

การสังเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุผสมแอโรเจล-โครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่มีความพรุนระดับนาโนเมตร

Synthesis and Characterisation of nanoporous metal-organic framework aerogel composite

กนกวรรณ แก้วคุณ,¹ อภิพงษ์ พุฒคำ,² อัจฉรา อิ่มคำ³

Kanokwan Keawkhun,¹ Apipong Putkhum,² Ajchara Imkum³

บทคัดย่อ

ปัจจุบันมีการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal organic frameworks ,MOFs) อย่างกว้างขวางโดยเฉพาะสมบัติด้านการดูดซับและการคายซับ อย่างไรก็ตามวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีขนาดอนุภาคที่เล็กระดับไมโครเมตร เมื่อนำไปใช้ในถังปฏิกรณ์ดูดซับทำให้เกิดปัญหาความดันตก (Pressure drop งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์คือสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์สองชนิดให้มีขนาดใหญ่ขึ้นโดยใช้วิธีโซล-เจล ผลการศึกษาด้วย FTIR พบว่าวัสดุผสมมีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจากการรวมวัสดุทั้งสองประเภทเข้าด้วยกัน 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

คำสำคัญ: โครงข่ายโลหะอินทรีย์ โซล-เจล วัสดุผสม

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

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. ³ Lecturer, Faculty of Science, Naresuan University 65000 Corresponding author: Apipong putkhum, Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham 44150

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

บทนำ

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks: MOFs) เป็นวัสดุผสม (composite materials) ที่เริ่มมีการศึกษาสมบัติของความพรุนเมื่อไม่นานมานี้^{1,2} โดยมีรายงานแรกในปี 1997 เกี่ยวกับการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มาใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับแก๊ส³ ซึ่งหลายชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง มีสมบัติในการดูดซับแก๊ส และสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญคือสามารถออกแบบและสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างและขนาดรูพรุน เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อให้เกิดความจำเพาะในการใช้งานมากขึ้น MOFs บางชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง และเป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดเดียวกับโครงสร้างของรูพรุนหรือโพรงมีความยืดหยุ่น (flexible structure) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่มากกระตุ้นได้⁴ อย่างไรก็ตาม MOFs ส่วนใหญ่ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกขนาดเล็ก (microcrystal) ทำให้ยากต่อการนำไปใช้งานในถึงดูดซับและยากต่อการฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้ใหม่ นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดความดันในถังปฏิกรณ์ดูดซับลดลงด้วย การวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะทำให้อาณาเขตโครงข่ายโลหะ

อินทรีย์อยู่ในรูปที่สามารถนำไปใช้งานได้ง่ายขึ้น พร้อมลดผลกระทบต่อพื้นที่ผิวของวัสดุ

ดังนั้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือสังเคราะห์วัสดุผสม 2 ชนิด คือ $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2 \cdot \text{DMF}]_n$ และ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ จากนั้นนำมาผ่านกระบวนการโซลเจลของซิลิกาเป็นตัวหล่อ (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 ทำการปั่นเป็นเวลา 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 จากนั้นนำไปผสมกับฟอร์มิกแอซิด (CH_2O_2) ปริมาตร 0.25 มิลลิลิตรที่ละลายอยู่ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) 10 มิลลิลิตร นำส่วนผสมที่ได้ไปให้ความร้อนที่ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง 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 เติมนิวสตุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{-DMF}]_n$ 1.00 มิลลิโมล และปรับพีเอชให้เป็นกลางด้วยโซเดียม

ไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที สารผสมจะจับตัวกันเป็นเจล บ่มเจลที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบ่มด้วยน้ำและ เมทานอล 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 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดำเนินตามขั้นตอนข้างต้นแต่เปลี่ยนนิวสตุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็น $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$

วัสดุผสมโครงข่ายโลหะอินทรีย์แอโรเจลที่เกิดจากการเติม $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{-DMF}]_n$ และ $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ เรียกว่า 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 มีขนาดของรูพรุน 6.092 A x 6.092 A ปริมาตรรูพรุน 0.26 m^3g^{-1} พื้นที่ผิว 176 m^2g^{-1} ส่วน $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ มีลักษณะเป็นผลึกไม่มีสี มีความยาว มีขนาดของรูพรุน 6.14 A x 6.04 A ปริมาตรรูพรุน 0.14 m^3g^{-1} พื้นที่ผิว 145 m^2g^{-1} เมื่อนำมาขึ้นรูปด้วยโซลเจล 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 Figure2 และ Figure3 ตามลำดับ

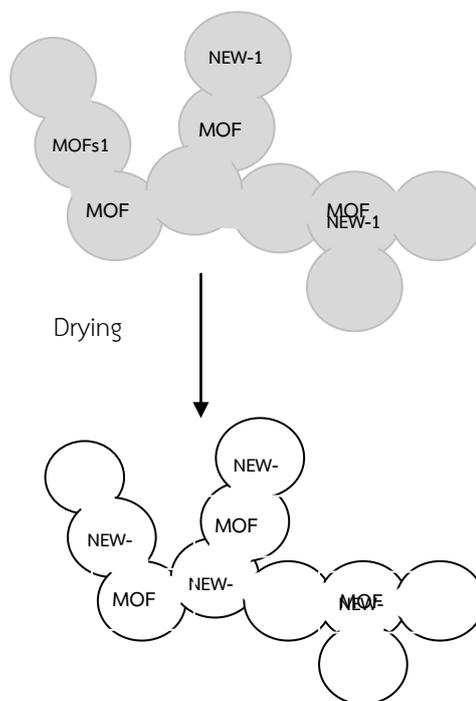


Figure 1 Characteristics of porous metal-organic network materials on drying

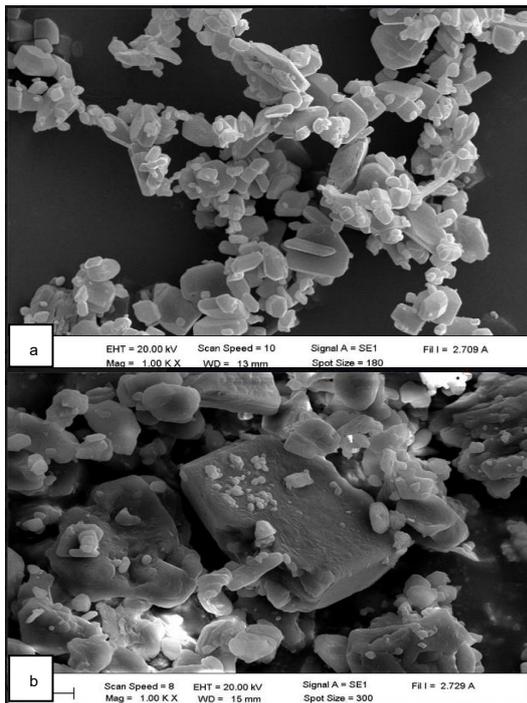


Figure 2 SEM image of $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2]_n$ (a) and $[\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{CH})_6]_n$ (b)

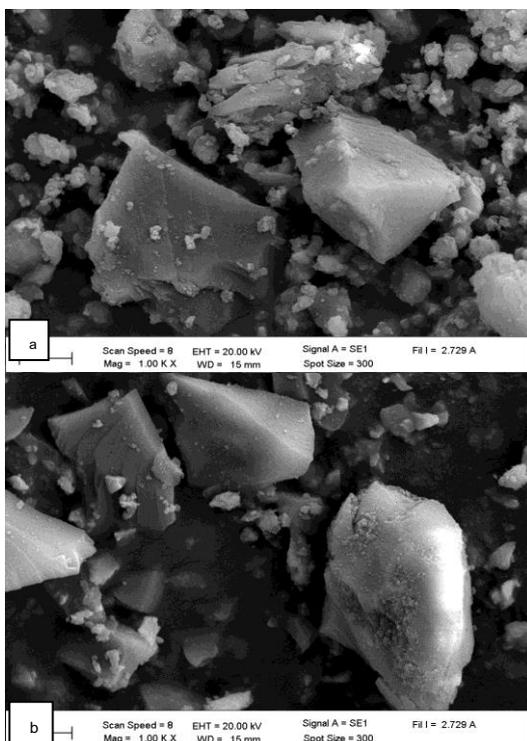


Figure 3 SEM image of MSU aerogel-1 (a) และ MSU aerogel-2 (b)

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และวัสดุผสมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์-แอโรเจล โดยใช้เครื่อง FT-IR พบว่าในช่วงความยาวคลื่น 3469 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของพันธะ O-H และช่วงความยาวคลื่น 1095 cm^{-1} และ 466 cm^{-1} เป็นตำแหน่งของพันธะ Si-O-Si คือกลุ่มของซิลิกอน 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 แสดงให้เห็นว่าวัสดุทั้งสองชนิดส่วนใหญ่มีรูพรุนในระดับกลาง (mesopore) ในช่วงแรกการดูดซับจะถึงจุดสมดุลในช่วงความดันสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.2 จากนั้นจะเกิดการดูดซับอีกชั้นจนถึงจุดสมดุลที่สองในช่วงความดันสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.6-0.8 และจะเห็นได้ว่ากราฟการคายซับที่ได้จากทั้งวัสดุทั้งสองชนิดจะไม่สามารถย้อนกลับได้จึงเกิดปรากฏการณ์ฮิสเตอร์ซิส⁶ ขึ้นทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงในรูพรุนอันเนื่องมาจากการควบแน่นของโมเลกุลไนโตรเจนในรูพรุนทำให้เกิดการคายซับได้ยากกว่าปกติ อย่างไรก็ตามเมื่อลดความดันลงมากขึ้นทำให้เกิดการคายที่สมบูรณ์ ดังจะเห็นได้จากปริมาตรการคายซับเท่ากับปริมาตรการดูดซับ ทำให้สรุปได้ว่าแรงที่ทำให้ไนโตรเจนดูดซับที่ผิวของวัสดุผสมทั้งสองชนิดเป็นแรงทางกายภาพ⁷

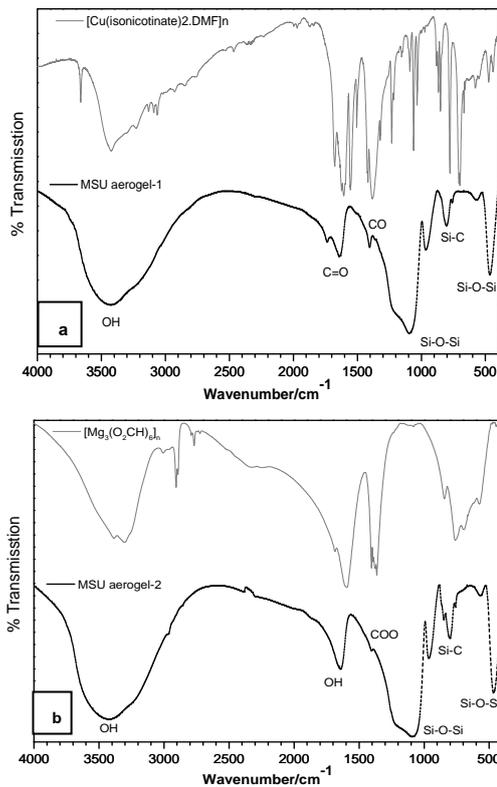


Figure 4 FT-IR patterns of (a) MSU aerogel 1 และ (b) MSU aerogel 2

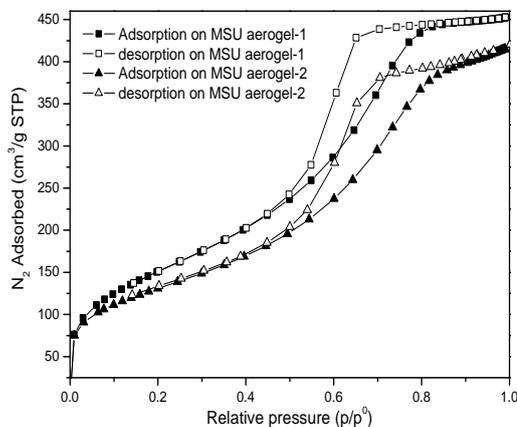


Figure 5 adsorption and desorption with nitrogen gas adsorption at 195 °C of MSU aerogel-1 and MSU aerogel-2.

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 จะ

เห็นได้ว่าวัสดุทั้งสองชนิดมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ปกติ โดยพื้นที่ผิวที่สูงขึ้นเกิดจากรูพรุนของแอโรเจล ดังจะเห็นได้จาก Figure 6 กราฟการกระจายตัวของรูพรุนในวัสดุ MSU aerogel-1 และ MSU aerogel-2 โดย MSU aerogel-1 มีการกระจายตัวของรูพรุนมากกว่า MSU aerogel-2

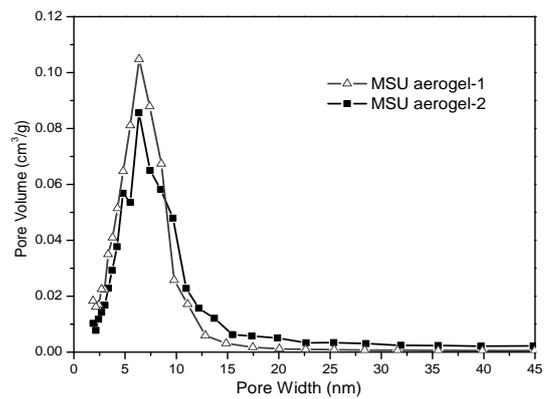


Figure 6 size distribution of porous metal-organic framework aerogel composite.

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 พื้นที่ผิว $599 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ขนาดรูพรุนเฉลี่ย 5.4 นาโนเมตร

อย่างไรก็ตามการศึกษาคูณลักษณะของวัสดุผสมเจลโครงข่ายโลหะอินทรีย์ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้น ยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงวิธีการนำไปใช้ในสภาวะจริงต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการคณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาสารคาม ชีระพันธ์ จำเริญ

พัฒนา ฟินิตา 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 organic 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