนั้น นำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (99.99%) โดยมีอัตราการไหล 14 มิลลิลิตรต่อนาที ไหลผ่านเข้าไปในระบบ จากนั้นบันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง



ภาพประกอบ 3.5 รูปแบบการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA) ที่มา Putkham (2010)



บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปราย

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ ตรวจสอบเอกลักษณ์ และคุณสมบัติการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอร์เจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOFs) 2 ชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ด้วยวิธีอย่างง่ายซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Putkham และ Thomas (2012) ทำการตรวจสอบคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาก่อน จากนั้นนำ MOFs ทั้ง 2 ชนิด มาขึ้นรูปโดยผ่านกระบวนการโซลเจล ที่ความเข้มข้นของ MOFs ต่างกัน โดยมี TEOS (tetraethylsilicate) เป็นสารตั้งต้น ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและคุณสมบัติทางเคมีบางประการ คือ ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวภายนอกโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) วิเคราะห์พื้นที่ผิว (Multipoint Surface Area Analyzers Model; BET) วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transformed Spectrometer; FT-IR วิเคราะห์องค์ประกอบสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) และทดสอบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคเครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis; TGA) โดยผลการศึกษามีดังนี้

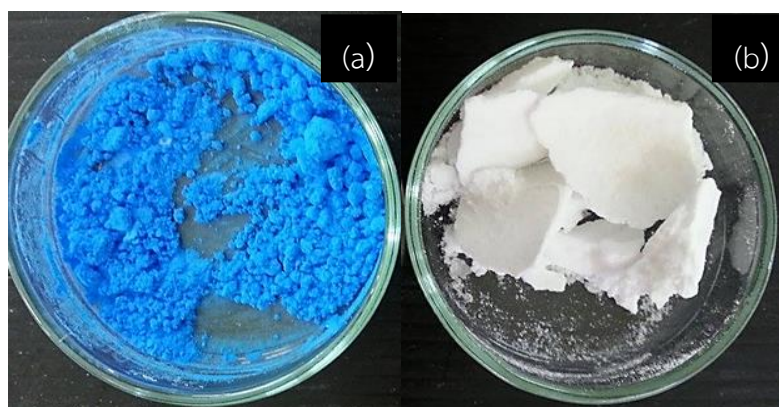
4.1 ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป

ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยทำการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ขึ้นสองชนิด คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ด้วยเทคนิคโซลโวลเทอร์มอล ซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Putkham และ Thomas (2012) ศึกษาลักษณะภายนอกของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

4.1.1 ศึกษาลักษณะภายนอกของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป

ศึกษาลักษณะภายนอกของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ได้พบว่า ทั้ง 2 ชนิด มีลักษณะเป็นผงละเอียด Cu-MOFs มีสีฟ้าที่เกิดจากคอปเปอร์ ส่วน Mg-MOFs ไม่มีสี มีความมันวาว ดังภาพประกอบ 4.1 (a) ลักษณะภายนอกของ Cu-MOFs และ (b) ลักษณะภายนอกของ Mg-MOFs



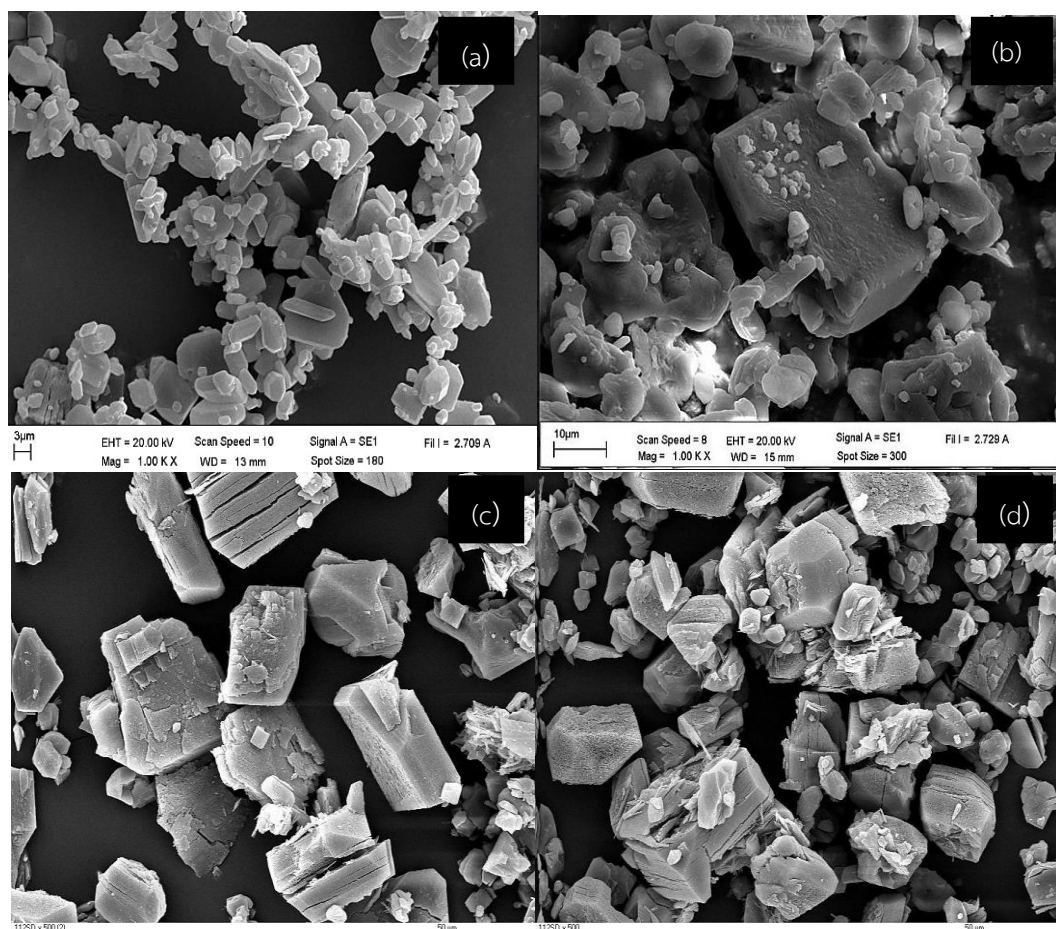


ภาพประกอบ 4.1 แสดงภาพลักษณะภายนอกของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิด (a) Cu-MOFs มีลักษณะเป็นผง มีสีฟ้าที่เกิดจากคอปเปอร์ (b) Mg-MOFs เป็นผงสีขาว มีความขาว

4.1.2 ศึกษาลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูปด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

นำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิด มาดัดให้ละเอียดศึกษา ลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) พบว่า ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 3 ไมโครเมตร Cu-MOFs มีลักษณะเป็นผลึก กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 10 ไมโครเมตร Mg-MOFs มีลักษณะเป็นผลึกและมีการเกาะกลุ่มกัน ผิวหน้าผลึกของ MOFs ทั้งสองมีความขรุขระและพบช่องว่าง (รูพรุน) โดยเกิดจากการรวมตัวกันเป็นโครงข่ายของไอออนโลหะกับลิแกนด์ของสารอินทรีย์ในลักษณะโครงข่ายสามมิติ ทำให้เกิดช่องว่างหรือรูพรุนกระจายอยู่ในโครงสร้างอย่างสม่ำเสมอ ดังภาพประกอบ 4.2 (a) และ (b) เมื่อนำภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยของผู้ที่ศึกษามาก่อน คือ Jeffrey et al (2006) และ Putkham และ Thomas (2012) ที่สังเคราะห์ MOFs ชนิด $[Mg_3(O_2CH)_6DMF]$ และ $[Cu(isonicotinate)_2DMF]$ ตามลำดับ พบว่าลักษณะผลึกของวัสดุทั้งหมดมีความคล้ายกัน คือ ผิวหน้าผลึกนั้นมีความขรุขระ และมีช่องว่างหรือรูพรุนกระจายอยู่ระหว่างผลึกอย่างสม่ำเสมอ ดังภาพประกอบ 4.2





ภาพประกอบ 4.2 เปรียบเทียบภาพถ่ายวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน (a), (b) คือ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ที่ กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 3 ไมโครเมตร (c), (d) คือ [Cu(isonicotinate)₂DMF] และ [Mg₃(O₂CH)₆-DMF] ที่กำลัง ขยาย 500 เท่า สเกล 50 ไมโครเมตร โดยวัสดุทั้งหมดมีผิวหน้าผลึกที่ขรุขระ และพบช่องว่างหรือรูพรุนกระจายตัวอยู่ระหว่างผลึกอย่างสม่ำเสมอ

4.2 คุณลักษณะทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป

4.2.1 ศึกษาธาตุเชิงปริมาณของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูปด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDX)

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณโดยเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิด พบว่า วัสดุผสมชนิด Cu-MOFs มีธาตุคาร์บอน 52.56% ออกซิเจน 20.76% คอปเปอร์ 26.69% เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วน Mg-MOFs มีธาตุคาร์บอน 14.32% ออกซิเจน 62.28% และแมกนีเซียม 20.13% เป็นองค์ประกอบหลักซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิดเกิดจากการรวมตัวกันของโลหะและสารอินทรีย์ ดังตาราง 4.1

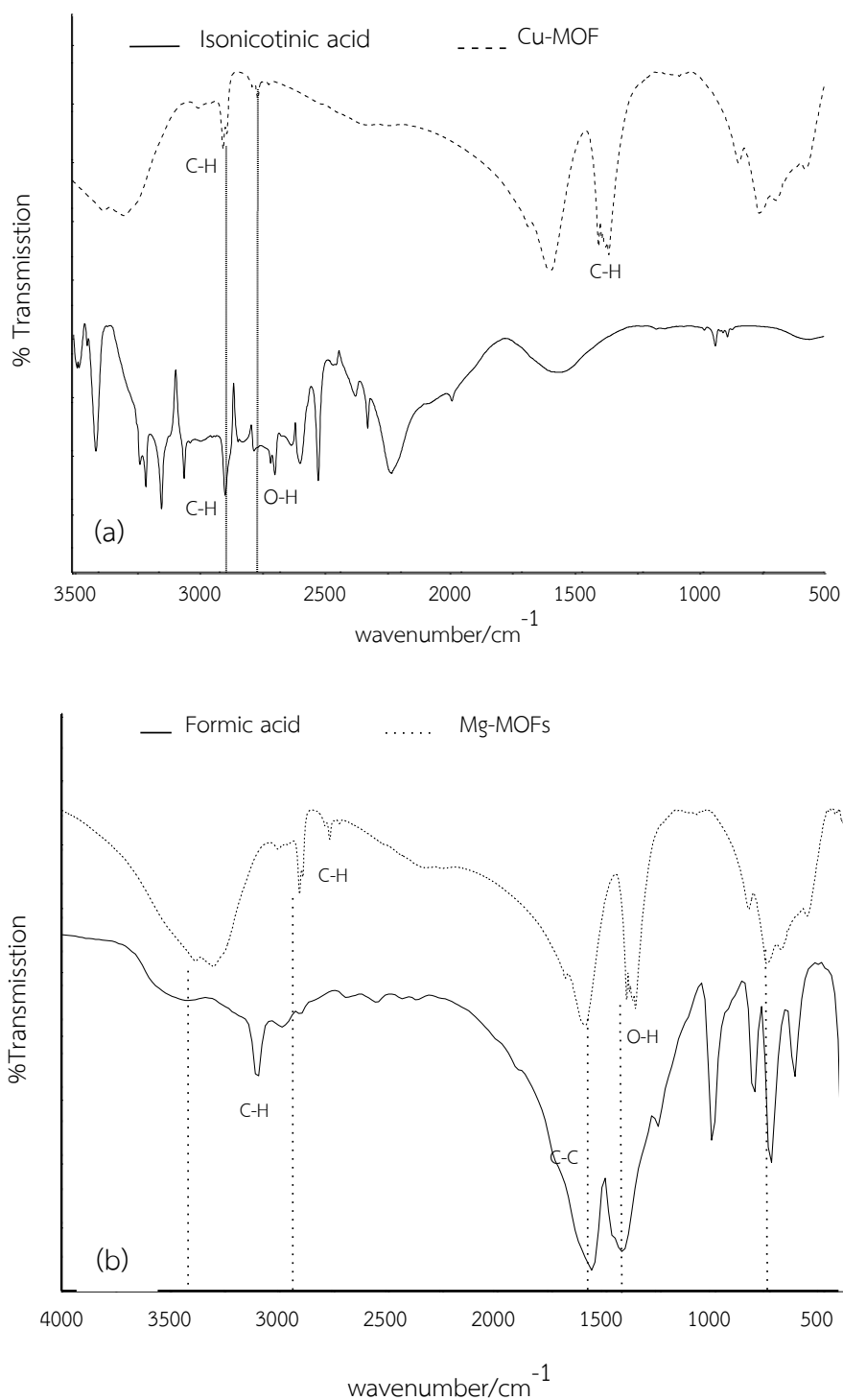
ตาราง 4.1 การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้

ชนิดของธาตุ	ปริมาณร้อยละ (น้ำหนักโดยเฉลี่ย)	
	Cu-MOFs	Mg-MOFs
คาร์บอน C	52.56%	14.32%
ออกซิเจน O	20.76%	62.28%
คอปเปอร์ Cu	26.69%	-
แมกนีเซียม Mg	-	20.13%

4.2.2 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์โดยการนำมาบดให้มีขนาดเล็ก ผสมตัวอย่างเข้ากับ KBr ในโถรงบดสาร โดยให้ตัวอย่างมีความเข้มข้น ประมาณ 0.01% บดสาร ให้ละเอียดโดยให้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ใส่ตัวอย่างที่บดในแม่พิมพ์นำไปอัดด้วยเครื่องอัด ไฮดรอลิกทิ้งไว้ 1-2 นาที วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) ที่ช่วงความยาวคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ จากนั้นนำหมู่ฟังก์ชันของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่นำมาสังเคราะห์ ดังภาพประกอบ 4.3 (a) เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของ Cu-MOFs ที่สังเคราะห์ได้เองกับ หมู่ฟังก์ชันของ Isonicotinic Acid และ (b) เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของ Mg-MOFs ที่สังเคราะห์ได้เอง กับหมู่ฟังก์ชันของ Formic Acid โดยพบว่า MOFs ที่สังเคราะห์ได้และสารอินทรีย์ที่นำมาสังเคราะห์นั้น ตอบสนองต่อรังสีอินฟราเรดที่ตำแหน่งเดียวกัน คือ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล และอัลเคน (C-H)





ภาพประกอบ 4.3 เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้จากสารอินทรีย์ที่นำมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ (a) หมู่ฟังก์ชันของ Cu-MOFs และ Isonicotinic acid (b) หมู่ฟังก์ชันของ Mg-MOFs และ Formic acid พบว่าวัสดุทั้งหมดตอบสนองต่ออินฟราเรดที่ตำแหน่งเดียวกัน แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและอัลเคน



ตาราง 4.2 เปรียบเทียบช่วงความยาวคลื่น (Cm^{-1}) ที่พบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้กับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดอื่น

Functional group	Cu-MOF	Mg-MOF	[Cu(isonicotinate) ₂ DMF]
$\nu(\text{O-H})$ hydroxyl	3469	3304	3426
$\nu(\text{C-H})$ alkane	3089	3099	3063
$\nu(\text{C=O})$ carboxylic acid	1676	1685	1713
$\nu(\text{C-O})$ ester	1389	1364	1385
$\nu(\text{C=C})$ alkene	1605	1592	-

ที่มา Putkham (2009)

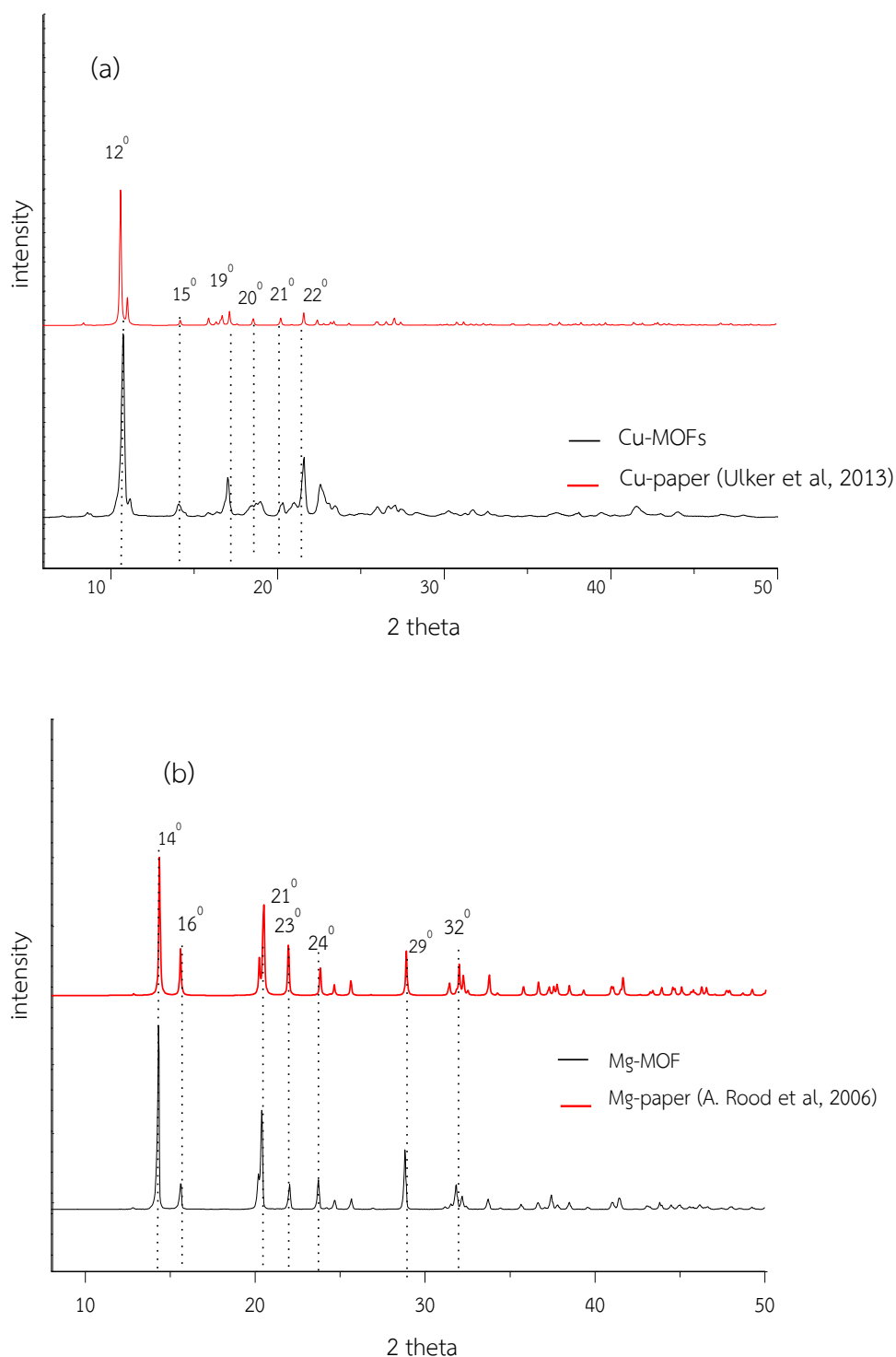
4.2.3 ศึกษาองค์ประกอบสารของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูปด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

ศึกษาองค์ประกอบสารของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยนำตัวอย่างไปบดให้ละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) พร้อมกันนี้ได้เปรียบเทียบกับผลงานของผู้ศึกษามาก่อน คือ Ulker et al (2013) โดยได้สังเคราะห์ [Cu(isonicotinate)₂DMF] และ Rood et al (2006) ซึ่งสังเคราะห์ [Mg₃(O₂CH)₆DMF] พบว่า ให้ตำแหน่งมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) บนเอ็กซ์เรย์ฟิสิกส์ในตำแหน่งเดียวกัน ดังตาราง 4.3 แสดงว่า วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองชนิด มีองค์ประกอบของสารเหมือนกันกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีผู้ศึกษามาก่อนดังแสดงในภาพประกอบ 4.4 (a) และ (b) เปรียบเทียบเอ็กซ์เรย์ฟิสิกส์ของ Cu-MOFs และ Mg-MOFs ที่สังเคราะห์ได้เองกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน

ตาราง 4.3 เปรียบเทียบมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน

ตัวอย่าง	2θ (มุมของการเลี้ยวเบน)						อ้างอิง
Cu-MOFs	12.6°	15.8°	19.8°	20.7°	21.6°	22.1°	สังเคราะห์ได้
[Cu(isonicotinate) ₂ DMF]	12°	15°	19°	20°	21°	22°	Ulker et al, 2013
Mg-MOFs	14.7°	16.7°	21.6°	23.3°	24.8°	29.4°	สังเคราะห์ได้
[Mg ₃ (O ₂ CH) ₆] _n	14°	16°	21°	23°	24°	29°	Rood et al, 2006





ภาพประกอบ 4.4 เปรียบเทียบเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้กับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน (a) สีน้ำเงิน คือ Cu-MOFs สีดำ คือ [Cu(isonicotinate)₂DMF] และ (b) สีน้ำเงิน คือ Mg-MOFs สีดำ คือ [Mg₃(O₂CH)₆] โดย MOFs ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด มีมุมของการเลี้ยวเบนบนเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ในตำแหน่งเดียวกันกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน แสดงว่า MOFs ที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบสารชนิดเดียวกันกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษามาก่อน

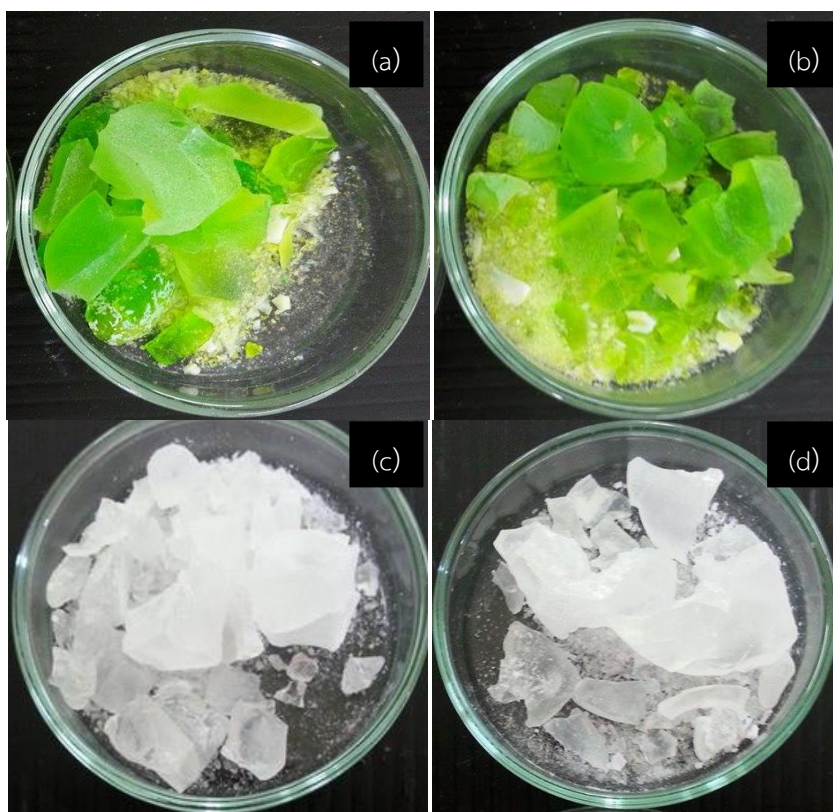


4.3 การศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

การศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยสังเคราะห์วัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ขึ้น 4 ชนิด คือ Cu-gel 0.75 Cu-gel 1.00 Mg-gel 0.75 และ Mg-gel 1.00 ด้วยกระบวนการโซลเจล จากนั้นนำไปศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope; SEM และศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Langmuir Surface Area

4.3.1 การศึกษาลักษณะภายนอกของวัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

ศึกษาลักษณะภายนอกของวัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ 4 ชนิด พบว่าวัสดุทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะเป็นผลึกที่ขนาดใหญ่ขึ้น Cu-gel 0.75 และ Cu-gel 1.00 มีสีเขียวใส มีความมันวาว ส่วน Mg-gel 0.75 และ Mg-gel 1.00 ไม่มีสีและมีความมันวาว โดยผลึกที่ใหญ่ขึ้นเกิดจากการที่แอรเจลเป็นตัวรองรับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ดังภาพประกอบ 4.5

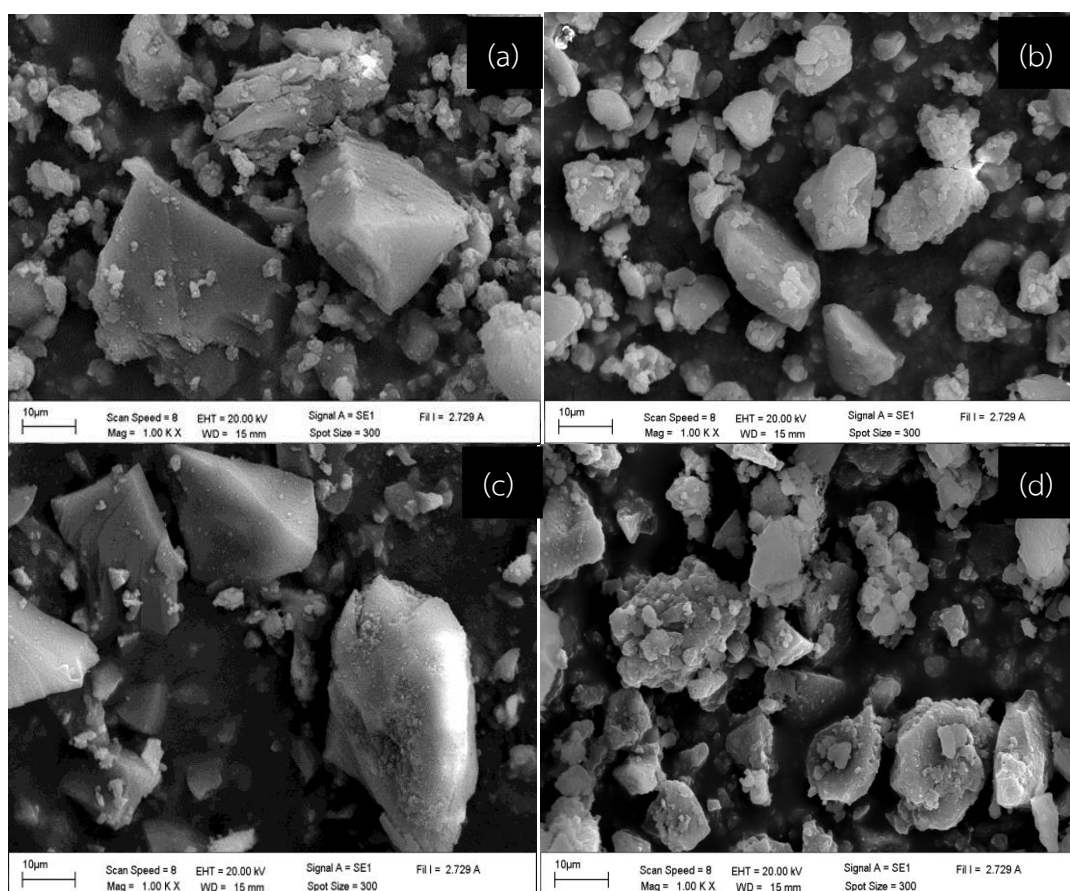


ภาพประกอบ 4.5 แสดงลักษณะภายนอกของวัสดุผสมแอรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

(a) Cu-gel 1.00 (b) Cu-gel 0.75 (c) Mg-gel 1.00 และ (d) Mg-gel 0.75

4.3.2 การศึกษาลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

นำวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด มาบดให้มีขนาดเล็ก แล้วศึกษา ลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 10 ไมโครเมตร พบว่า วัสดุทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะ เป็นผลึก ที่มีการเกาะกลุ่มกัน ขนาดของผลึกใหญ่ขึ้นเนื่องจากมีแอโรเจลเป็นตัวรองรับวัสดุโครงข่าย โลหะอินทรีย์ ผิวหน้าของผลึกมีความขรุขระ และมีช่องว่างหรือรูพรุนกระจายอยู่ระหว่างผลึก อย่างสม่ำเสมอ ดังภาพประกอบ 4.6



ภาพประกอบ 4.6 ภาพถ่ายลักษณะทางจุลภาคพื้นผิวของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ 20 กิโลโวลต์ กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 10 ไมโครเมตร (a) Cu-gel 1.00 (b) Cu-gel 0.75 (c) Mg-gel 1.00 และ (d) Mg-gel 0.75 พบว่า วัสดุทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะเป็นผลึกที่มีการเกาะกลุ่ม ผิวของผลึกมีความขรุขระ ระหว่างผลึกมีการกระจายตัวของช่องว่างหรือรูพรุน ที่สม่ำเสมอ

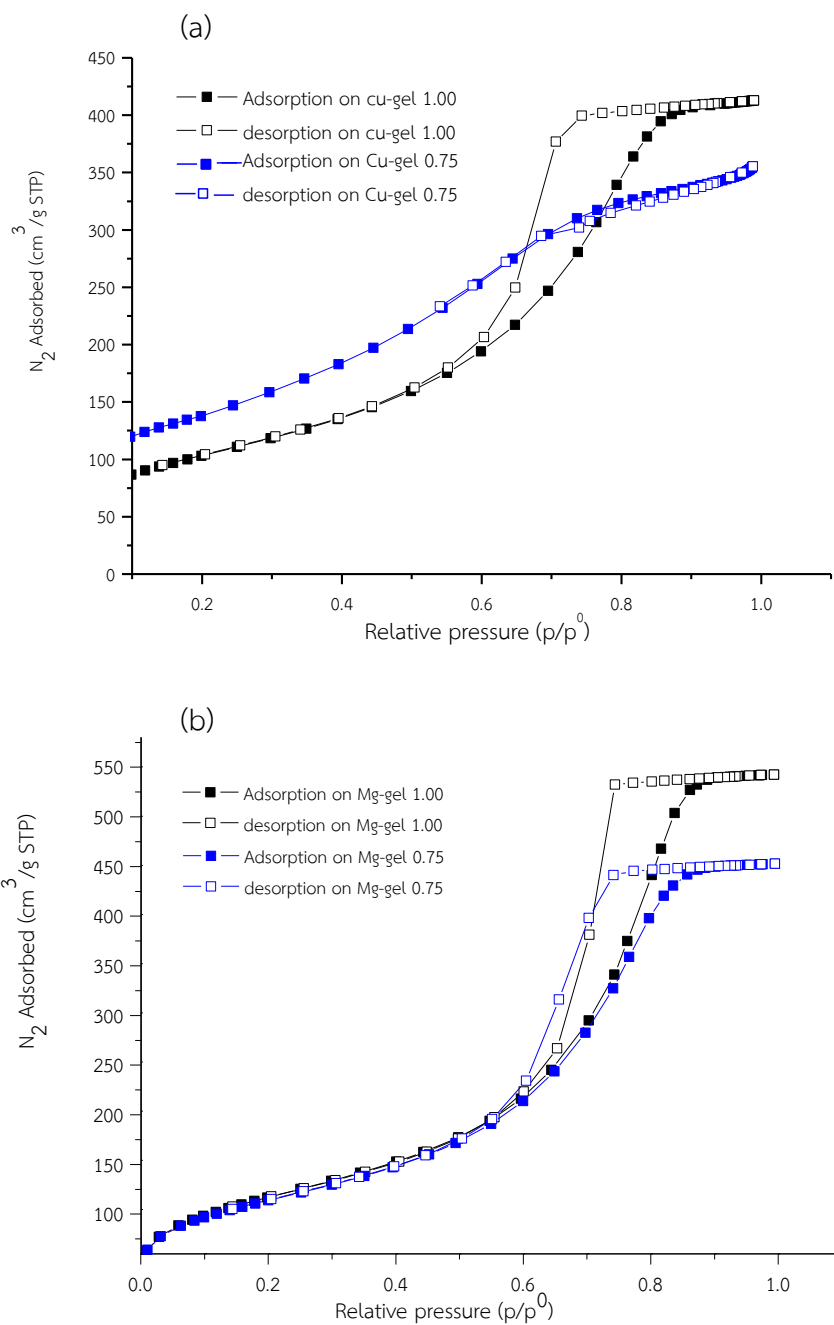
4.3.3 การศึกษาพื้นที่ผิวด้วยสมการ Langmuir Surface Area

นำวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด ที่สังเคราะห์ไปทำการทดสอบ การดูดซับก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส พบว่า ลักษณะการดูดซับก๊าซไนโตรเจน เป็นแบบชนิด IV ตามการจำแนกของ IUPAC ดังภาพประกอบ 4.7 (a) และ (b) แสดงความสามารถ ในการดูดซับและการคายซับของก๊าซไนโตรเจนของ Cu-MOFs และ Mg-MOFs จากภาพประกอบ 4.7 (a) พบว่า เส้นกราฟการคายซับของ Cu-gel 0.75 จะเกิดวงรอบ hysteresis เนื่องจากการควบแน่น Capillary ในรูพรุนทำให้เกิดการคายซับได้ยากเพราะต้องเอาชนะแรง Capillary แสดงให้เห็นว่าวัสดุ ทั้ง 4 ชนิด ส่วนใหญ่มีรูพรุนในระดับกลางหรือ Mesopore คือ มีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2-50 นาโนเมตร ($20-200 \text{ \AA}$) และเมื่อนำกราฟการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุทั้ง 4 ชนิด มาคำนวณ เพื่อหาพื้นที่ผิวด้วยสมการ Langmuir Surface Area ได้ผลดังตาราง 4.5 ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุทั้งสองชนิด มีพื้นที่ผิวสูงชันประมาณ 200 เท่า เมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป โดยพื้นที่ผิวที่สูงชันเกิด จากรูพรุนของแอโรเจลที่เป็นตัวรองรับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ดังจะเห็นได้จากกราฟการกระจายตัว ของรูพรุนและกราฟการกระจายของขนาดอนุภาคในวัสดุ ดังภาพประกอบ 4.8 และ 4.9

ตาราง 4.4 เปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะที่สังเคราะห์ได้ กับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป และวัสดุผสมแอโรเจลชนิดอื่น

ตัวอย่าง	S_{BET} (m^2/g)	Surface Area (m^2/g)	V_p (cm^3/g) ปริมาตรรูพรุน	D_p (nm) เส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ย ของรูพรุน	อ้างอิง
Cu-MOF	176	210	0.07	3.7	สังเคราะห์ได้
Mg-MOF	150	104	0.04	4.5	สังเคราะห์ได้
Silica aerogel	369	475	0.01	6.90	Prabhu et al, 2015
Cu-gel 1.00	n/a	699	n/a	5.1	สังเคราะห์ได้
Cu-gel 0.75	495	636	0.03	4.4	สังเคราะห์ได้
Mg-gel 1.00	n/a	599	n/a	5.4	สังเคราะห์ได้
Mg-gel 0.75	418	537	0.01	7.4	สังเคราะห์ได้

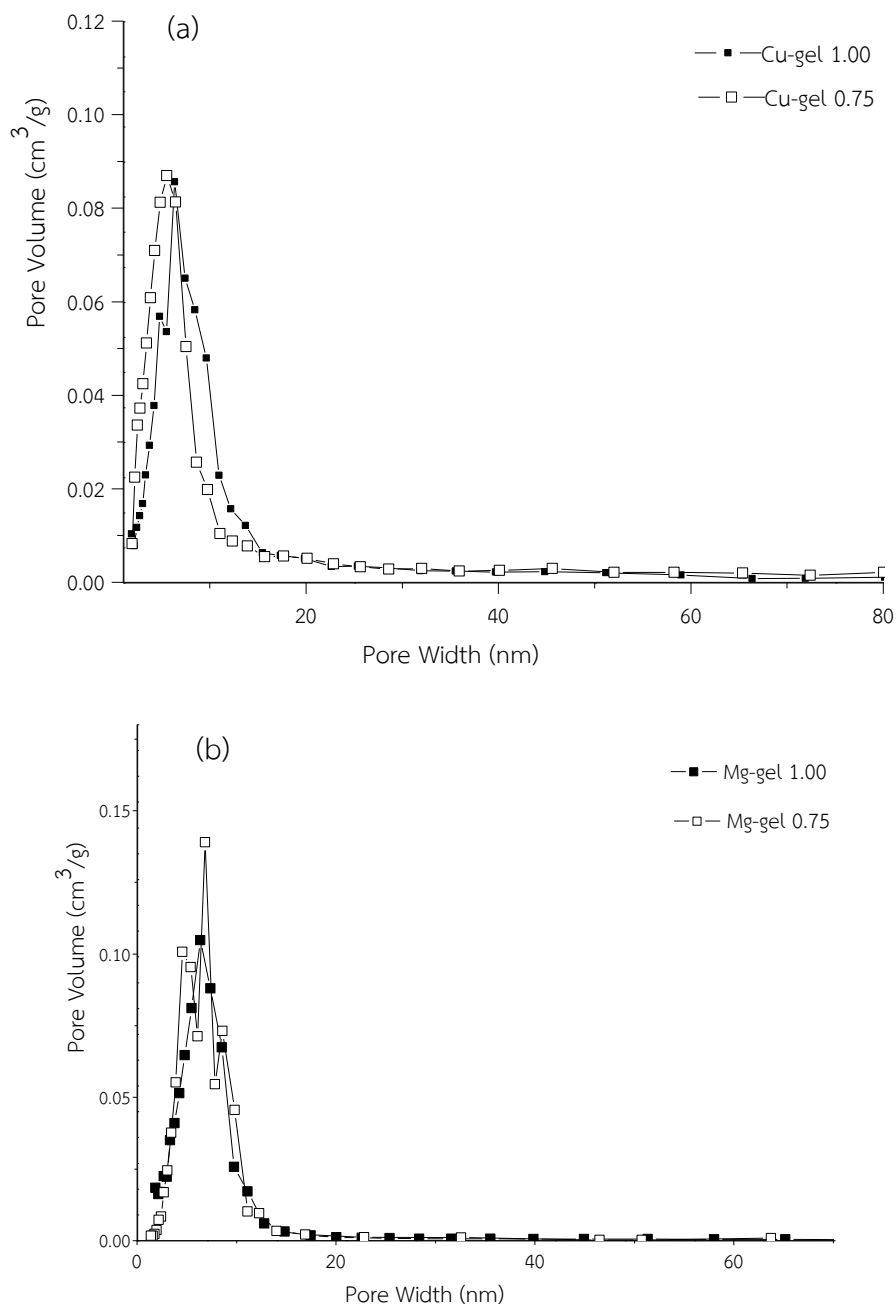




ภาพประกอบ 4.7 กราฟการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส (a) Cu-gel 1.00, Cu-gel 0.75 (b) Mg-gel 1.00, Mg-gel 0.75

จากภาพประกอบ 4.7 พบว่า ที่ความเข้มข้น 1.00 mM วัสดุผสมจะมีความสามารถในการดูดซับมากกว่า 0.75 mM เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่า นอกจากนี้เส้นกราฟการคายซับของ Cu-gel 0.75 นั้นเกิดวงรอบ Hysteresis ซึ่งเป็นลักษณะของการดูดซับชนิดที่ IV ตามการจำแนกของ IUPAC แสดงให้เห็นว่าวัสดุทั้ง 4 ชนิด มีรูพรุนอยู่ในระดับกลาง

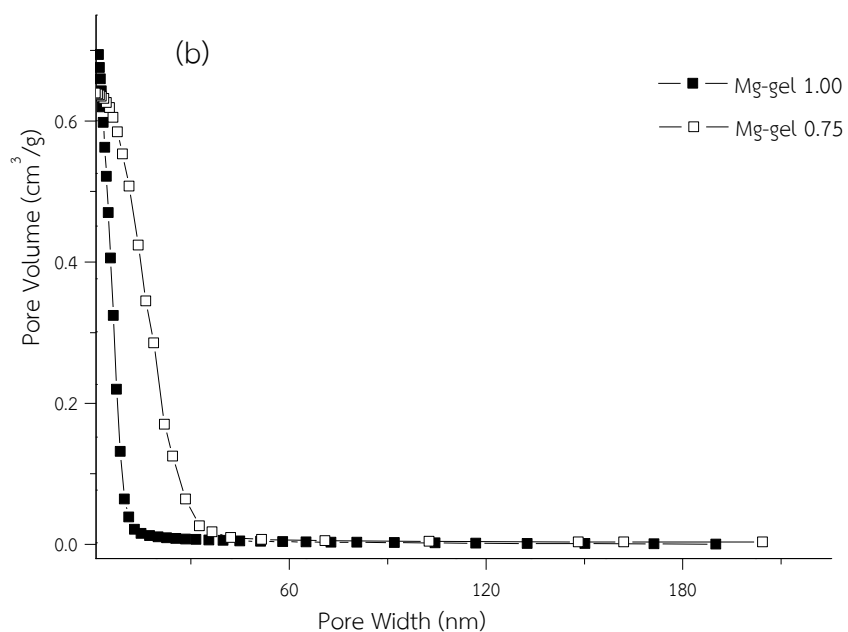
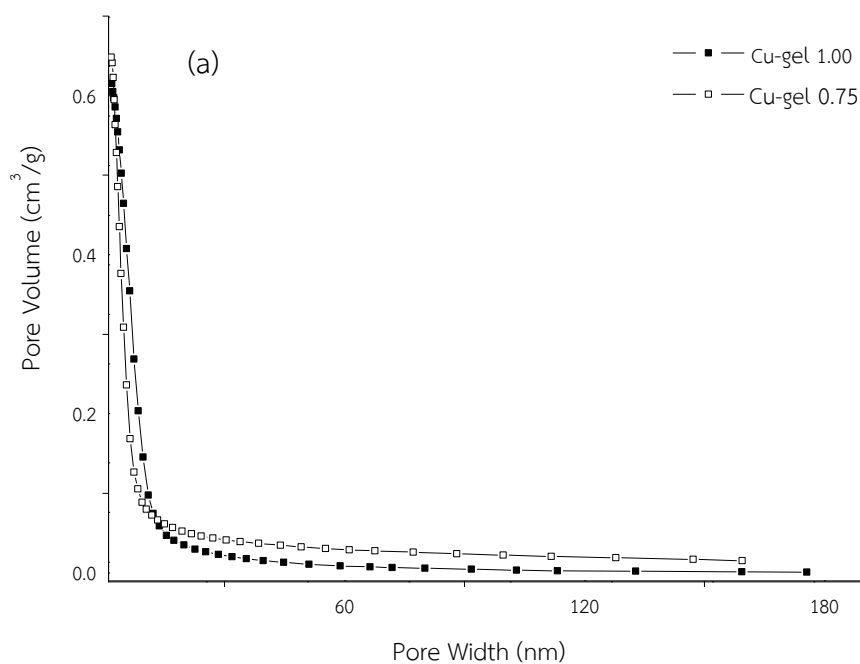




ภาพประกอบ 4.8 กราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (a) Cu-gel 1.00, Cu-gel 0.75 และ (b) Mg-gel 1.00, Mg-gel 0.75

จากภาพ 4.8 พบว่า วัสดุผสมที่ความเข้มข้น 1.00 mM มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนมากกว่า 0.75 mM โดยในช่วงรูพรุนขนาด 5-10 นาโนเมตร Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 1.00 ให้ปริมาตรรูพรุนสูงสุด คือ 0.09 และ 0.14 cm^3/g ตามลำดับ





ภาพประกอบ 4.9 กราฟการกระจายตัวของอนุภาค ใน (a) Cu-gel 1.00, Cu-gel 0.75
 (b) Mg-gel 1.00, Mg-gel 0.75

จากภาพ 4.9 พบว่า วัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด ให้ปริมาณรูพรุนสูง ในช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 5-10 นาโนเมตร เป็นช่วงของรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2-50 นาโนเมตร



4.4 คุณลักษณะทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

4.4.1 ศึกษาธาตุเชิงปริมาณของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDX)

ศึกษาธาตุเชิงปริมาณของวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง พบว่า Cu-gel 1.00 และ Cu-gel 0.75 มีธาตุคาร์บอน ออกซิเจน ซิลิกา คอปเปอร์ เป็นองค์ประกอบหลัก Mg-gel 1.00 และ Mg-gel 0.75 มีธาตุคาร์บอน ออกซิเจน ซิลิกา แมกนีเซียม และคลอรีน เป็นองค์ประกอบหลัก ดังตาราง 4.4 แสดงปริมาณของธาตุที่พบในวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด

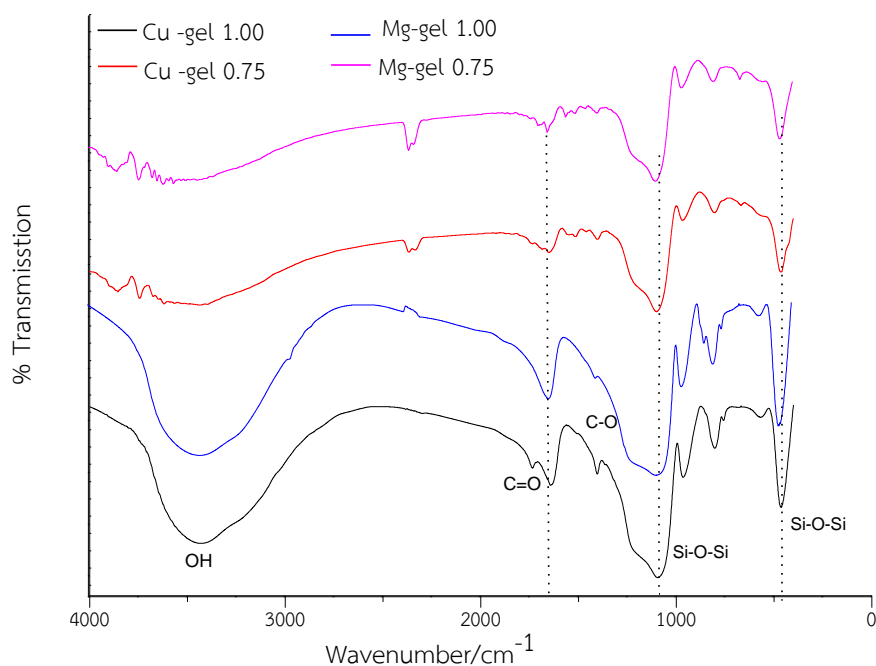
ตาราง 4.5 การศึกษาธาตุเชิงปริมาณของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้

ชนิดของธาตุ	ปริมาณร้อยละ (น้ำหนักโดยเฉลี่ย) %			
	Cu-gel 1.00	Cu-gel 0.75	Mg-gel 1.00	Mg-gel 0.75
คาร์บอน C	16.10	-	6.20	13.79
ออกซิเจน O	43.24	14.02	49.13	42.54
คอปเปอร์ Cu	5.62	06.94	-	-
แมกนีเซียม Mg	-	-	1.82	1.79
ซิลิกา Si	35.04	79.94	41.39	39.24
คลอรีน Cl	-	-	1.46	02.63

4.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 4 ชนิด โดยการนำมาบดให้มีละเอียด ผสมตัวอย่างเข้ากับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในโกร่งบดสาร โดยให้ตัวอย่างมีความเข้มข้น ประมาณ 0.01 เปอร์เซ็นต์ และบดตัวอย่างให้ละเอียดโดยให้มีการกระจายตัวของวัสดุผสมใน (Kbr) โพแทสเซียมโบรไมด์อย่างสม่ำเสมอ ใส่ตัวอย่างที่บดแล้วลงในแม่พิมพ์ และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ทิ้งไว้ 1-2 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) ที่ช่วงความยาวคลื่น 400-4000 cm^{-1} พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 1100 และ 460 cm^{-1} วัสดุผสมทั้ง 4 ชนิดตอบสนองต่อรังสีอินฟราเรดด้วยรูปแบบเดียวกัน แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของหมู่ Si-O-Si ซึ่งเป็นกลุ่มของซิลิกอนในช่วงความยาวคลื่น 3469, 1647 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน O-H และหมู่ฟังก์ชัน C-H ในช่วงความยาวคลื่น 2800-3000 cm^{-1} ดังภาพประกอบ 4.10





ภาพประกอบ 4.10 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ทั้ง 4 ชนิด ซึ่งมีการตอบสนองต่อรังสีอินฟราเรดในตำแหน่งเดียวกันคือหมู่ฟังก์ชัน hydroxyl, Si-O-Si และหมู่ฟังก์ชัน Si-OH ซึ่งไม่พบหมู่ฟังก์ชันของซิลิกาใน MOFs ก่อนการขึ้นรูป

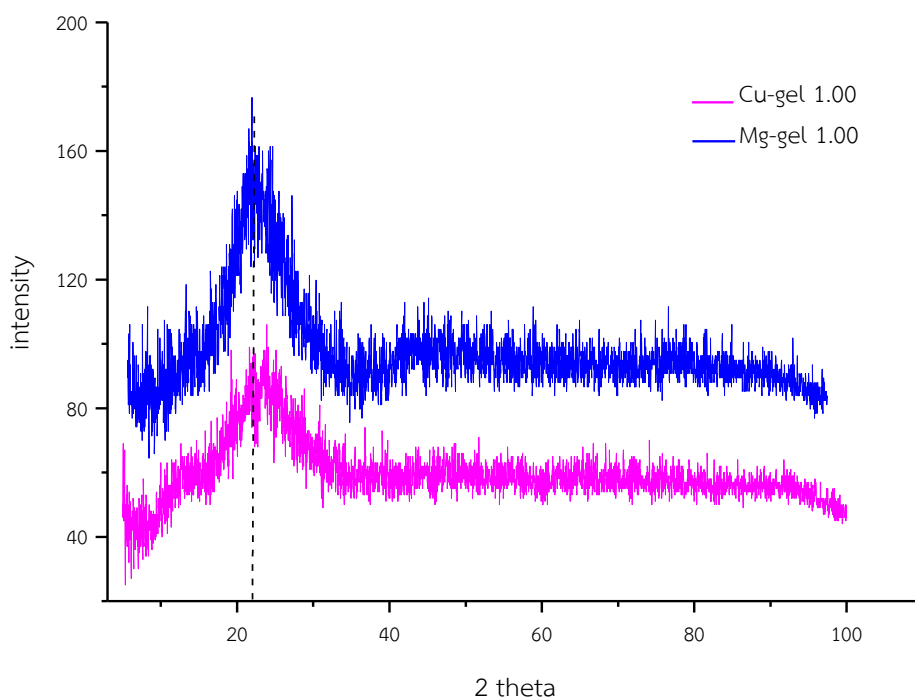
ตาราง 4.6 ช่วงความยาวคลื่นที่พบหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

หมู่ฟังก์ชัน	Cu-gel 1.00	Cu-gel 0.75	Mg-gel 1.00	Mg-gel 0.75
v(O-H) hydroxyl	3435	3304	3429	3426
v(C-H) alkane	2960	2845	2959	2836
v(C-O) ester	1647	1634	1653	1653
v(C=C) alkene	1648	1607	1641	1653
Si-O-Si silicon	1147	1095	1092	1100
Si-OH silanol	966	964	963	967



4.4.3 ศึกษาองค์ประกอบสารของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer; XRD

ศึกษาองค์ประกอบสารของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยการเลือกวัสดุผสมชนิด Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 1.00 มาศึกษา เนื่องจากที่ความเข้มข้น 1.00 mM นั้นวัสดุผสมมีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าที่ความเข้มข้น 0.75 mM โดยการนำตัวอย่างมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ให้ผลของเอ็กซ์เรย์ฟิวดังแสดงในภาพประกอบ 4.11 โดยจะเห็นได้ว่าในช่วง 20-25 ของมุมการเลี้ยวเบน (2θ) ซึ่งเป็นช่วงของซิลิกานั้น เอ็กซ์เรย์ฟิวดัชนีความเข้มข้นสูงกว่าปกติ โดยการที่เอ็กซ์เรย์ฟิวดัชนีค่า Intensity ต่ำ เนื่องจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ถูกห่อหุ้มด้วยซิลิกาแอโรเจล ซึ่งมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) หมายถึง มีโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก โดยโครงสร้างอสัณฐานของแอโรเจลเกิดจากขั้นตอนการทำให้เจลแห้งในกระบวนกรโซลเจล คือ เมื่อนำเจลมาทำแห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เจลจะเกิดเป็นรูพรุนและเป็นของแข็งอสัณฐาน และจากเอ็กซ์เรย์ฟิวดัชนีแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้นั้น มีซิลิกาแอโรเจลเป็นตัวรองรับอยู่จริง

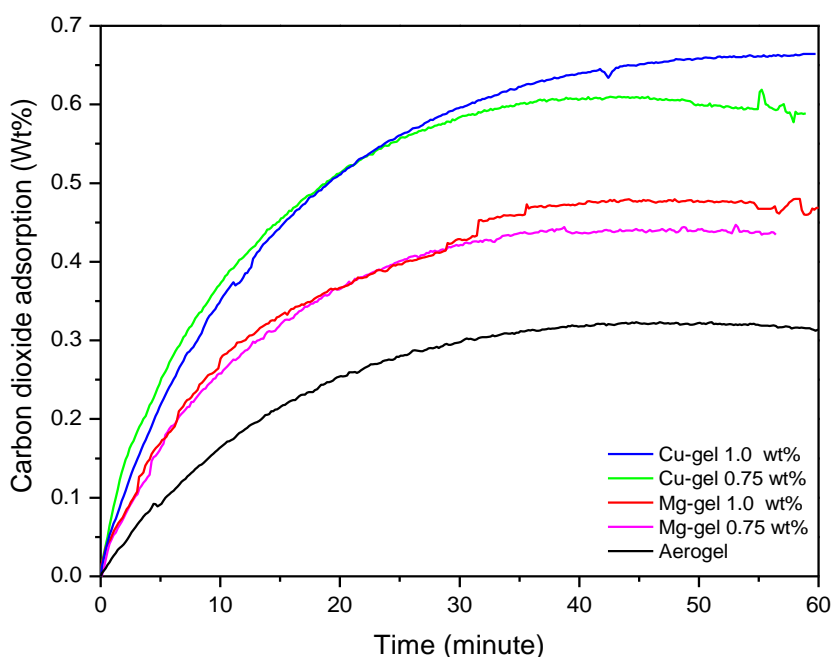


ภาพประกอบ 4.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 1.00



4.5 ศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Thermo-Gravimetric Analysis

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ความเข้มข้นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ 0.75 และ 1.00 mM โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลต่างของน้ำหนักเชิงความร้อน (thermo Gravimetric Analysis: TGA) ภายใต้สภาวะที่มี CO₂ ตัวอย่างจะถูกเผาโดยการให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ในบรรยากาศที่ควบคุมน้ำหนักของตัวอย่างจะมีการชั่งอย่างต่อเนื่อง ด้วยเครื่องชั่งที่มีความละเอียดสูง แล้วแสดงผลออกมาในรูปแบบเทอร์โมแกรมของการเปลี่ยนแปลงมวลที่พล็อตระหว่างความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่วัสดุดูดซับได้และเวลา แต่เนื่องจากฐานของน้ำหนักไม่เท่ากันผู้วิจัย จึงได้ทำการปรับให้ฐานกราฟเท่ากัน โดยการนอร์มัลไลซ์ (Normaliza- tion) ดังภาพประกอบ 4.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุผสม Cu-gel 1.00 มีความสามารถในการดูดซับได้ดีที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ 699 m²/g และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน 5.1 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดของรูพรุนขนาดกลาง และที่ผิวหน้าของแอโรเจลมีหมู่ฟังก์ชันที่เกาะจงบกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และนอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์ยังมีขั้ว ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนหรือขั้วคู่ระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของ MOFs ซึ่งเป็นพันธะที่มีแรงดึงดูดน้อยกว่าการดูดซับทางเคมีแต่มีแรงมากกว่าทางกายภาพ ทำให้เกิดการดูดซับและคายซับที่ผันกลับได้สมบูรณ์ (Yang et al., 2012)



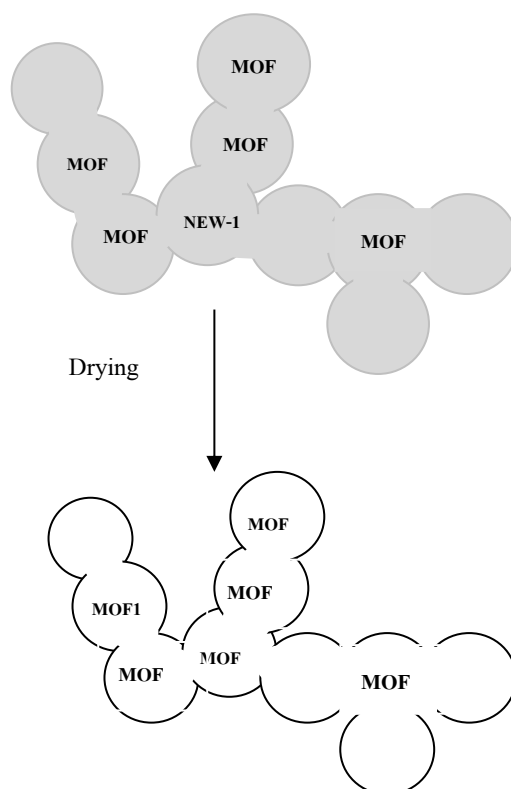
ภาพประกอบ 4.12 การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ ได้ทั้ง 4 ชนิด โดย Cu-gel 1.00 มีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงที่สุด คือ 0.65wt% รองลงมาคือ Cu-gel 0.75 Mg-gel 1.00 Mg-gel 0.75 ตามลำดับ



4.6 เปรียบเทียบผลของการใช้ปริมาณ MOFs ต่างกันในการสังเคราะห์วัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีผลต่อคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมี

4.6.1 เปรียบเทียบผลของการใช้ปริมาณ MOFs ต่างกันในการสังเคราะห์ Cu-gel

เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิดคือ Cu-gel 0.75 Cu-gel 1.00 Mg-gel 0.75 และ Mg-gel 1.00 พบว่า มีวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด ลักษณะภายนอกและทางจุลภาคพื้นผิวที่เหมือนกัน คือ Cu-gel เป็นผลึกสี่เหลี่ยม มีความมันวาว Mg-gel เป็นผลึกไม่มีสี มีความวาว ลักษณะผลึกของวัสดุทั้งหมดมีการเกาะกลุ่ม ผิวของผลึกมีความขรุขระ และมีการกระจายตัวของช่องว่างหรือรูพรุนระหว่างผลึก และพบการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน hydroxyl, Si-O-Si และ Si-OH เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด พบว่าที่ความเข้มข้น MOFs 1.00 mM ให้พื้นที่ผิวสูงกว่าความเข้มข้น 0.75 mM เนื่องจากจำนวน MOFs ที่ความเข้มข้น 1.00 mM จะให้มวลที่มากกว่า เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าที่ความเข้มข้น MOFs 1.00 mM มีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่า 0.75 mM เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงดังตาราง 4.7



ภาพประกอบ 4.13 เมื่อเติม MOFs ลงไปในกระบวนการโซลเจล MOFs จะไปกระจายตัวอยู่ในแอโรเจล ส่งผลให้ที่ความเข้มข้น 1.00 mM มีพื้นที่ผิวสูงกว่า 0.75 mM

ตาราง 4.7 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด

ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี	Cu-gel 0.75	Cu-gel 1.00	Mg-gel 0.75	Mg-gel 1.00
ลักษณะภายนอก	ผลึกสีเขียวใส มีความมันวาว	ผลึกสีเขียวใส มีความมันวาว	ไม่มีสี มีความมันวาว	ไม่มีสี มีความมันวาว
โครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิว	ผิวผลึกมีความขรุขระมีช่องว่างระหว่างผลึก	ผิวผลึกมีความขรุขระ มีช่องว่างระหว่างผลึก	ผิวผลึกมีความขรุขระ มีช่องว่างระหว่างผลึก	ผิวผลึกมีความขรุขระ มีช่องว่างระหว่างผลึก
พื้นที่ผิว	636 m ² /g	699 m ² /g	537 m ² /g	599 m ² /g
หมู่ฟังก์ชัน	hydroxyl, Si-O-Si, Si-OH	hydroxyl, Si-O-Si, Si-OH	hydroxyl, Si-O-Si, Si-OH	hydroxyl, Si-O-Si, Si-OH
ความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	0.022 mmolCO ₂ /g	0.0264 mmolCO ₂ /g	0.0176 mmolCO ₂ /g	0.0198 mmolCO ₂ /g

4.6.2 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ Cu-gel และ Mg-gel ที่ความเข้มข้น MOFs 1.00 mM

เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 1.00 พบว่า Cu-gel 1.00 มีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า Mg-gel 1.00 คือ 0.026 CO₂/g เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่า คือ 699 m²/g และ 0.03 cm³/g ตามลำดับ พื้นที่ผิวที่มากกว่าเกิดจาก Cu-gel ใช้โลหะทรานซิชันเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เนื่องจากโลหะเหล่านี้จะก่อตัวเป็นกลุ่มหรือหน่วยสร้างทุติยภูมิ (Metalclusters Or Secondary Building Unit: SBU) และสาร อินทรีย์ที่ทำมาเป็นสารตั้งต้น คือ Isonicotinic Acid ซึ่งเป็นลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่โลหะลิแกนด์ดังกล่าวสามารถเกิดพันธะได้หลายพันธะจึงทำให้เกิดโครงสร้างเป็นสามมิติ ทำให้เกิดรูพรุนจำนวนมากในโครงสร้าง (อภิพงษ์ พุฒคำ, 2013) เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Yan Cao et al (2013) ที่สังเคราะห์ MOFs นำมาผ่านกระบวนการโซลเจล พร้อมกับปรับปรุงเคมีผิวหน้าและทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่า มีความสอดคล้องกัน คือ MOFs ที่ผ่านการขึ้นรูปและปรับปรุงเคมีผิวหน้ามีพื้นที่ผิวและความสามารถในการดูดซับที่สูงขึ้น คือ จาก 2.67 เป็น 6.06 mmolCO₂/g



ตาราง 4.8 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอร์เจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้กับวัสดุชนิดอื่น

ลักษณะทางกายภาพและทางเคมี	Cu-gel 1.00	Mg-gel 1.00	TEPA-mg	TEPA-mg/DOBDC
พื้นที่ผิว	699 m ² /g	537m ² /g	230.5 m ² /g	886.41 m ² /g
ความสามารถในดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	0.0264 mmol CO ₂ /g	0.0198 mmol CO ₂ /g	2.67 mmol CO ₂ /g	6.06 mmol CO ₂ /g

ที่มา Yan Cao et al (2013)



บทที่ 5

สรุปผลการศึกษา

การศึกษากการสังเคราะห์ ตรวจสอบเอกลักษณ์ ทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอรโอเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ โดยสังเคราะห์ MOFs ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากนั้นขึ้นรูปผ่านกระบวนการโซลเจลที่มีซิลิกาแอรโอเจลเป็นตัวรองรับ MOFs จากนั้นศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller; BET ศึกษาลักษณะทางเคมีคือ ธาตุเชิงปริมาณของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectro-Meter; FT-IR) ศึกษาองค์ประกอบสารด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer; XRD และศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Thermo-gravimetric analysis สรุปผลดังนี้

5.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป

ศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิดเทียบกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีผู้ศึกษาก่อน พบว่า Cu-MOFs เป็นผงละเอียดมีสีฟ้า ซึ่งเกิดจากคอปเปอร์ และ Mg-MOFs เป็นผงไม่มีสี มีความมันวาวตามลำดับ ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด Cu-MOFs และ Mg-MOFs มีลักษณะเป็นผลึก ผิวหน้าของผลึกมีความขรุขระมีช่องว่าง (รูพรุน) ซึ่งเกิดจากตัวทำละลายที่ระเหยออกในขั้นตอนการทำแห้งกระจายอยู่ระหว่างผลึกอย่างสม่ำเสมอ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Putkham และ Thomas (2012) ศึกษาลักษณะทางเคมีของ MOFs พบว่า Cu-MOFs มีธาตุคาร์บอน 52.56% ออกซิเจน 20.76% คอปเปอร์ 26.69% เป็นองค์ประกอบ ส่วนวัสดุผสม Mg-MOFs มีธาตุคาร์บอน 14.32% ออกซิเจน 62.28% และแมกนีเซียม 20.13% เป็นองค์ประกอบ แสดงให้เห็นว่า MOFs ที่สังเคราะห์ได้มีการรวมตัวกันของโลหะและสารอินทรีย์ ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ที่นำมาเป็นสารตั้งต้น พบว่า ทั้งหมดมีการตอบสนองต่ออินฟราเรดที่ตำแหน่งเดียวกัน แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของพันธะ O-H, C-H ศึกษาองค์ประกอบของสารด้วยเทคนิค XRD พบว่า มุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ของ MOFs ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นตำแหน่งเดียวกันกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษาก่อน แสดงให้เห็นว่า MOFs ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการอย่างง่ายเป็นวัสดุชนิดเดียวกันกับ MOFs ที่มีผู้ศึกษาก่อน



5.2 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้ง 4 ชนิด คือ Cu-gel 1.00, Cu-gel 0.75, Mg-gel 1.00 และ Mg-gel 0.75 พบว่า วัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด มีลักษณะเป็นผลึก มีความมันวาว Cu-gel มีสีเขียวที่เกิดจากคอปเปอร์ Mg-gel มีสีขาวใส เมื่อศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สเกล 10 ไมโครเมตร พบว่า ผลึกของวัสดุผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเทียบกับ MOFs ก่อนขึ้นรูป ผิวหน้าของผลึกมีความขรุขระ พบช่องว่าง (รูพรุน) ที่เกิดจากแอโรเจลจำนวนมากระหว่างผลึก วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ พบว่า Cu-gel ทั้งสองชนิดมีธาตุคาร์บอน ออกซิเจน ซิลิกา และคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วน Mg-gel ทั้งสองชนิด มีธาตุคาร์บอน คลอรีน ออกซิเจน แมกนีเซียม และซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก สอดคล้องกับผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด โดยพบว่าทั้งหมดมีการตอบสนองต่ออินฟราเรดที่ตำแหน่งเดียวกัน แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของพันธะ Si-O-Si (ซิลิกอน ไดออกไซด์) และพันธะ Si-OH (ไฮดรอกซิล) ศึกษาองค์ประกอบสารด้วยเทคนิค XRD โดยเลือกวัสดุผสม 2 ชนิด คือ Cu-gel 1.00 และ Mg-gel 100 ไปศึกษาเนื่องจากวัสดุผสมที่มีความเข้มข้น 1.00 mM มีพื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุน รวมถึงความสามารถในการดูดซับก๊าซไนโตรเจนสูงกว่าความเข้มข้น 0.75 mM ซึ่งจากเอ็กซ์เรย์ฟลักซ์ พบว่า มุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ค่อนข้างสูงในช่วง 20-25 และมีค่า intensity ต่ำ แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมมีซิลิกาออสัญฐานเป็นองค์ประกอบหลัก โดยโครงสร้าง ออสัญฐานของซิลิกาเกิดจากกระบวนการโซลเจล ในขั้นตอนการทำให้เจลแห้งที่อุณหภูมิ 50°C เจลจะเกิดรูพรุนและเป็นของแข็งออสัญฐาน ทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ-195°C พบว่าลักษณะการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด เป็นแบบชนิด IV ตามการจำแนกของ IUPAC โดยในระหว่างการคายซับ Cu-gel 0.75 เส้นกราฟเกิดวงรอบ hysteresis คือ เกิดการคายซับยาก เนื่องจากการควบแน่น Capillary ซึ่งเกิดในรูพรุนที่มีขนาดเล็ก แสดงให้เห็นว่าวัสดุทั้ง 4 ชนิด ส่วนใหญ่มีรูพรุนในระดับกลาง (เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน 2-50 นาโนเมตร) วัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน สูงขึ้นประมาณ 200 เท่า เมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ก่อนขึ้นรูป โดยเกิดจากอนุภาคของแอโรเจลที่เป็นวัสดุรองรับ

5.3 การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิควิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis; TGA) พบว่า วัสดุผสม Cu-gel 1.00 มีความสามารถในการดูดซับได้ดีที่สุดเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงสุด คือ 699 m^2/g รองลงมาคือ Cu-gel 0.75 Mg-gel 1.00 และ Mg-gel 0.75 ตามลำดับ ซึ่งความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมเกิดจาก รูพรุนที่มีขนาดเล็กจำนวนมากของ MOFs เมื่อนำมาขึ้นรูปด้วยกระบวนการโซลเจล รูพรุนของแอโรเจลที่เป็นวัสดุรองรับส่งผลให้วัสดุผสมมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงขึ้น และหมู่ฟังก์ชันบนผิวหน้าของแอโรเจลช่วยทำให้เกิดความเงาะงในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นอีกด้วย



5.4 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ที่ความเข้มข้น MOFs ต่างกัน

พบว่าวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ความเข้มข้น MOFs 0.75 และ 1.00 mM มีลักษณะภายนอก โครงสร้างทางจุลภาคพื้นผิวที่เหมือนกัน และมีการตอบสนองต่ออินฟราเรดที่ตำแหน่งเดียวกัน คือ พบการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน hydroxyl, Si-O-Si, Si-OH เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของวัสดุผสมทั้ง 4 ชนิด พบว่า ที่ความเข้มข้น MOFs 1.00 mM มีพื้นที่ผิวสูงกว่าวัสดุผสมที่ความเข้มข้น MOFs 0.75 mM เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์พบว่า วัสดุผสมที่ความเข้มข้น MOFs 1.00 mM มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าวัสดุผสมที่ความเข้มข้น MOFs 0.75 mM เนื่องจากให้มวลและพื้นที่ผิวมากกว่า

5.5 เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ชนิด Cu-gel และ Mg-gel

เปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ ชนิด Cu-gel และ Mg-gel พบว่า Cu-gel มีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่า เนื่องจากพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่เกิดจากการรวมตัวกันของโลหะทรานซิชันกับลิแกนด์ ออกซิเจนและไนโตรเจน ทำให้สามารถสร้างพันธะได้หลายชนิด ก่อให้เกิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจำนวนมาก

5.6 ข้อเสนอแนะ

นำวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือก๊าซชนิดอื่น โดยใช้ร่วมกับถังปฏิกรณ์แบบแพคเบด (Pack Bed)



เอกสารอ้างอิง



เอกสารอ้างอิง

- กิตติพงษ์ ยิ่งธเนศ และชัชวาลย์ สุขมัน. (2550). การสังเคราะห์อนุภาคซิลิกาด้วยเทคนิคโซล-เจล. การประชุมวิชาการ. วิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย.
- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์, กิตติ ยุวะเวช และศุภโชค ต้นพิชัย. (2558). การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุเชิงประกอบ เส้นใยเซลลูโลส/เอทิลีนไวนิลอะซิเตตโคพอลิเมอร์. The 7 National Science Research Conferen, 9-10. วันที่ 30-31 มีนาคม 2558 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร.
- จักรกฤษณ์ มหัจฉริยวงศ์. (2552). การพัฒนาตัวกรองเซรามิกผสมไดอะทอมไมต์ในการดูดซับแคดเมียมของแดง นิกเกิล และสังกะสี. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย. (2554). กระบวนการดูดซับสาร. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- ธงไทย วิชुरย์. (2554). เทคโนโลยีการกักเก็บและการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล. *Engineering Journal*, 38(4), 453-467.
- ธิดารัตน์ เพรศแก้ว. (2552). ผลของตัวแปรในกระบวนการโซลเจลต่อสมบัติของฟิล์ม TEOS-SiO₂-PDMS. นครราชสีมา: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- นายณฤตล ทะตัน และนายไพรวิทย์ รัตน์วิเชียร. (2554). Preparation of Silica Xerogel with high Silanol Content from Water Glass Via Sol-Gel Process and its Application as CO₂ Sorbent. *The 8th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies*.
- พิทักษ์ อยู่มี. (2547). การเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากแกลบในจังหวัดพิษณุโลก. กรุงเทพฯ: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ.
- มณิศรา พิริยวิรุฒม์. (2557). วิธีการเตรียมอนุภาคนาโน.[ออนไลน์] ได้จาก: <http://thai-nano.com>. [สืบค้น เมื่อวันที่ 20 มิถุนายน 2558].
- วิโรจน์ บุญอานวยวิทยา, สมนึก จารุติลกุล, ชฎาภา ธยามานนท์ และปานจันท์ หลงประดิษฐ์. (2547). Synthesis of Mesoporous Materials by Sol-Gel Method: An Application in Toluene Adsorption. *การประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุแห่งประเทศไทย. ครั้งที่ 3, 10-11 สิงหาคม, โรงแรมมิราเคิลแกรนด์, กรุงเทพฯ, หน้า 472-474.*
- ศุภกิจ เตียวเจริญ, ธัญชนก คงจรรยา และมิลตรา พุยมูล. (2553). การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับ. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน.
- ศรีสุดา แซ่อึ้ง. (2550). การสังเคราะห์สารดูดซับด้วยวิธีโซลเจล สำหรับการดูดซับไอระเหยฟอร์มัลดีไฮด์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- สิริลักษณ์ เจียรากร และพจนีย์ ชุมมงคล. (2548). การดูดซับสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ด้วยวัสดุเอ็มซีเอ็ม-41 สังเคราะห์จากซีเถ้าแกลบ. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.



- สุจิตรา แดงสกุล และสันติ แม้นศิริ. (2551). การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง. *วารสารวิจัย มข.*, 13(1), 137-152.
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. (2555). การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*, 60(189), 22-24, พฤษภาคม.
- สุรัชย์ จอมสมุท. (2537). *การศึกษาการดูดซับ*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- สุรินทร์ เหล่าสุขสถิต. (2550). ภาวะโลกร้อน. *วิทยาศาสตร์ประยุกต์*, 6(1), 90-103.
- สุภาพร คำธิมา. (2551). *การดูดซับทองแดง (II) ในน้ำโดยเยื่อปอลิเมอร์ดัดแปรด้วยโคโคซานและกลูตารัลดีไฮด์*. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- แสวง เกิดประทุม. (2557). *คาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide)*. [ออนไลน์] ได้จาก: <http://www.tistr.or.th/ed/?p=566> [สืบค้น เมื่อวันที่ 22 มิถุนายน 2558].
- อภิพงษ์ พุฒคำ. (2556). การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์. *วารสารวิจัย มข.*, 18(1), 161-177, มกราคม-กุมภาพันธ์.
- อาชาไนย บัวศรี, ชัยธวัช สิงห์ประชา, ชัยนันต์ จุลประเสริฐ และเทวินทร์ โชติวัชรินทร์. (2551). *การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุเสริมองค์ประกอบระหว่างสารอินทรีย์/สารอนินทรีย์ที่ผ่านกระบวนการโซล-เจล*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- อุษณี ถิ่นถาวร. (2554). *การศึกษาความสามารถในการดูดซับสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายของสารคอมโพสิทซิลิกา-ซีโอไลท์*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์.
- Anthony K. Cheetham, C. N. R. Rao and Russell K. Feller. (2006). Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid Inorganic–Organic Framework Materials. *Chemical Communications*. 46, 4780-4795.
- Ahmad, M. A, Wan Daud, W. M. A, Aroua, M. K. (2008). Adsorption Kinetics of Various Gases in Carbon Molecular Sieves (CMS) Produced from Palm Shell. *Colloids Surf., A*, 312(2-3), 131-5.
- Baxter P.J, Kapila M, Mfonfu D. Lake Nyos Disaster. (1986). The Medical Effects of Large Scale Emission of Carbon Dioxide. *British Medical Journal*, 298(6685), 1437-1441.
- C.A. Avila-Herrera, O. Gómez-Guzman, J.L. Almaral-Sanchez, J.M. Yanez-Limon, J. mu noz-Saldana and R. Ramirez-Bon. (2006). Mechanical and Thermal Properties of SiO_2 -PMMA Monoliths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35), 3561-3566.
- Chao C. and W.S. Ahn. (2011). CO_2 Capture using Mesoporous Alumina Prepared by a Sol–Gel Process. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 646–651.
- Coninck, Heleen de, K. Backstrand. (2011). An International Relations Perspective on the Global Politics of Carbon Dioxide Capture and Storage. *Global Environmental Change*, 21(2), 368–378.



- Deanna M. D'Alessandro Berend Smit Jeffrey R. Long. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(35), 6058–6082.
- David R. Lee a, Svetlana Edmeades, Erwin De Nys, Andrew McDonald and Willem Janssen. (2014). Developing Local Adaptation Strategies for Climate Change in Agriculture: A Priority-Setting Approach with Application to Latin America. *Global Environmental Change*, 29, 78–91.
- F. Zeinali, A.A Ghoreyshi, G.D. Najafpour. (2010). Adsorption of Dichloromethane from Aqueous Phase Using Granular Activated Carbon: Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 5(4), 191-198.
- F. Rouquerol, Kenneth S.W. Sing, Philip Llewellyn, Jean Rouquerol. (1999). Adsorption by Powders and Porous Solids. USA: Elsevier Ltd.
- Heleen de Coninck and Karin Backstrand. (2011). An International Relations Perspective on the Global Politics of Carbon Dioxide Capture and Storage. *Global Environmental Change*, 21(2), 368–378.
- Review Henrietta W. Langmia, Jianwei Rena, Brian North, Mkhulu Mathe, Dmitri Bessarabov. (2014). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Electro Chimica Acta*, 128, 368–392.
- Hossein ali Omranpour and Siamak Motahar. (2013). Effects of Processing Conditions on Silica Aerogel During Aging: Role of Solvent, Time and Temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379(1), 7–11, November.
- Jacobson, M.Z. (2005). Studying Ocean Acidification with Conservative, Stable Numerical Schemes for Nonequilibrium Air-Ocean Exchange and Ocean Equilibrium Chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 110(D7).
- Jeffrey A. Rood. (2009). Metal-Organic Frameworks as Functional. Porous Materials Graduate Program in Chemistry and Biochemistry Notre Dame, Indiana.
- Jesse L.C. Rowsell and Omar M. Yaghi. (2004). Metal–Organic Frameworks: a New Class of Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1), 3–14.
- Jian-Rong Li, Yuguang Mab, M. Colin McCarthyb, Julian Sculleya, Jiamei Yub, Hae-Kwon Jeongb, Perla B. Balbuenab and Hong-Cai Zhou. (2011). Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1791–1823.
- Jiangfeng Yang, QiuHong Yu, Qiang Zhao, Jianming Liang, Jinxiang Dong and Jinping Li. (2012). Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on Two Different Spacing Flexible Layer MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161, 54–159.



- Jingjing Sun, E. Koray Akdogan, Lisa C. Klein and Ahmad Safari. (2007). Characterization and Optical Properties of Sol-Gel Processed PMMA/SiO₂ Hybrid Monoliths. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 353(29), 2807-2812.
- Joris Koornneef, Tim van Keulen, Andre Faaij, Wim Turkenburg. (2014). Life Cycle Assessment of a Pulverized Coal Power Plant with Post-Combustion Capture, Transport and Storage of CO. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(4), 448-467.
- J. T. Kiehl and Kevin E. Trenberth. (1997). Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(2), 197-208.
- Kennedy C, Steinberger J, Gasson B, Hansen Y, Hillman T, Havrnek M. (2010). Methodology for Inventorying Greenhouse Gas Emissions from Global Cities. *Energy Policy*, 38(9), 4828-4837.
- Liu, Y, Ren, W.; Zheng, L.; Yao, X. (1999). New Method for Making Porous SiO₂ thin Films, *Thin Solid Films*, 353(1), 124-128.
- Muhammad Ali Zulfikar, A. Wahab Mohammad and Nidal Hilal. (2006). Preparation and Characterization of Novel Porous PMMA-SiO₂ Hybrid Membranes. *Desalination*, 192(1), 262-270.
- Nation center for Environmental. (2015). Global Climate Change Indicators. [online].Retrieved from <https://www.ncdc.noaa.gov/indicators/> [accessed 18 June 2015].
- Nick Linneen, Robert Pfeffer and Y.S. Lin. (2013). CO₂ Capture using Particulate Silica Aerogel Immobilized with Tetraethylenepentamine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 176, 123-131.
- Pankaj Sharma, Jun-Kyong Seong, Yun-Ho Jung, Su-Hyun Choi, Sang-Do Park, Yeo Il Yoon and Il-Hyun Baek. (2012). Amine Modified and Pelletized Mesoporous Materials: Synthesis, Textural-Mechanical Characterization and Application in Adsorptive Separation of Carbondioxide. *Powder Technology*, 219, 86-98.
- Prabhu Azhagapillai. (2015). Preparation and Characterization of Silica Aerogel-ZIF-8 Hybrid Materials. *Materials Letters*, 146. 43-46.
- Putkham, A. (2010). Synthesis, Characterization and gas Absorption Studies for Metal Organic Framework Materials. Doctor Thesis. Newcastle University.
- Putkham Apipong, Thomas K.M. (2012). *Applications of novel Cu-MOF for Hydrogen Storage and Air Separation*. The 6th Pure and Applied Chemistry International Conference, January 11-13, 2012; Chiang Mai , Thailand: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University and Chemical Society of Thailand;2012. p. 1045-8.



- P.S. Suchithra, Linsha Vazhayal, A. Peer Mohamed and S. Ananthakumar. (2012). Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Aerogels through Ultrasonic Assisted Sol–Gel Intercalation of Silica–PEG in Bentonite for Effective Removal of Dyes, Volatile Organic Pollutants and Petroleum Products from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 200, 589–600.
- Rosseinsky, M. (2004). Recent Developments in Metal–Organic Framework Chemistry: Design, Discovery, Permanent Porosity and Flexibility. *Microporous Mesoporous Mater*, 73(1), 15-30.
- Sandesh Y. Sawant, Rajesh S. Somani, Hari C. Bajaj, Sangita S. Sharma. (2012). A Dechlorination Pathway for Synthesis of Horn Shaped Carbon Nanotubes and Its Adsorption Properties for CO₂, CH₄, CO and N₂. *Journal of Hazardous Materials*, 227, 317-326.
- Standeker, S., Novak, Z., Knez, Z. (2007). Adsorption of Toxicorganic Compounds from Water with Hydrophobic Silica Aerogels. *J. Colloid Interface Sci*, 310, 362–368.
- Ulker Asli Guler, Unsal Acikel, Meltem Sarioglu. (2013). Synthesis of Hydroxyapatite/Clay and Hydroxyapatite/Pumice Composites for Tetracycline Removal from Aqueous Solutions. *Process Safety and Environmental Protection*. 96, 22-32.
- Ulrich Wiesner, Scott C. Warren, Lauren C. Messina, Liane S. Slaughter, Marleen Kamperman, Qin Zhou, Sol M. Gruner, Francis J. DiSalvo. (2008). Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle–Block Copolymer Self-Assembly. *Science*, 320(5884), 1748-1752.
- Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. (2011). Post-Combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 16-24.
- Yan Cao, Fujiao Song, Yunxia Zhao and Qin Zhong. (2013). Capture of Carbon Dioxide from flue gas on TEPA-Grafted Metal–Organic Framework Mg₂(dobdc). *Journal of Environmental Sciences*, 25(10), 2081-2087.
- Ying Wang, Ming Fang, Yi Li, Jing Liang, Wei Shi, Jun Chen and Peng Cheng. (2010). A porous 3d-4f heteroathallic Metal–Organic Framework for Hydrogen Storage *Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 8166-8170.
- Zhen Yang, Baishu Zheng, Junfeng Bai, Yizhi Li and Shuhua Li. (2012). High and Selective CO₂ Capture by Two Mesoporous Acylamide-Functionalized *rht*-type Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications*, 48(56), 7025-7027.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
ภาพประกอบในงานวิจัย

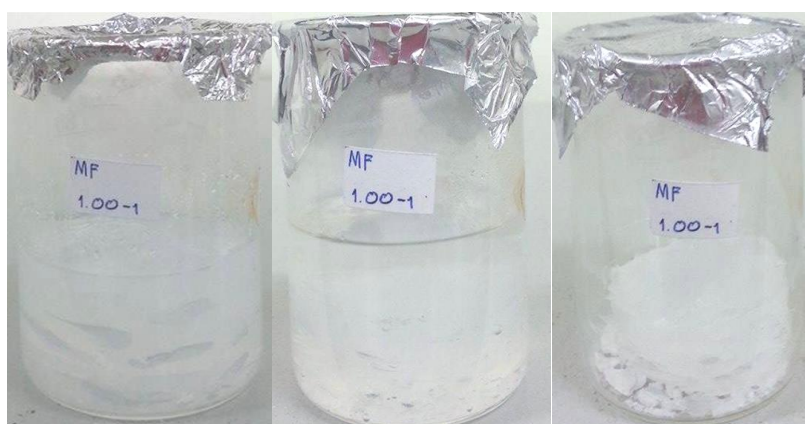




ภาพประกอบภาคผนวก ก-1 การสังเคราะห์ Cu-MOFs ด้วยวิธีการอย่างง่าย



ภาพประกอบภาคผนวก ก-2 การสังเคราะห์ Cu-gel ด้วยกระบวนการโซลเจล



ภาพประกอบภาคผนวก ก-3 การสังเคราะห์ Mg-gel ด้วยกระบวนการโซลเจล



ภาพประกอบภาคผนวก ก-4 เครื่อง Scanning Electron Microscope; SEM



ภาพประกอบภาคผนวก ก-5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR

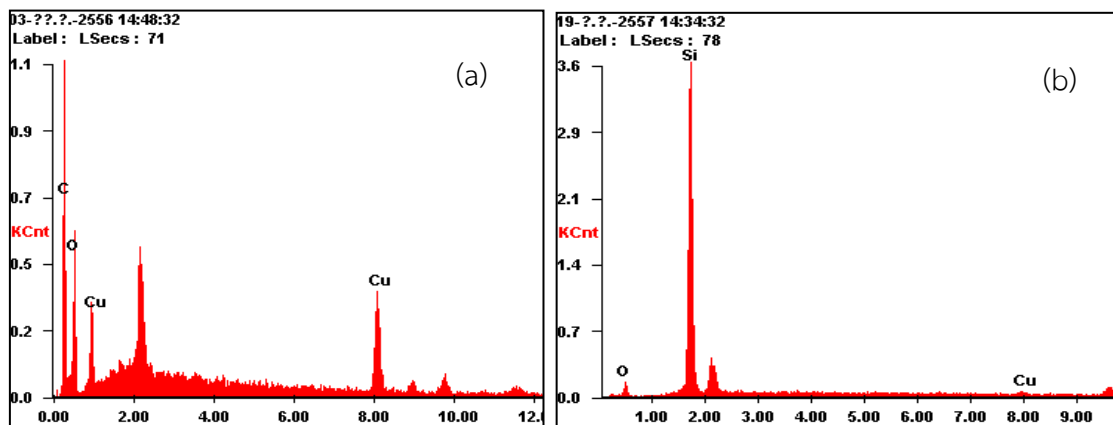


ภาพประกอบภาคผนวก ก-6 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA)

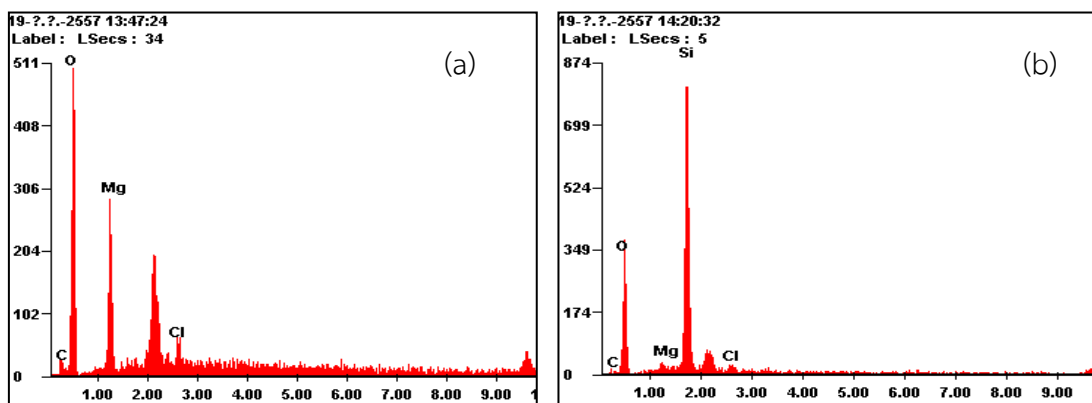


ภาคผนวก ข
กราฟจากการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและกราฟการดูดซับ
ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

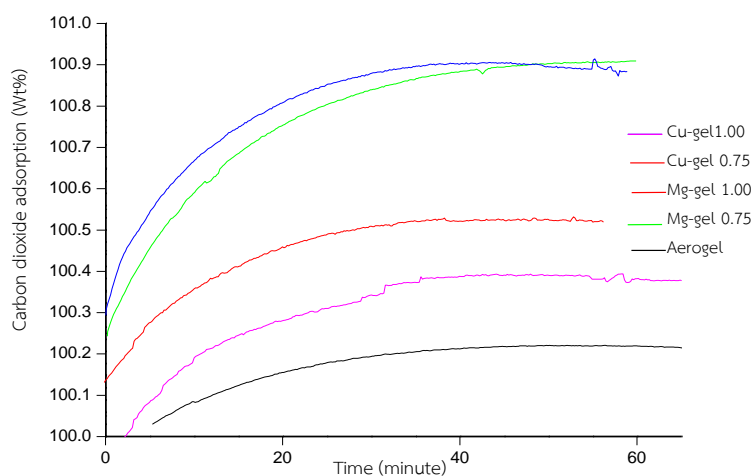




ภาพประกอบภาคผนวก ข-1 กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเชิงปริมาณ ของ (a) Cu-MOFs
(b) Cu-gel



ภาพประกอบภาคผนวก ข-2 กราฟการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุเชิงปริมาณ ของ (a) Mg-MOFs
(b) Mg-gel



ภาพประกอบภาคผนวก ข-3 กราฟการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ก่อนทำการ Normalization



ภาคผนวก ค
วารสารงานวิจัย



การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีความพรุนระดับนาโนเมตร

Synthesis and Characterisation of nanoporous metal-organic framework aerogel composite

กนกวรรณ แก้วคุณ,¹ อภิพงษ์ พุฒคำ,² อัจฉรา อิมคำ³

Kanokwan Keawkhun,¹ Apipong Putkhum,² Ajchara Imkum³

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal organic frameworks ,MOFs) อย่างกว้างขวางโดยเฉพาะสมบัติด้านการดูดซับและการคายซับ อย่างไรก็ตามวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีขนาดอนุภาคที่เล็กระดับไมโครเมตร เมื่อนำไปใช้ในถังปฏิกรณ์ดูดซับทำให้เกิดปัญหาความดันตก (Pressure drop) งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ คือ สังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์สองชนิดให้มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยใช้วิธีโซล-เจล ผลการศึกษาด้วย FTIR พบว่า วัสดุผสมมีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจากการรวมวัสดุทั้งสองประเภทเข้าด้วยกัน ในส่วนพื้นที่ผิวพบว่าวัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจลทั้งสองชนิดสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ปกติ ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นเกิดจากรูพรุนของแอโรเจล โดยที่ MSU aerogel-1 มีพื้นที่ผิว $699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.1 นาโนเมตร ส่วน MSU aerogel-2 พื้นที่ผิว $599 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.4 นาโนเมตร

Abstract

Recently, metal organic frameworks (MOFs) have attracted much attention from the researchers due to their unique adsorption/desorption properties. Normally, metal organic frameworks are obtained in crystal or micro-crystal form. This powder-like crystal is not suitable for adsorption/desorption process due to it may cause a great pressure drop in the system. So, this study is subjected to produce MOFs in a suitable form for adsorption process via Sol-gel synthesis. Physical and chemical characteristics of this metal organic framework-aerogels we determined. The results indicate that both MSU aerogel-1 and MSU aerogel-2 have a higher surface area than conventional metal organic frameworks. Surface area of MSU aerogel-1 and MSU aerogel-2 calculated from Langmuir equation are $699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (with mean pore size 5.1 nm) and $599 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (with mean pore size 5.4 nm), respectively.

Keywords: Metal-organic-frameworks , Sol-gel , composite

¹นิสิตปริญญาโท, ²อาจารย์ สาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150, ³อาจารย์, สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

¹Graduat student, ²Lecturer, Division of Environmental Technology, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Mahasarakham 44150, Thailand. ³Lecturer, Faculty of Science, Naresuan University 65000

Corresponding author: Apipong putkhum, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham 44150



บทนำ

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks: MOFs) เป็นวัสดุผสม (composite materials) ที่เริ่มมีการศึกษาสมบัติของความพรุนเมื่อไม่นานมานี้^{1,2} โดยมีรายงานแรกในปี 1997 เกี่ยวกับการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มาใช้ในการศึกษาพฤติกรรม การดูดซับแก๊ส ซึ่งหลายชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง มีสมบัติในการดูดซับแก๊ส และสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญคือ สามารถออกแบบและสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างและขนาดรูพรุนเหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อให้เกิดความจำเพาะในการใช้งานมากขึ้น MOFs บางชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง และเป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดเดียวกับที่โครงสร้างของรูพรุนหรือโพรงมีความยืดหยุ่น (flexible structure) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่มากกระตุ้นได้⁴ อย่างไรก็ตาม MOFs ส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็ก (microcrystal) ทำให้ยากต่อการนำไปใช้งานในถังดูดซับและยากต่อการฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดความดันในถังปฏิกรณ์ดูดซับลดลงด้วย การวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะทำให้อาณัติโครงข่ายโลหะอินทรีย์อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้งานได้ง่ายขึ้น พร้อมลดผลกระทบต่อพื้นที่ผิวของวัสดุ

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือสังเคราะห์วัสดุผสม 2 ชนิด คือ $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2 \cdot \text{DMF}]_n$ และ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการโซลเจลของซิลิกาเป็นตัวห่อหุ้ม (วัสดุรองรับ) โดยใช้ tetraethylorthosilicate (TEOS) เป็นสารตั้งต้นนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและลักษณะทางเคมีของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่ขึ้นรูปแล้วทั้ง 2 ชนิด

วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

ทำการสังเคราะห์ $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2 \cdot \text{DMF}]_n$ โดยนำคอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ปริมาตร 0.121 มิลลิกรัม และไอโซนิโคตินิกแอซิด ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) ปริมาตร 0.154 มิลลิกรัม มาละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ทำการป็นเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นให้ความร้อน 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

การสังเคราะห์ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ ทำได้โดยละลายแมกนีเซียมไนเตรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาตร 0.77 มิลลิกรัม ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผสมกับฟอรั่มิกแอซิด (CH_2O_2) ปริมาตร 0.25 มิลลิลิตร ที่ละลายอยู่ใน ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) 10 มิลลิลิตร นำส่วนผสมที่ได้ไปให้ความร้อนที่ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

การขึ้นรูปวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ด้วยวิธีโซลเจล

ผสมสารละลาย TEOS ปริมาตร 22.3 มิลลิลิตร ลงในเมทานอล (CH_3OH) ปริมาตร 67 มิลลิลิตร จากนั้นเติมออกซาลิกแอซิด ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) ความเข้มข้น 0.081 โมลาร์ ปริมาตร 1.6 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เติมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2 \cdot \text{DMF}]_n$ 1.00 มิลลิโมล และปรับพีเอชให้เป็นกลางด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที สารผสมจะจับตัวกันเป็นเจล บ่มเจลที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบ่มด้วยน้ำและเมทานอล ในอัตราส่วน 1 : 2 จนเจลมีลักษณะใส ล้างเจลด้วยเฮกเซน (C_6H_{14}) แล้วบ่มที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติม 8% TMCS ใน เฮกเซน (C_6H_{14}) บ่มที่ 50 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง ล้างเจลอีกรอบด้วย C_6H_{14} บ่มที่ 50 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง จากนั้นให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดำเนินตามขั้นตอนข้างต้นแต่เปลี่ยนวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็น $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$



วัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจล ที่เกิดจากการเติม $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{DMF}]_n$ และ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ เรียกชื่อว่า MSU aerogel-1 และ MSU aerogel-2 ตามลำดับ นำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจลไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และนำไปหาหมู่ฟังก์ชันบนของผิวของวัสดุโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) และวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุด้วย Surface Area and Porosity Analyzer (SEM)

ผลการทดลองและวิจารณ์

ลักษณะทางกายภาพ

วัสดุผสม $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{DMF}]_n$ เป็นผงผลึกขนาดไมโครเมตร (Microcrystal) มีสีฟ้า ขนาดของรูพรุน $6.092 \text{ \AA} \times 6.092 \text{ \AA}$ ปริมาตรรูพรุน $0.26 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ พื้นที่ผิว $176 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ส่วน $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ มีลักษณะเป็นผลึกไม่มีสี มีความวาว มีขนาดของรูพรุน $6.14 \text{ \AA} \times 6.04 \text{ \AA}$ ปริมาตรรูพรุน $0.14 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ พื้นที่ผิว $145 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ เมื่อนำมาขึ้นรูปด้วยซิลเจล MSU aerogel-1 และ MSU aerogel-2 มีลักษณะเป็นผลึกแข็งที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เจลมีลักษณะเป็นรูพรุนและเป็นตัวรองรับโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Figure 1) โดยมี $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{DMF}]_n$ และ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ กระจายตัวอยู่ในซิลิกาแอโรเจล ดัง Figure 2 และ Figure 3 ตามลำดับ

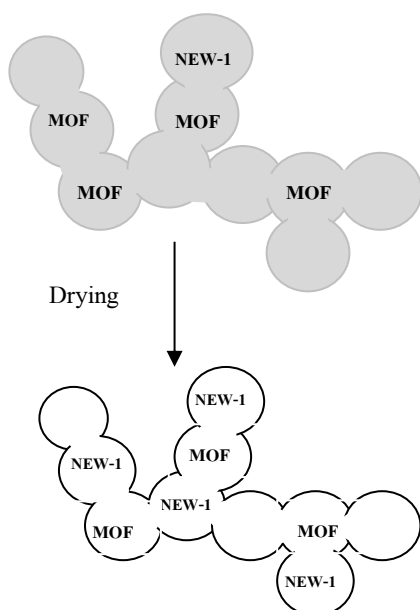


Figure 1 Characteristics of porous metal-organic network materials on drying

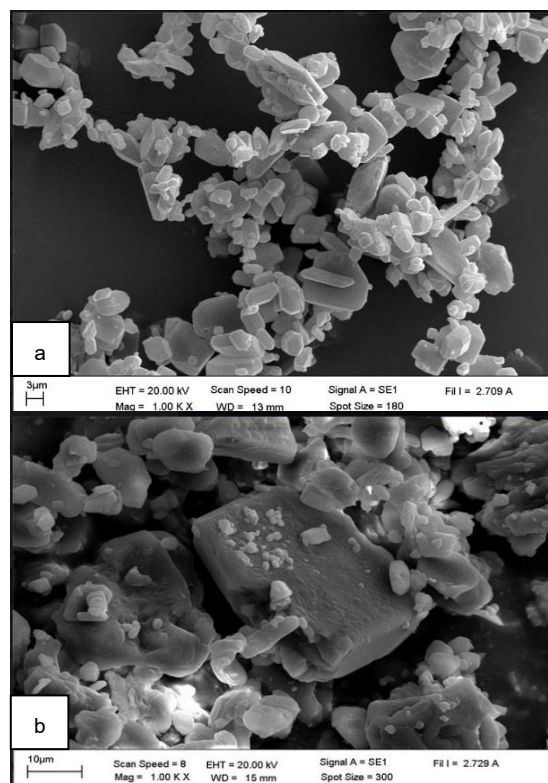


Figure 2 SEM image of $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{DMF}]_n$ (a) and $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ (b)

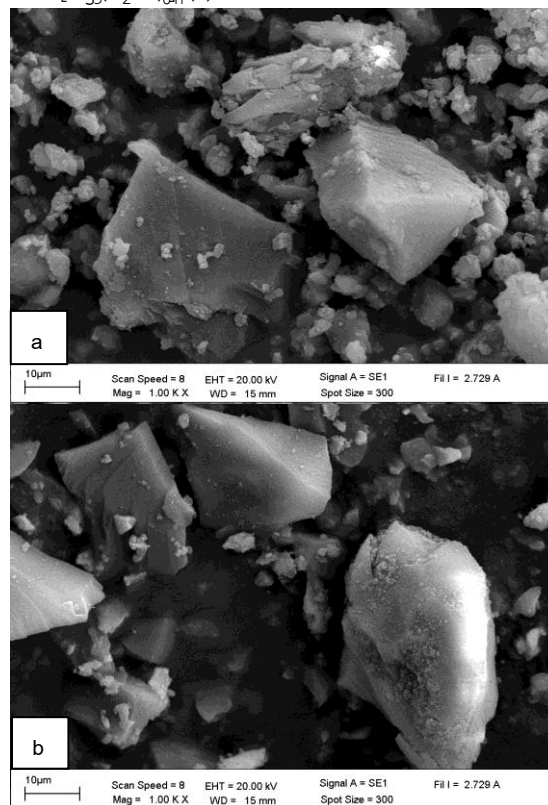


Figure 3 SEM image of MSU aerogel-1 (a) และ MSU aerogel-2 (b)



จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์-แอโรเจล โดยใช้เครื่อง FT-IR พบว่า ที่ช่วงความยาวคลื่น 3469 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของพันธะ O-H และ ช่วงความยาวคลื่น 1095 cm^{-1} และ 466 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของพันธะ Si-O-Si คือ กลุ่มของซิลิกอน นอกจากนี้ยังพบหมู่ฟังก์ชัน Si-C ในช่วงความยาวคลื่น 972 cm^{-1} และหมู่ฟังก์ชัน $-\text{CH}_3$ ในช่วงความยาวคลื่น 1399 cm^{-1} ดัง Figure 4

จากการนำวัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทั้งสองชนิดที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส พบว่า ลักษณะการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเป็นแบบชนิด IV ตามการจำแนกของ IUPAC ดัง Figure 5 แสดงให้เห็นว่า วัสดุทั้งสองชนิดส่วนใหญ่มีรูพรุนในระดับกลาง (mesopore) ในช่วงแรกการดูดซับจะถึงจุดสมดุลในช่วงความดันสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.2 จากนั้นจะเกิดการดูดซับอีกชั้นจนถึงจุดสมดุลที่สองในช่วงความดันสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.6-0.8 และจะเห็นได้ว่ากราฟการคายซับที่ได้จากทั้งวัสดุทั้งสองชนิดจะไม่สามารถย้อนกลับได้จึงเกิดปรากฏการณ์ฮิสเตอร์ซิส ขึ้นทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงในรูพรุนอันเนื่องมาจากการควบแน่นของโมเลกุลไนโตรเจนในรูพรุนทำให้เกิดการคายซับได้ยากกว่าปกติ อย่างไรก็ตามเมื่อลดความดันลงมากขึ้นทำให้เกิดการคายที่สมบูรณ์ ดังจะเห็นได้จากปริมาตรการคายซับเท่ากับปริมาตรการดูดซับ ทำให้สรุปได้ว่าแรงที่ทำให้ไนโตรเจนดูดซับที่ผิวของวัสดุผสมทั้งสองชนิดเป็นแรงทางกายภาพ⁷

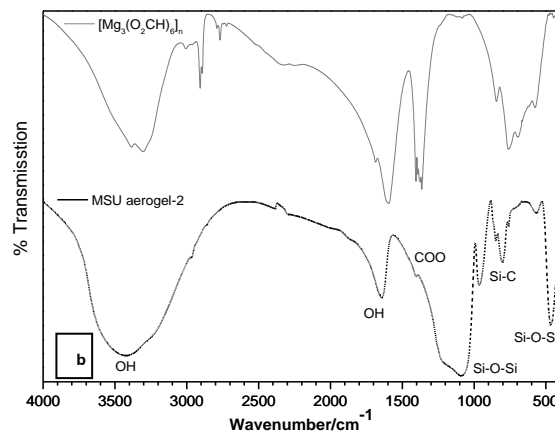
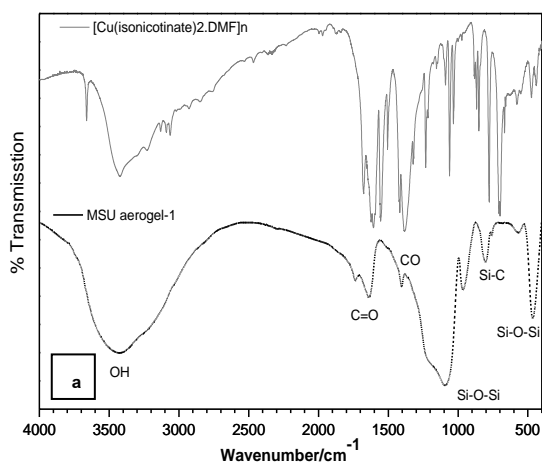


Figure 4 FT-IR patterns of (a) MSU aerogel 1 และ (b)MSU aerogel

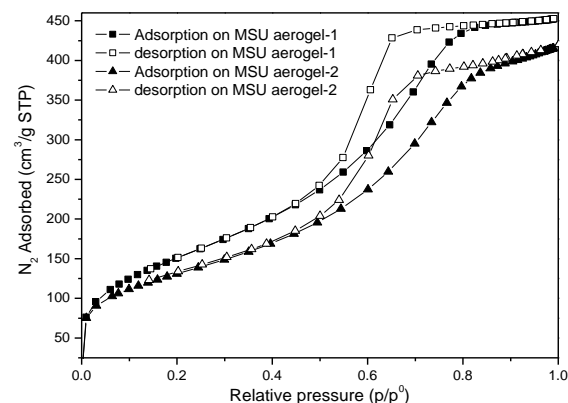


Figure 5 adsorption and desorption with nitrogen gas adsorption at 195 °C of MSU aerogel-1 and MSU aerogel-2.

เมื่อนำกราฟการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของวัสดุทั้งสองชนิดมาคำนวณเพื่อหาพื้นที่ผิวด้วยสมการ Langmuir surface area พบว่า MSU aerogel-1 มีพื้นที่ผิว $699\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.1 นาโนเมตร ส่วน MSU aerogel-2 พื้นที่ผิว $599\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.4 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าวัสดุทั้งสองชนิดมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ปกติ โดยพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นเกิดจากรูพรุนของแอโรเจล ดังจะเห็นได้จาก Figure 6 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนในวัสดุ MSU aerogel-1 และ MSU aerogel-2 โดย MSU aerogel-1 มีการกระจายตัวของรูพรุนมากกว่า MSU aerogel-2



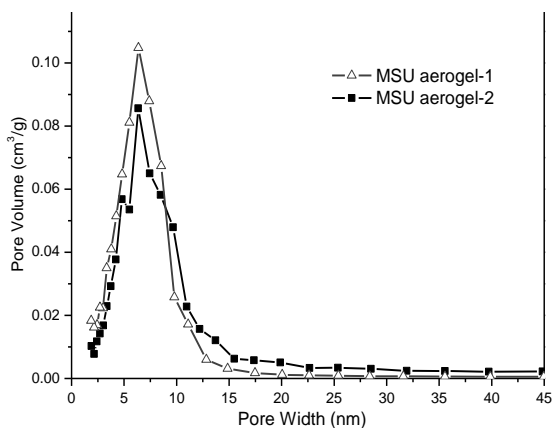


Figure 6 size distribution of porous metal-organic framework aerogel composite.

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจล พบว่าเมื่อนำมาห่อหุ้มด้วยวิธีโซล-เจลของซิลิกา พื้นที่ผิวของวัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจลทั้งสองชนิดสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ปกติ เนื่องจากรูพรุนของแอโรเจล โดยที่ MSU aerogel-1 มีพื้นที่ผิว $699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.1 นาโนเมตร ส่วน MSU aerogel-2 มีพื้นที่ผิว $599 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.4 นาโนเมตร

อย่างไรก็ตามการศึกษาคูณลักษณะของวัสดุผสมเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้น ยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงวิธีการนำไปใช้ในสภาวะจริงต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาสารคาม อีระพันธ์ จำเริญพัฒน์ พนิดา พันสมบัติ สำหรับสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

1. Kitagawa S, Kitaura R, Noro S-i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004
2. James SL. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2003.
3. Rosseinsky, M.J. Recent developments in metal-organic framework chemistry design discovery permanent porosity and flexibility. *Microporous Mesoporous Mater*. 2004;73, (1-2), 15-30.
4. Walton, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chem. Soc. Rev*. 2002; 31, 230-8
5. Putkham. Kinetic molecular sieving of oxygen, nitrogen and argon on metal organic frameworks and a carbon molecular sieve. presented in 9th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids - COPS 9. 5th-8th June 2011, Dresden, Germany. Abstract p.150.
6. สมเกียรติ จตุรงค์กล้าเลิศ. แบบจำลองฮีสเตอร์ริสและไอโซเทอมความชื้นสมดุลสำหรับการอบแห้งลำไยแผ่น. ใน: การประชุมวิชาการสมาคมวิศวกรรมเกษตรแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2555. หน้า 492
7. อภิพงษ์ พุฒคำ. การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์. *วารสารวิจัยมหาวิทยาลัยขอนแก่น*. 2556 ; 18(1): 161-177



ประวัติย่อของผู้วิจัย



ประวัติย่อของผู้วิจัย

ชื่อ นามสกุล นางสาวกนกวรรณ แก้วคุณ
วัน เดือน ปีเกิด วันที่ 28 ตุลาคม พ.ศ. 2528
จังหวัด และประเทศที่เกิด จังหวัดอุดรธานี ประเทศไทย
ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2546 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนสตรีราชินูทิศ
อำเภอเมือง จังหวัดอุดรธานี
พ.ศ. 2551 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.)
สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
พ.ศ. 2558 ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.)
สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ตำแหน่ง สถานที่ทำงาน ครู
ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 6 หมู่ที่ 2 ตำบลหนองขอนกว้าง อำเภอเมือง
จังหวัดอุดรธานี 41000
รางวัลเรียนดี ทุนวิจัย และทุนการศึกษา พ.ศ. 2557 ได้รับทุนจากกองทุนพัฒนานิสิตระดับบัณฑิตศึกษา
ปริญญาโท กองส่งเสริมการวิจัย มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ผลงานวิจัย

กนกวรรณ แก้วคุณ, อภิพงษ์ พุ่มคำ และอัจรา อิ่มคำ, (2557) “การสังเคราะห์ และตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีความพรุนระดับนาโนเมตรม,” 12 กันยายน 2557 คณะมนุษยศาสตร์และสังคมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. (บรรยาย)

