

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก
บนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ชนิดอะตอมเดี่ยว
ที่ดูดซับบน MOF-808(Zr)

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO FORMIC ACID
OVER SINGLE-ATOM COBALT CATALYST
SUPPORTED BY MOF-808(ZIRCONIUM)



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานปีการศึกษา 2565 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO FORMIC ACID
OVER SINGLE-ATOM COBALT CATALYST
SUPPORTED BY MOF-808(ZIRCONIUM)



SIRIYAKORN MAKERD

LEEYAKORN PORNATTANANICOM

A SPECIAL PROBLEM SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ACADEMIC YEAR 2022
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบน
ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ชนิดอะตอมเดี่ยวที่ดูดซับบน
MOF-808(Zr)

CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO FORMIC ACID
OVER SINGLE-ATOM COBALT CATALYST SUPPORTED
BY MOF-808(ZIRCONIUM)

ชื่อนักศึกษา

นางสาว สิริยากร มาเกิด รหัสนักศึกษา 62050339

นางสาว พีย์ากร พรพัฒนานิคม รหัสนักศึกษา 62050353

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2565

อาจารย์ที่ปรึกษา

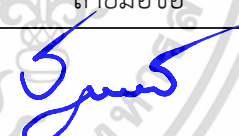
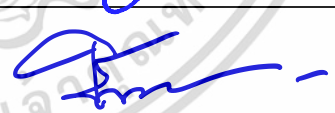
ผศ.ดร.วราท โชติปฏิเวชกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ดร.สรารุช อิมเพ็ง

นางสาว จิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี
อุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2565

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.รฐวรรัตน์ แดงเงิน ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ กรรมการ	
ผศ.ดร.วราท โชติปฏิเวชกุล กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	วราท โชติปฏิเวชกุล
ดร.สรารุช อิมเพ็ง กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	สรารุช อิมเพ็ง
นางสาวจิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	จิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้สิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่ไปยังสื่อและช่องทางอื่นๆ ของสถาบันฯ ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ชนิดอะตอมเดี่ยวที่ดูดซับบน MOF-808(Zr)		
ชื่อนักศึกษา	นางสาว สิริยากร มาเกิด	รหัสนักศึกษา	62050339
	นางสาว เปียกร พรพัฒนานิคม	รหัสนักศึกษา	62050353
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
ปีการศึกษา	2565		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.วราท โชติปฏิเวชกุล		
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.สรารุช อิมเพ็ง		
	นางสาว จิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย		

บทคัดย่อ

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซเรือนกระจกซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นการแปลงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นสารเคมีมูลค่าสูง จึงเป็นสิ่งสำคัญมากทั้งในด้านสิ่งแวดล้อมและอุตสาหกรรม ในโครงการพิเศษนี้ได้ประยุกต์ใช้การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เพื่อศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ (Co) ชนิดอะตอมเดี่ยวที่ดูดซับบนโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด MOF-808(Zr) หรือ Co/MOF-808(Zr) จากการศึกษาพบว่า Quartet spin state เป็นสถานะพื้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) หลังจากนั้นทำการศึกษากลไกของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน 2 รูปแบบ คือ 1) CO₂-H₂ co-adsorption และ 2) H₂-dissociation บนสถานะพื้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการคำนวณพบว่า การเกิดปฏิกิริยาแบบ H₂-dissociation มีความเป็นไปได้มากกว่าแบบ CO₂-H₂ co-adsorption โดยมีความเสถียรและค่าพลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) สำหรับการเกิดกรดฟอร์มิกที่น้อยกว่าอยู่ที่ 31.2 kcal/mol ดังนั้น Co/MOF-808(Zr) จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการผลิตกรดฟอร์มิกจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์, การแปลงคาร์บอนไดออกไซด์, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น, MOF-808(Zr) และกรดฟอร์มิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO FORMIC ACID OVER SINGLE-ATOM COBALT CATALYST SUPPORTED BY MOF-808(ZIRCONIUM)
Students	Miss Siriyakorn Makerd Student ID 62050339 Miss Leeyakorn Pornpattananicom Student ID 62050353
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
School	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2022
Advisor	Asst.Prof.Dr. Warot Chotpatiwetchkul
Co-advisor	Dr. Sarawoot Impeng Miss Jirapat Santatiwongchai

Abstract

A greenhouse gas carbon dioxide (CO_2) is a principal contributor to global warming. The conversion of CO_2 to valuable chemicals is of great interest from environmental and economic views. In this work, DFT calculations with the M06-L density functional were employed to investigate CO_2 hydrogenation to formic acid over single-atom Co catalyst supported by MOF-808(Zr). The computational results show that quartet state is the ground spin state of the catalyst. Two possible mechanisms of CO_2 hydrogenation namely 1) $\text{CO}_2\text{-H}_2$ co-adsorption and 2) H_2 -dissociation were investigated on the ground spin state of the catalyst. It was found that the H_2 -dissociation pathway is more favorable than the co-adsorption pathway in which it requires an energy barrier of 31.2 kcal/mol for the production of formic acid product. Thus, Co/MOF-808(Zr) is suggested as a potential catalyst for the production of formic acid from CO_2 hydrogenation.

Keywords: CO_2 Hydrogenation, CO_2 Conversion, DFT Calculations, MOF-808(Zr) and

Formic Acid

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ในโครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจาก ผศ.ดร.วรท โชติปฏิเวชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ รวมไปถึง ดร. สราวุธ อิ่มเพ็ง และนางสาว จิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมโครงการพิเศษ ผู้ซึ่งได้สละเวลาอันมีค่า เพื่อให้ความรู้ คำแนะนำ คำปรึกษาและข้อเสนอแนะ ตลอดจนการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆของโครงการพิเศษฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.รัฐวราภรณ์ แดงเงิน ที่กรุณาเป็นประธานกรรมการการสอบโครงการพิเศษ และ ผศ.ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่กรุณาเป็นกรรมการการสอบโครงการพิเศษ ตลอดจนให้คำแนะนำในการปรับปรุงรูปแบบเป็นอย่างดี ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการทำโครงการพิเศษในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ นางสาว นวรัตน์ กุศลจรรยากุล ที่กรุณาให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์กับโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center หรือ NECTEC) และ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (National nanotechnology Center หรือ NANOTEC) สำหรับ โปรแกรม Gaussian 09 Revision D.01 และ Gaussian 16 Revision C.01

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนจนนำความรู้มาใช้ในโครงการพิเศษนี้

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำหวังว่าโครงการพิเศษฉบับนี้คงเป็นประโยชน์สำหรับหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง และผู้ที่สนใจศึกษาต่อไป

สิริยากร มาเกิด

พริยากร พรพัฒนานิคม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง-ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ-ฅ
คำย่อ/สัญลักษณ์.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1-2
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3-24
2.1 คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide).....	3
2.2 การแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂ Conversion).....	4
2.3 กรดฟอร์มิก (Formic Acid).....	5
2.4 โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks : MOFs).....	6
2.4.1 MOF-808(Zr).....	7-8
2.4.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron Configuration).....	9-10
2.5 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดกรดฟอร์มิก.....	11
2.5.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation).....	11
2.5.2 การดูดซับ (Adsorption).....	11-12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

เรื่อง	หน้า
2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น	12-14
2.7 ปฏิกิริยา Eley-Rideal และ Langmuir-Hinshelwood	15
2.7.1 ปฏิกิริยา Eley-Rideal	15
2.7.2 ปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood	15
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	16-23
Guowen Peng และคณะ	16
Thana Mai และคณะ	17-18
J. Sirijaraensre และคณะ	18-20
Nuttapon Yodsin และคณะ	21-22
Minhua Zhang และคณะ	22-23
Jinlu Liu และคณะ	24
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25-36
3.1 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้	25
3.2 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา	25-29
3.3 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ	30-32
3.4 ขั้นตอนในการคำนวณ	33-36
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	37-48
4.1 การศึกษาค่าพลังงานของ MOF-808(Zr) ที่เจือด้วยโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดโคบอลต์ที่ Doublet และ Quartet Spin states (Total Energy)	37-38
4.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับก๊าซของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Quartet Spin states (Adsorption Energy)	39-40
4.3 การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยา	40-48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

เรื่อง	หน้า
4.3.1) Pathway A : เกิดผ่าน co-adsorption	40-43
4.3.2) Pathway B : เกิดผ่าน H ₂ -dissociation	44-48
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	49-50
เอกสารอ้างอิง	51-54



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนไดออกไซด์	3
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของกรดฟอร์มิก	5
2.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของ MOF-808(Zr)	8
4.1 แสดงค่าพลังงาน optimization ของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Doublet และ Quartet Spin states	38
4.2 แสดงการคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, kcal/mol).....	39



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของคาร์บอนไดออกไซด์ CO ₂	3
2.2 กระบวนการทางเคมีของการแปลงคาร์บอนไดออกไซด์.....	4
2.3 โครงสร้างของกรดฟอร์มิก HCOOH.....	5
2.4 โครงสร้างโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks : MOFs) ในรูปแบบต่างๆ.....	6
2.4.2.1 แสดงตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน.....	9
2.4.2.2 แสดงตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Co และ Co ²⁺	10
2.5 (a) โครงสร้าง MOF-808(Zr) และ (b) แบบจำลองแบบคลัสเตอร์ (Cluster Model).....	7
2.6 (a) แบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ (Cluster Model) ของ MOF-808(Zr) และ (b) แบบจำลองแบบคลัสเตอร์ (Cluster Model).....	8
2.7 ตัวอย่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก.....	11
2.8 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์.....	14
2.9 แสดงความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal.....	15
2.10 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ของการไฮโดรจิเนชันคาร์บอนไดออกไซด์เป็นฟอร์มิกและกรดฟอร์มิกบนนิกเกิล (111).....	16
2.11 แผนภาพแสดงโครงสร้างแบบจำลองของ (a) pure MOF-5, (b) Cu-MOF-5 และ (c) CO ₂ ที่ดูดซับบน Cu-MOF-5.....	18
2.12 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน และขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยไม่มีการกระตุ้นของไฮโดรเจนโมเลกุล (H ₂).....	19
2.13 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน และขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีการกระตุ้นของไฮโดรเจนโมเลกุล (H ₂).....	20
2.14 กลไกแบบ A และ B ของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน Pt/dCNC.....	21
2.15 กลไกแบบ C ของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน Pt/dCNC.....	22
2.16 การจัดเรียงตัวโครงสร้างของ (a) ขั้นเริ่มต้นของการเกิด co-adsorption ของ CO ₂ และ H [*] , (b) การเกิดสารมัธยันตร์ฟอร์มิก และ (c) ขั้นสภาวะแทรกนชิชันของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน W-MOF-74 แบบกลไก A.....	23
2.17 การจัดเรียงตัวโครงสร้างของ (a) ขั้นเริ่มต้นของการเกิด co-adsorption ของ CO ₂ และ H [*] , (b) การเกิดสารมัธยันตร์ฟอร์มิก และ (c) ขั้นสภาวะแทรกนชิชันของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน W-MOF-74 แบบกลไก B.....	23
2.18 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของ Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา M ⁿ⁺ -MOF-808.....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1 การคาดการณ์การเกิดกลไกปฏิกิริยาจากโปรแกรม ACD/ChemSketch.....	26
3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) ใน Pathway A และ Pathway B.....	27-28
3.3 ตัวอย่างการสร้างแบบจำลอง 3 มิติ โดยโปรแกรม GaussView 6.0	30
3.4 ตัวอย่างห้วยไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Optimization	30
3.5 ตัวอย่างทำไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Optimization	31
3.6 ตัวอย่างห้วยไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Frequency.....	31
3.7 ตัวอย่างทำไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Frequency.....	31
3.8 ตัวอย่างโครงสร้าง TS.....	32
3.9 ตัวอย่างห้วยไฟล์และคำสั่งที่ใช้หา TS.....	32
3.10 ตัวอย่างทำไฟล์และคำสั่งที่ใช้หา TS	32
4.1 แสดงโครงสร้าง optimization ของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีค่า Spin multiplicity (S) เป็น (a) Doublet และ (b) Quartet	37
4.2 แสดงโครงสร้างของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีตัวดูดซับที่แตกต่างกันโดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และมุมของ CO ₂ เมื่อเกิดการดูดซับ.....	39
4.3.1.1 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway A เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน co-adsorption โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol).....	41-42
4.3.1.2 แผนภาพพลังงานการดำเนินไป (Energy Profile) ของปฏิกิริยา Pathway A เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน co-adsorption	43
4.3.2.1 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H ₂ -dissociation ผ่านสารมัธยันตร์โมโนเดนเทต โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å)และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol).....	38-41
4.3.2.1 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H ₂ -dissociation ผ่านสารมัธยันตร์ไบเดนเทตและมีการเติมไฮโดรเจนโมเลกุลครั้งที่สอง โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol).....	44-46
4.3.2.2 แผนภาพพลังงานการดำเนินไป (Energy Profile) ของปฏิกิริยา Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H ₂ -dissociation.....	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
DFT	Density Functional Theory (ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น)
$\hat{H}iKSH\psi_i$	Hamiltonian
V_{eff}	Potential difference
ψ_i	Wave function of single particles
i	Status index
occ	Occupied (สถานะที่มีการครอบครอง)
n (r)	Density
.com	Gaussian input file
.log	Gaussian output file
MOFs	Metal-organic Frameworks
ER	Eley-Rideal mechanism
LH	Langmuir-Hinshelwood mechanism
co-ads	co-adsorption
H ₂ Ads	H ₂ adsorption
H ₂ diss	H ₂ dissociation
Int	Intermediate (สารมัธยันตร์)
TS	Transition state
Mono	Monodentate Formate intermediate
Prod	Product (สารผลิตภัณฑ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสาเหตุหนึ่งของภาวะโลกร้อน ดังนั้นด้วยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีในทางอุตสาหกรรมจึงมีการแปลงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ โดยในการแปลงคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ในการเพิ่มศักยภาพของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและเป็นการนำคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้เพื่อให้เกิดประโยชน์และลดการใช้พลังงานเชื้อเพลิงลงได้อีกด้วย [1]

การเปลี่ยนรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นสารเคมี เชื้อเพลิงหรือผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้น ถือเป็นแนวทางการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างยั่งยืน เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ หรือเป็นแหล่งเก็บพลังงานได้ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากในงานวิจัยต่างๆ พบว่า Metal Organic Frameworks (MOFs) เป็นทางเลือกที่น่าสนใจทางเลือกหนึ่ง ซึ่ง MOFs เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นสารเคมีชนิดอื่น ๆ ที่มีมูลค่าสูงมากขึ้นได้ ยกตัวอย่างเช่น เมทานอล และกรดฟอร์มิก ซึ่งกรดฟอร์มิกเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นสารเคมีที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างแพร่หลายในหลายๆด้าน [2]

Metal Organic Frameworks หรือ MOFs วัสดุโครงสร้างข่ายโลหะอินทรีย์หรือพอลิเมอร์แบบโคออดิเนต เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนที่เป็นระบบ โดยโครงสร้างของ MOFs ประกอบด้วยไอออนโลหะต่อเชื่อมกับลิแกนด์สารอินทรีย์ เกิดเป็นโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในระดับนาโนเมตรทั้งในลักษณะ 1 2 หรือ 3 มิติ ทำให้ MOFs มีสมบัติที่น่าสนใจเนื่องด้วยมีโครงสร้างแข็งแรงมีความยืดหยุ่นสูง ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี มีพื้นที่ผิวมาก และมีความหนาแน่นต่ำ [3]

โดยในโครงการงานพิเศษนี้ได้เลือกใช้ MOFs ชนิด 808 โดยนำมาจำลองปรับแต่งโดยมีการใช้ Co(II) มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการศึกษาการเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก เนื่องจากงานวิจัยทางเคมีคำนวณเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังมีไม่มากและเพื่อตอบโจทย์ปัญหามลพิษของโลก MOFs ชนิด 808 จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษารูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก
- 2) เพื่อศึกษาโลหะโคบอลต์อะตอมเดี่ยวที่ถูกดูดซับบน MOFs ชนิด 808 ว่ามีสถานะพื้น (Ground state) เป็นค่า Spin multiplicity แบบใดระหว่าง Quartet และ Doublet

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษารูปแบบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก
- 2) เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา MOF-808(Zr) เมื่อเจอโลหะโคบอลต์อะตอมเดี่ยวที่มีค่า Spin multiplicity แตกต่างกันระหว่าง Quartet และ Doublet ว่าแบบใดเป็นสถานะพื้น (Ground state) เพื่อจะได้นำมาใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาไฮโดร-จิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก
- 3) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาบน Co/MOF-808 โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการคำนวณจากแบบจำลองแบบคลัสเตอร์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกเกิดผ่านกลไกแบบใดจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด
- 2) ทำให้ทราบว่าระหว่าง Spin multiplicity แบบใดที่เป็น Quartet และ Doublet ของโลหะโคบอลต์อะตอมเดี่ยวที่ถูกดูดซับบน MOFs ชนิด 808 มีสถานะพื้น (Ground state) และมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานนี้
- 3) ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ในการเร่งปฏิกิริยาจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

คาร์บอนไดออกไซด์ มีสูตรทางเคมี คือ CO_2 เป็นก๊าซ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส หนักกว่าอากาศ หากถูกอัดด้วยความดันและทำให้เย็นลง จะอยู่ในสถานะของเหลวและของแข็งได้ ถ้าอยู่ในรูปของเหลว จะเรียกว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหลว (Liquid carbon dioxide) ถ้าอยู่ในรูปของแข็งเป็นผลึกเย็น จะเรียกว่าน้ำแข็งแห้ง (Dry ice)

คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นก๊าซที่มีอยู่ทั่วไปในบรรยากาศ ก๊าซนี้มีบทบาทสำคัญต่อการดำรงชีพของทั้งมนุษย์ สัตว์ และพืช ในด้านอุตสาหกรรมนั้น คาร์บอนไดออกไซด์ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลายๆด้าน โอกาสการเกิดพิษของก๊าซชนิดนี้ ในการทำงานโดยปกติมีโอกาสดังกล่าวเกิดขึ้นได้น้อย อย่างไรก็ตามหากได้รับก๊าซนี้เข้าไปในปริมาณมาก จะทำให้หายใจเร็ว ชีพจรเร็ว หัวใจเต้นเร็ว กตสมอง มึนงง สับสน หมดสติ และอาจเสียชีวิตได้ [4]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของคาร์บอนไดออกไซด์ CO_2

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของคาร์บอนไดออกไซด์ [5]

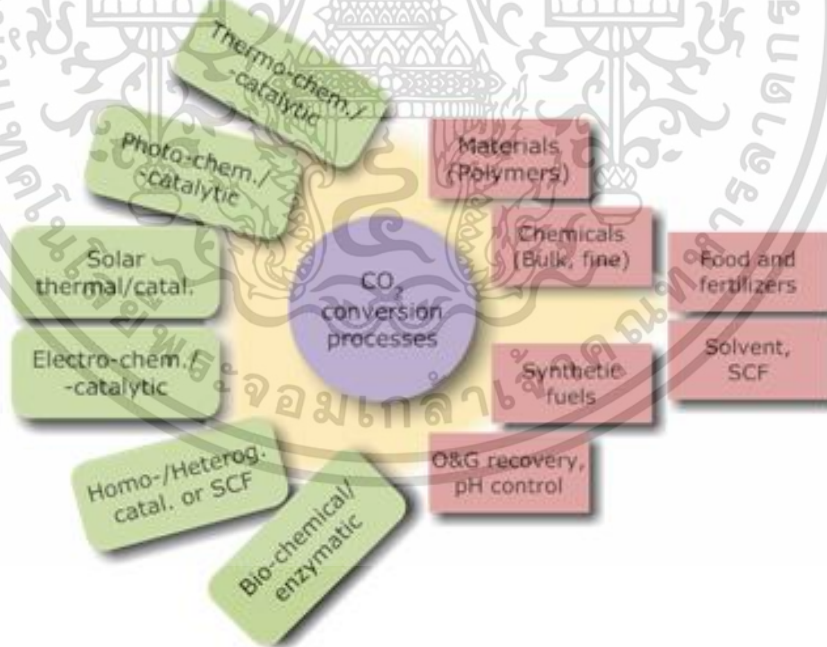
คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	CO_2
มวลโมเลกุล	44.01 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	Colorless gas
ความหนาแน่น	1562 kg/m ³
จุดหลอมเหลว	-57 °C, 216.6 K, -70 °F

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 การแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ Conversion)

เทคโนโลยีการดักจับ การใช้ประโยชน์ และการกักเก็บคาร์บอน (Carbon capture, Utilization and Storage : CCUS) เป็นแนวคิดที่นำ CO₂ ที่จะกำจัดนำมาใช้ประโยชน์เพื่อให้เกิดประโยชน์เป็นไปได้อย่างมีความคุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์มากขึ้น โดย CCUS สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ส่วนแรกคือการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Capture and Storage : CCS) ส่วนที่สองคือการใช้ประโยชน์จากคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Capture and Utilization : CCU) ซึ่งการนำคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์ สามารถนำไปใช้ได้โดยตรงและยังสามารถนำคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์ด้วยการแปลงเป็นเชื้อเพลิง, สารเคมี และผลิตภัณฑ์อื่นๆ ที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้ (CO₂ Conversion to higher valued products)

การแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ Conversion) ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีทางเทอร์โมเคมีคอล (Thermochemical Conversion) วิธีทางอิเล็กโทรเคมีคอล (Electrochemical Conversion) และวิธีทางโฟโตคะตาไลติก (Photocatalytic Conversion) โดยแต่ละวิธีการจะมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป [6]



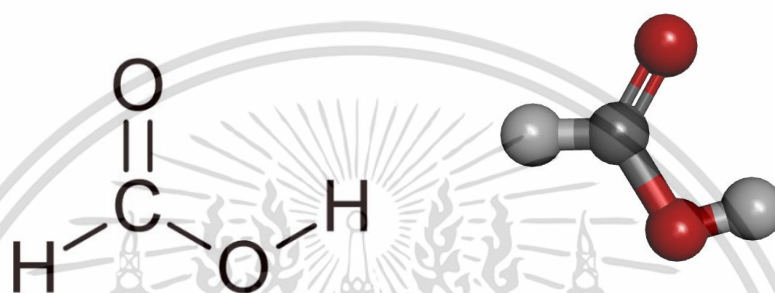
รูปที่ 2.2 กระบวนการทางเคมีของการแปลงคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 กรดฟอร์มิก (Formic Acid)

กรดฟอร์มิก เรียกอีกอย่างว่ากรดเมทาโนอิกหรือกรดไฮโดรเจนคาร์บอกซิลิกเป็นสารประกอบอินทรีย์เคมี (Organic Compound) ที่ง่ายที่สุดที่เกิดจากไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic Acid) มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด มีสูตรทางเคมี คือ HCOOH

กรดฟอร์มิกมีความสามารถในการละลายในน้ำ เบนซินและเอทิลแอลกอฮอล์และมีฤทธิ์กัดกร่อน การนำไฟฟ้าหรือการฆ่าเชื้อราเป็นต้น [7]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของกรดฟอร์มิก HCOOH

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของกรดฟอร์มิก [8]

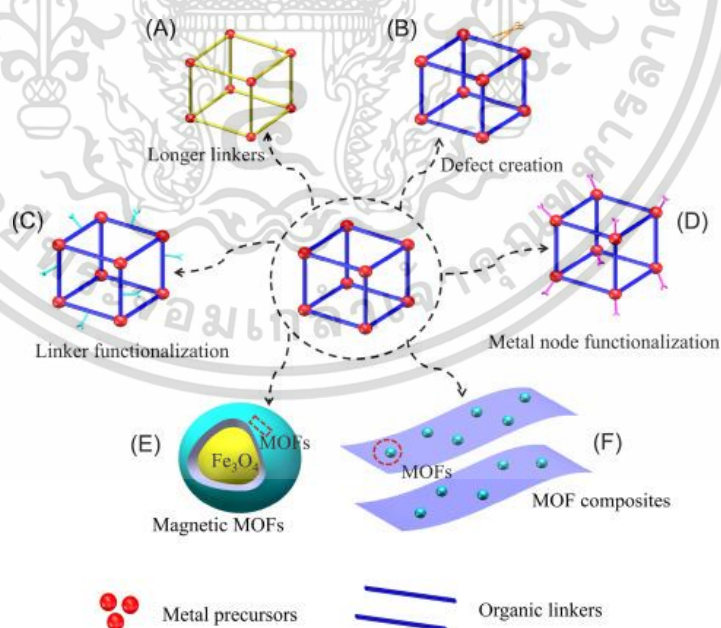
คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	HCOOH
มวลโมเลกุล	46.025 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใสไม่มีสี
ความหนาแน่น	1.220 g/ml
จุดหลอมเหลว	8.4 °C (47.1 °F, 281.5 K)
จุดเดือด	100.8 °C (213.4 °F, 373.9 K)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 โครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks : MOFs)

วัสดุโครงสร้างข่ายโลหะอินทรีย์หรือพอลิเมอร์แบบโคออดิเนต เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนที่เป็นระบบ โดยโครงสร้างของ MOFs ประกอบด้วยไอออนโลหะต่อเชื่อมกับลิแกนด์สารอินทรีย์ เกิดเป็นโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในระดับนาโนเมตรทั้งในลักษณะ 1 2 หรือ 3 มิติ ทำให้ MOFs มีสมบัติที่น่าสนใจเนื่องด้วยมีโครงสร้างแข็งแรงมีความยืดหยุ่นสูง ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี มีพื้นที่ผิวมาก และมีความหนาแน่นต่ำ

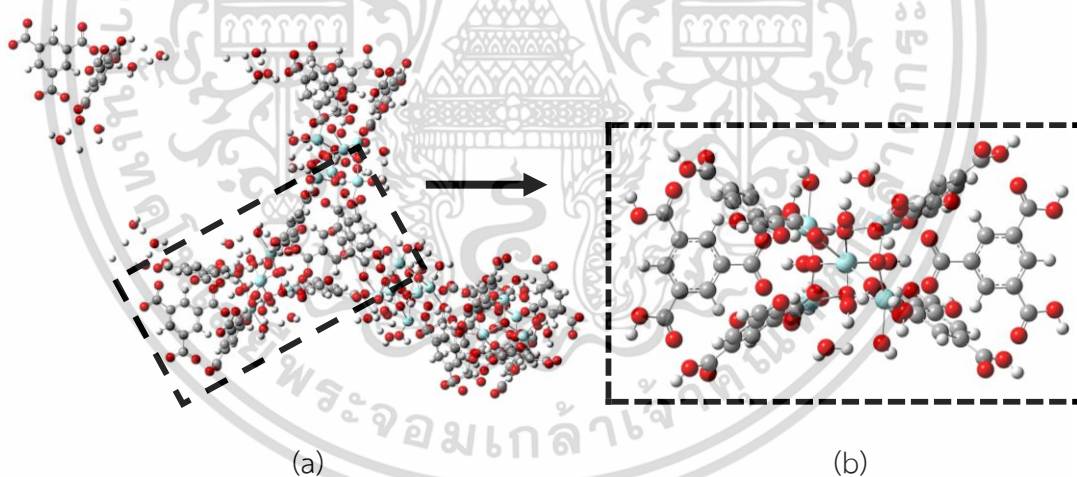
เนื่องด้วย MOFs มีคุณสมบัติที่น่าสนใจจึงมีการวิจัยและประยุกต์ใช้งานด้านการกักเก็บก๊าซ การแยกก๊าซและทำให้ก๊าซบริสุทธิ์ ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือทำเป็นตัวตรวจจับสัญญาณเป็นต้น โดยมีการพิจารณาจากโครงสร้างโดยออกแบบให้มีความเหมาะสมการใช้งานในอุตสาหกรรมด้านนั้นๆ เช่น MOFs ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรมีศักยภาพในการนำไปใช้ในการแยกโมเลกุลหรือการสังเคราะห์ให้ MOFs มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะมากขึ้นหรือโลหะบางชนิดที่อยู่ใน MOFs มีคุณสมบัติแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (Anti-Ferromagnetic) หรือฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ซึ่งทำให้ MOFs มีศักยภาพที่จะนำไปพัฒนาเป็นตัวตรวจจับสัญญาณได้ MOFs บางชนิดมีพื้นที่ผิวสูงและเป็นรูพรุนที่มีความยืดหยุ่น สามารถปรับเปลี่ยนไปได้ในสภาวะต่างๆ จึงทำให้มีการนำพัฒนาในอุตสาหกรรมในเรื่องของการแยกและกักเก็บก๊าซหรือทำให้ก๊าซมีความบริสุทธิ์ขึ้นได้ [3],[9]



เอกสารนี้เป็นรูปที่ 2.4 โครงสร้างโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal-Organic Frameworks : MOFs) ในรูปแบบต่างๆ คำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

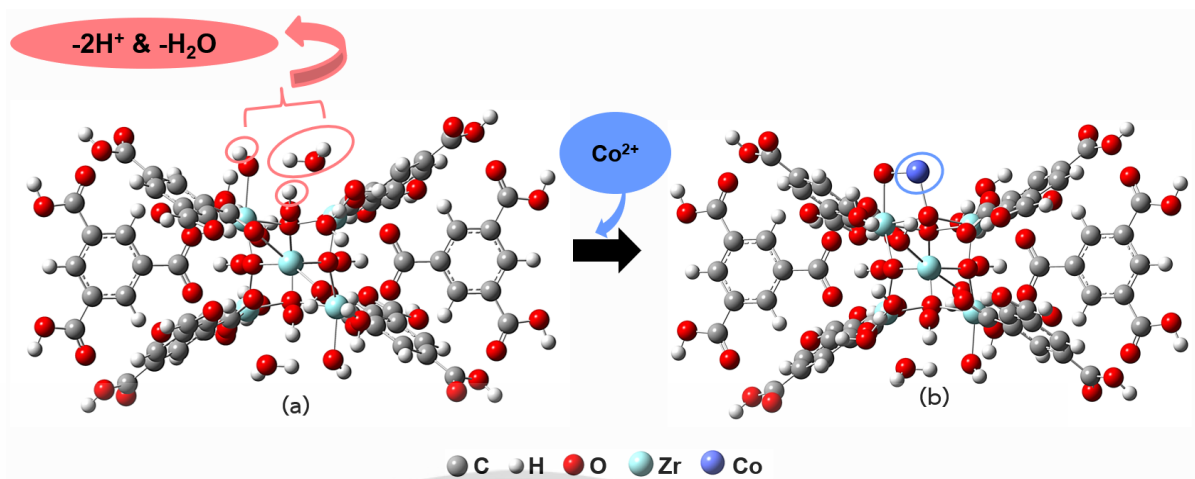
2.4.1 MOF-808 (Zr)

MOF-808 ประกอบด้วยโลหะ Zr คลัสเตอร์ ($Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_6$) เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ด้วย 1,3,5-benzene tricarboxylate (BTC) ลิแกนด์ มีขนาดโพรงประมาณ 14 Å [10] ในงานวิจัยนี้ได้นำ MOF-808(Zr) มาเป็นวัสดุรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะตอมเดี่ยวของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ โคบอลต์ ซึ่งมีคุณสมบัติที่นำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น มีการนำโคบอลต์ไปผสมกับโลหะชนิดอื่นเพื่อเพิ่มสมบัติพิเศษของวัสดุนั้น เป็นต้น และเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก เพื่อนำมาพัฒนา MOF-808(Zr) ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แบบจำลองโครงสร้างแบบคลัสเตอร์ (Cluster Model) แทนการใช้แบบ Periodic Calculation ที่ตัดออกมาจากผลึกโครงสร้าง (รูป 2.5) โดยที่เลือกใช้แบบคลัสเตอร์ (Cluster Model) มาคำนวณนั้นเพราะต้องการศึกษากลไกของโครงสร้างเพียง 1 กลุ่มคลัสเตอร์ แต่ถ้าใช้แบบ Periodic Calculation จะเป็นการใช้สำหรับโครงสร้างที่เป็นแบบ Unit cell และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอะตอมเดี่ยว ได้แก่ โคบอลต์บนโลหะ Zr คลัสเตอร์ โดยเติมลงไปตำแหน่ง Defects หลังจากทำการนำ 1 โมเลกุลของ H_2O ออก ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาอะตอมเดี่ยวที่ลิแกนด์ [2] โดยคาดหวังว่า Zr คลัสเตอร์จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงในการดูดซับโลหะทรานซิชันและเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา (รูป 2.6)



รูปที่ 2.5 (a) โครงสร้าง MOF-808(Zr) และ (b) แบบจำลองแบบคลัสเตอร์ (Cluster Model)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 (a) แบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ (Cluster Model) ของ MOF-808(Zr) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์อะตอมเดี่ยวบนแบบจำลอง Zr-Cluster MOF-808(Zr)

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของ MOF-808(Zr) [11]

คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$
มวลโมเลกุล	1363.71 g/mol
ลักษณะทางกายภาพ	ผงสีขาว
ปริมาตรรูพรุน	$0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$
โลหะ	Zr คลัสเตอร์โลหะ
ลิแกนด์	Trimesic Acid (CAS : 554-95-0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

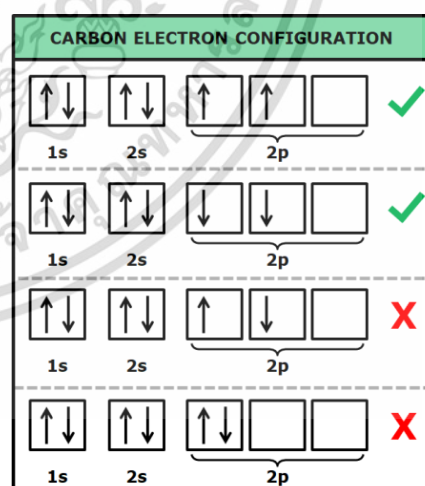
2.4.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron Configuration)

จำนวนอิเล็กตรอนมากที่สุดที่มีได้ในแต่ละระดับพลังงานจะมีค่าเท่ากับ $2n^2$ เมื่อ n คือตัวเลขแสดงระดับพลังงาน โดยอิเล็กตรอนอยู่ในระดับพลังงานที่ต่างกันและในระดับพลังงานเดียวกันยังมีการแบ่งเป็นระดับพลังงานย่อย (Sub Shell) ซึ่งกำหนดเป็นตัวอักษร s p d และ f ตามลำดับ [28]

ระดับพลังงาน	ระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุดในระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุดในระดับพลังงาน
1	s	2	2
2	s	2	8
	p	6	
3	s	2	18
	p	6	
	d	10	
4	s	2	32
	p	6	
	d	10	
	f	14	

โดยการจัดเรียงอิเล็กตรอนสามารถแบ่งได้ดังนี้

- หลักการกีดกันของเพาลี (Pauli Exclusion Principle) อิเล็กตรอนคู่หนึ่งคู่ใดในออร์บิทัลเดียวกันจะต้องมีสมบัติไม่เหมือนกัน
- หลักของเอาฟบา (Aufbau Principle) การบรรจุอิเล็กตรอนต้องบรรจุในออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำสุดและว่างอยู่เสมอ
- กฎของฮุนด์ (Hund's Rule) บรรจุอิเล็กตรอนที่มีระดับพลังงานเท่ากัน จะบรรจุในลักษณะที่ทำให้อิเล็กตรอนเดี่ยวที่จะทำได้



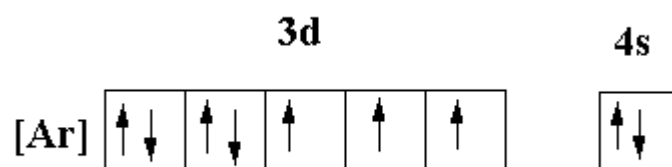
รูปที่ 2.4.2.1 แสดงตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การจัดเรียงตัวอิเล็กตรอนของธาตุโคบอลต์ (Co)

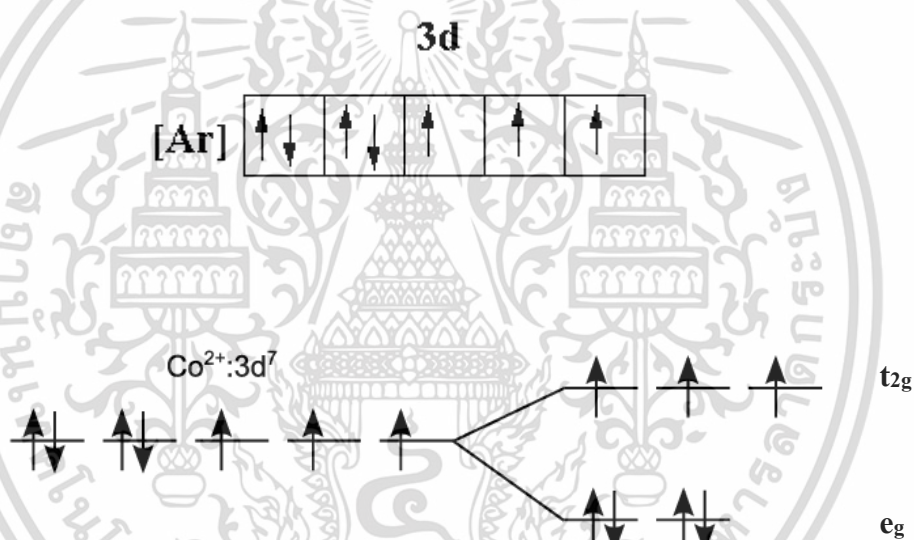
โดยการจัดเรียงของธาตุ Co เป็นได้ดังนี้

Co = [Ar] $4s^2 3d^7$ หรือจัดเรียง Block Diagram ได้ดังนี้



โดย Co ที่เลือกใช้ในโครงการพิเศษนี้ มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 สามารถจัดเรียงอิเล็กตรอนได้ ดังนี้

$Co^{2+} = [Ar] 3d^7$ หรือจัดเรียง Block Diagram ได้ดังนี้



รูปที่ 2.4.2.2 แสดงตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Co และ Co^{2+}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดกรดฟอร์มิก

2.5.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) [12], [13]

หรือปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) กับสารประกอบหรือองค์ประกอบอื่น โดยปกติแล้วมักเกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวในสารอินทรีย์ กล่าวคือเมื่อมีพันธะคู่หรือพันธะสามที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปจับกับพันธะของอะตอมคาร์บอนจนเกิดเป็นพันธะเดี่ยวครบ 4 พันธะของคาร์บอน และส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล (Ni), แพลทตินัม (Pt) และ แพลลาเดียม (Pd) ซึ่งมีความว่องไวและสามารถเลือกเกิดในการทำปฏิกิริยาสูง สามารถลดพลังงานก่อกัมมันต์ได้ อย่างไรก็ตามตามตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพส่วนใหญ่มีราคาสูง จึงอาจมีข้อจำกัดได้ แต่ในงานวิจัยนี้มีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการไฮโดรจิเนชันเป็นโลหะอะตอมเดี่ยวโคบอลต์ที่เจือบน MOF-808(Zr) เพราะโคบอลต์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง มีอายุการใช้งานนาน มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา [14] และเนื่องจากอัตราการเกิดกรดฟอร์มิกจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าต่ำ ส่งผลให้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะอะตอมเดี่ยวโคบอลต์ที่เจือบนตัวรองรับ MOF-808(Zr) และยังช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโคบอลต์ซึ่งส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [15]



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก

2.5.2 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับ (Adsorption) [16] เป็นกระบวนการสะสมตัวของสารหรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างพื้นผิว (Interface) สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbate) ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับของสารที่ถูกดูดซับหรือทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า สารดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับที่ผิวในงานวิจัยนี้ตัวดูดซับที่ใช้คือ Co/MOF-808 และสารดูดซับคือ H_2 และ CO_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หากพิจารณาการดูดซับจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ จะสามารถแบ่งกระบวนการดูดซับเป็น 2 ชนิด คือ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) โมเลกุลที่ถูกดูดซับยังมีคุณสมบัติทางเคมีเหมือนเดิม ดังนั้นจึงสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิม (Reversible) ได้ง่าย แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) ซึ่งทำให้มีการดูดซับหรือมีแรงดูดซับที่แข็งแรงกว่าการดูดซับทางกายภาพ

2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น [17],[18]

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นการศึกษาเพื่ออธิบายสมบัติของสารควบแน่นนั้น ซึ่ง เป็นวิธีที่นิยมใช้กับการคำนวณค่าตอบด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิซิอ (Abinitio method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาค และใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งหมด โดยใช้หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก และโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) ซึ่งกล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าว และการใช้วิธีวาริเอชันนอล (Variational method) จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ (Schrodinger) ดังสมการที่ 2.1

$$\hat{H}_{iks}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i = E\psi_i \quad (2.1)$$

โดยที่ \hat{H}_{iks} คือ ค่าแฮมิลโตเนียนของโคห์น-ฮาม

V_{eff} คือ ศักย์ยังผล

ψ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคเดี่ยว (Single-particle wavefunction)

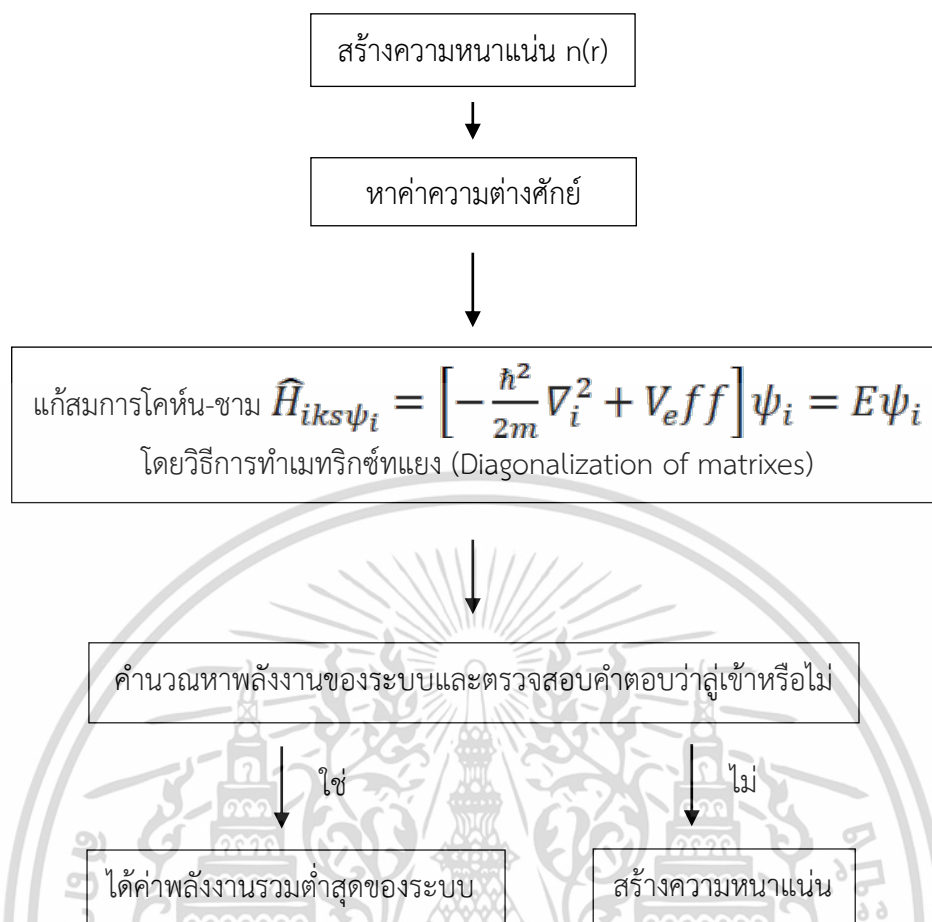
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการโคห์น-ชามนั้นจะมีความคล้ายคลึงกับสมการชโรดิงเงอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยว เพราะสามารถเปลี่ยนจากระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ในรูปแบบเดียวกันกับระบบอนุภาคเดี่ยวได้ แต่สิ่งที่แตกต่าง คือ ผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน (ψ_i) ไม่ใช่เพียงแค่ฟังก์ชันคลื่นแต่เรียกว่า โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ไม่มีความหมายโดยตรงทางฟิสิกส์ แต่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง r ($n(r)$) จะสามารถหาได้ จากสมการที่ 2.2

$$n(r) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(r)|^2 \quad (2.2)$$

โดยค่า i คือ ดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุถึงสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น-ชามออร์บิทัล กระจายในชุดเซต (Basis set) ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบ โดยกระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น - ชาม สามารถทำได้โดยใช้วิธีการทำซ้ำจนกระทั่งได้ค่าพลังงานที่คงที่ แสดงดังรูปที่ 2.8

ซึ่งเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า Self-consistent เริ่มจากการสุ่มโคห์น - ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ชุด ภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เลือกใช้ จากสมการที่ 2.2 จะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้น หลังจากได้ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น - ชามก็จะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและโคห์น - ชามออร์บิทัลชุดใหม่ ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่มาคำนวณหาค่าพลังงาน และเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวยังไม่ถูกต้อง เมื่อนำชุดของโคห์น - ชามออร์บิทัลที่ได้มารวมกันใหม่ก็จะได้ลักษณะของความหนาแน่นเปลี่ยนไปและจะไปเริ่มกระบวนการทำซ้ำในขั้นตอนแรกใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยทำซ้ำจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด



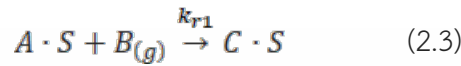
รูปที่ 2.8 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ฮามด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

ดังนั้นทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นในปัจจุบันได้ถูกพัฒนาออกเป็นระดับย่อยต่างๆ โดยระดับของทฤษฎีที่พบว่าเป็นที่นิยมนำมาใช้ในงานวิจัย ได้แก่ ระดับ B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/LANL2DZ, PBEPBE/6-31G(d,p), และ LSDA/6-31G(d,p) เป็นต้น

2.7 ปฏิกิริยา Eley-Rideal และ Langmuir-Hinshelwood [19]

2.7.1 ปฏิกิริยา Eley-Rideal

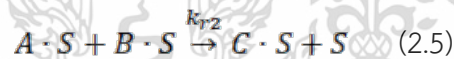
ปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งที่เป็นก๊าซ สมการปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นดังนี้



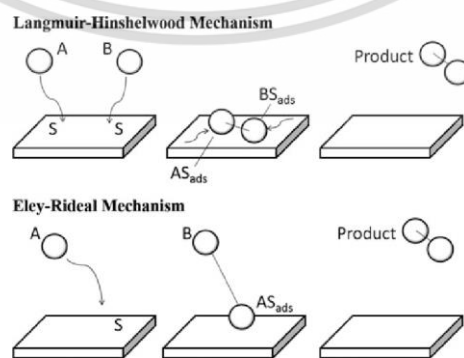
โมเลกุลของก๊าซ B ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของก๊าซ A ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ C บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 2.3) จากนั้นจึงคายซับเป็นก๊าซ C (สมการ 2.4) แอ็กทีฟไซต์ที่ว่างสำหรับการดูดซับ (S)

2.7.2 ปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood

ปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood เป็นปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น 2 ชนิด ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สมการปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood เป็นดังนี้



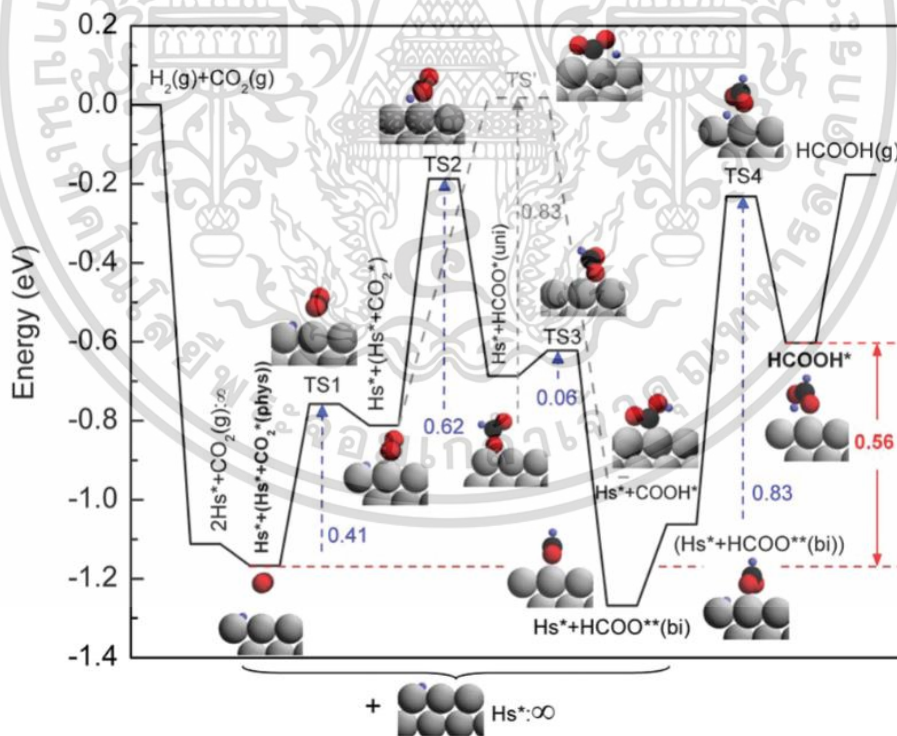
โมเลกุลของก๊าซ A ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของก๊าซ B ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ C บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 2.5) จากนั้นจึงคายซับเป็นก๊าซ C (สมการ 2.4)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับวงวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2.9 แสดงความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

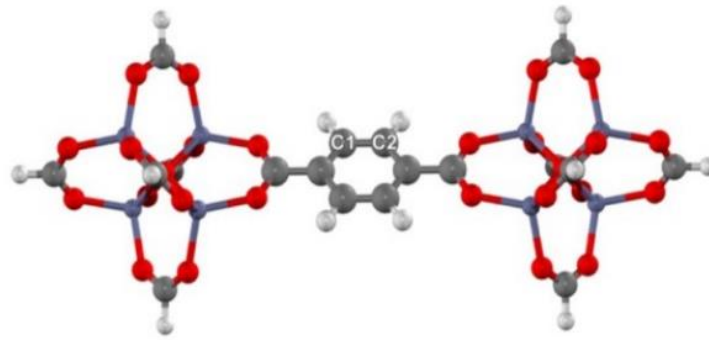
ในปี 2012 Guowen Peng และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนพื้นผิวนิกเกิล (111) โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการคำนวณซึ่งใช้โปรแกรม Vienna ab initio Simulation Package (VASP) โดยไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวและไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับใต้พื้นผิวนั้นสามารถอธิบายด้วยกลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ 2 เส้นทาง คือ ผ่านสารมัธยันตร์ฟอร์มเมทและผ่านสารมัธยันตร์คาร์บอกซิล ผลงานวิจัยนี้พบว่าการสร้างสารมัธยันตร์ฟอร์มเมทเกิดได้ดีกว่าสารมัธยันตร์คาร์บอกซิลโดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสำหรับฟอร์มเมท จะมีการเปลี่ยนจากโครงสร้างยูนิเดนเทตเป็นโครงสร้างไบเดนเทตอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจากคาร์บอกซิลเป็นกรดฟอร์มิกต้องใช้พลังงานที่สูงซึ่งทำได้ยากกว่าการให้อยู่ในรูปแบบฟอร์มเมท ปฏิกิริยากับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไปสู่การดูดซับกรดฟอร์มิกเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ผลลัพธ์ดังกล่าวนี้อาจมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน



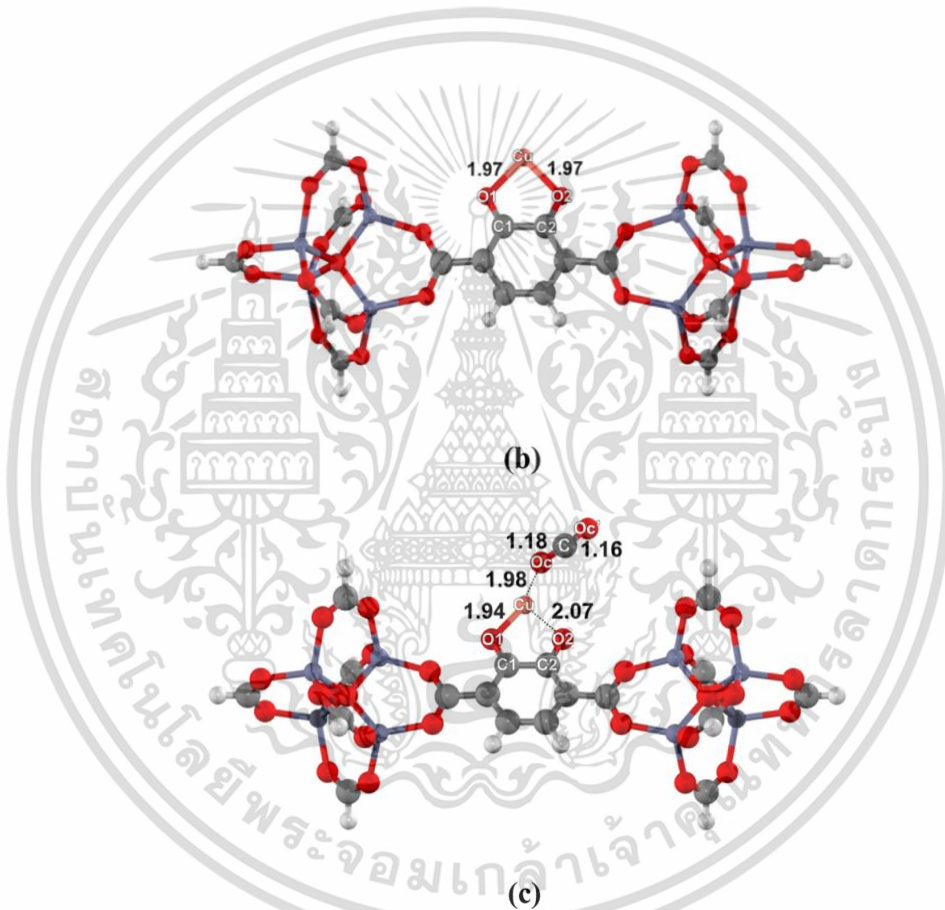
รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ของการไฮโดรจิเนชันคาร์บอนไดออกไซด์
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับเป็นสื่อการเรียนรู้เท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2013 Thana Mai และคณะ [2] ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นกรดฟอร์มิกบน MOF-5 โดยที่เติมคอปเปอร์-แอลคอกไซด์ ซึ่งสามารถเขียนได้โดยย่อว่า จากการศึกษาการทดลอง Cu-MOF-5 โดยมีการใช้ทฤษฎีความหนาแน่น (The Density Functional Theory, DFT) และ M06-L รวมถึงมีการใช้ LANL2DZ Basis set มาคำนวณและผลการศึกษาพบว่า มีกลไกปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ 2 กลไก คือ กลไกการปฏิกิริยาดำเนินแบบต่อเนื่องกันในครั้งเดียว (Concerted Reaction Mechanism) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบเป็นขั้นตอน (Stepwise Reaction Mechanism) ซึ่งในกลไกการปฏิกิริยาดำเนินแบบต่อเนื่องกันในครั้งเดียว (Concerted Reaction Mechanism) จะเกิดปฏิกิริยาเพียงครั้งเดียวคือการทำไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ทั้ง C และ O อะตอม ไปพร้อมกันและได้เป็นผลิตภัณฑ์ออกมาโดยมี 1 ขั้นตอน ซึ่งเมื่อคำนวณในกลไกนี้จะได้ค่าพลังงานในการกระตุ้นเท่ากับ 67.2 kcal/mol ส่วนกลไกปฏิกิริยาแบบเป็นขั้นตอน (Stepwise Reaction Mechanism) จะเริ่มจากการแยกของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยดึงไฮโดรเจนมาให้เป็น Formate Intermediate (HCOO) และหลังจากนั้นแปลงจาก Intermediate ไปเป็นผลิตภัณฑ์หรือกรดฟอร์มิก ซึ่งเมื่อคำนวณในกลไกนี้จะได้ค่าพลังงานในการกระตุ้นเท่ากับ 24.2 และ 18.3 kcal/mol ตามลำดับ เมื่อสังเกตจากค่าพลังงานที่ได้จะเห็นว่าค่าพลังงานของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบเป็นขั้นตอน (Stepwise Reaction Mechanism) ในการกระตุ้นมีค่าพลังงานน้อยกว่ากลไกการปฏิกิริยาดำเนินแบบต่อเนื่องกันในครั้งเดียว (Concerted Reaction Mechanism) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายมากกว่า และเมื่อเทียบกับกลไกปฏิกิริยาที่สภาวะก๊าซที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ค่าพลังงานในการกระตุ้นเท่ากับ 73.0 kcal/mol ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบเป็นขั้นตอน (Stepwise Reaction Mechanism) เป็นกลไกที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าอีก 2 กลไกที่กล่าวมา นอกจากนี้งานวิจัยยังแสดงให้เห็นว่า MOFs ถือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวหนึ่งที่สามารถนำไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)



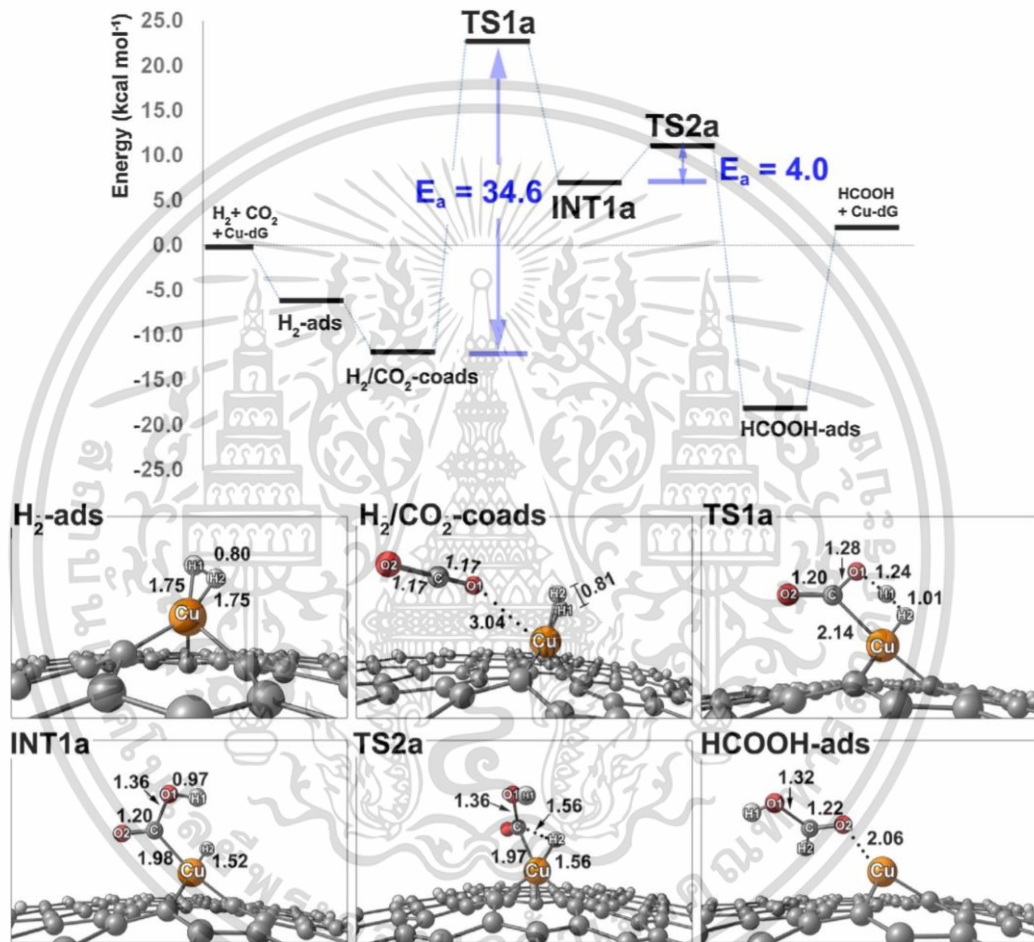
(b)

(c)

รูปที่ 2.11 โครงสร้างแบบจำลองของ (a) pure MOF-5 , (b) Cu-MOF-5 และ (c) CO₂ ที่ดูดซับบน Cu-MOF-5

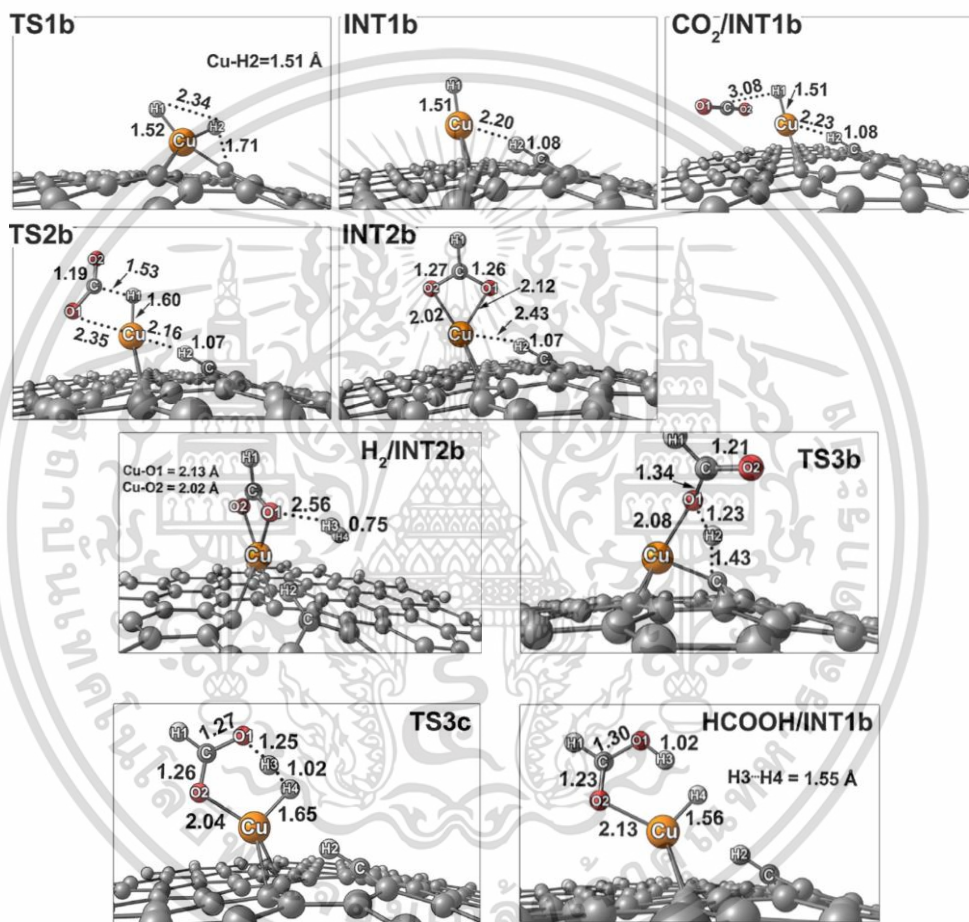
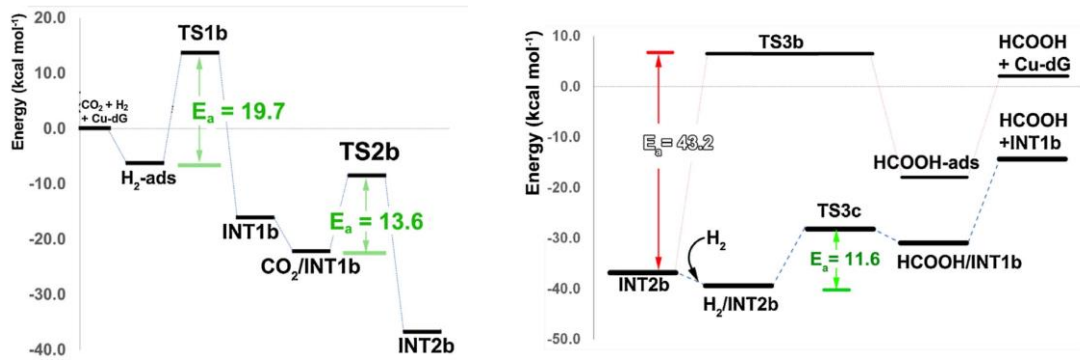
ในปี 2016 J. Sirijaraensre และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นกรดฟอร์มิกโดยใช้ Cu ที่ฝังบนตัวแกรฟีน (Cu/dG) โดยศึกษาในเชิงของการคำนวณโดยใช้การใช้ทฤษฎีความหนาแน่น (The Density Functional Theory, DFT) และ SDD และ 6-31G(d,p) basis set มาคำนวณ พบว่า ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยไม่มีการกระตุ้นของไฮโดรเจนโมเลกุล (H₂) จะเกิด Intermediate ที่ไม่เสถียรขึ้น และพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 34.6 kcal/mol ซึ่งบ่งบอกได้ว่าเป็นการใช้พลังงานในการกระตุ้นมากในการ

ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยทางกลับกันเมื่อมีการแยกออกของไฮโดรเจนโมเลกุล (H_2) ไปเป็นไฮโดรต (H \cdot) และ โปรตอน (H^+) จะนำไปสู่การสร้าง Cu-H ที่ฝังในช่องว่างของแกรฟีนและได้ค่าพลังงานในการกระตุ้นเท่ากับ 19.7 kcal/mol ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ง่ายขึ้น ดังนั้นการที่จะทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิก โดยเริ่มจากการแยกของไฮโดรเจนโมเลกุลก่อนมีความเหมาะสมมากกว่าการไม่แยกไฮโดรเจนโมเลกุล เนื่องจากพลังงานในการกระตุ้นน้อย ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกได้ง่ายขึ้น



รูปที่ 2.12 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน และขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยไม่มีการกระตุ้นของไฮโดรเจนโมเลกุล (H_2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

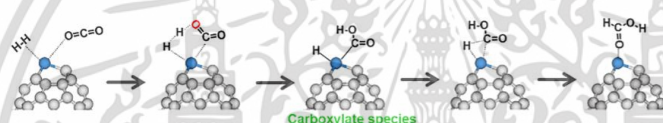


รูปที่ 2.13 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน และขั้นตอนของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีการกระตุ้นของไฮโดรเจนโมเลกุล (H_2)

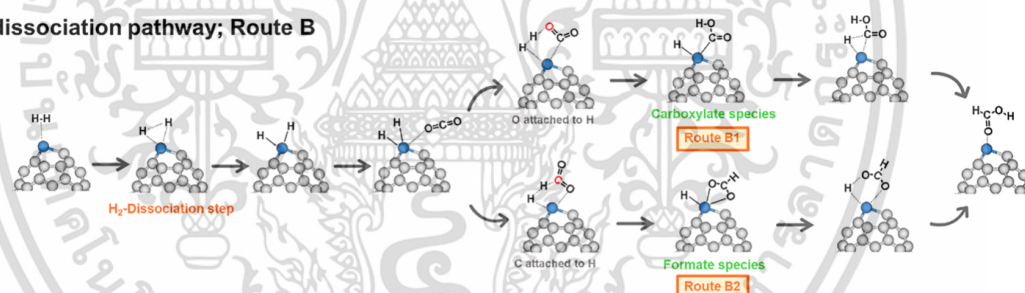
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2020 Nuttapon Yodsin และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Carbon Nanocones ที่ถูกตกแต่งด้วยโลหะอะตอม Pt (Pt/dCNC) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิก โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นและใช้วิธีการคำนวณด้วย basis set 6-31G(d,p) และ LANL2DZ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอกลไกสำหรับการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน Pt/dCNC พบว่ามีกลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ทั้งหมด 3 แบบ ได้แก่ กลไกที่ 1 เกิดแบบ Co-adsorption ให้ค่าพลังงานเท่ากับ 1.49 eV , กลไกที่ 2 เกิดแบบ H₂ dissociation ให้ค่าพลังงานเท่ากับ 1.15 eV และกลไกที่ 3 แบบ H₂ dissociation ร่วมกับ H spillover เป็นกลไกใหม่ที่ได้ทำการเสนอไป เพื่อช่วยให้เกิดการไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านสารมัธยันตร์ชนิดฟอร์เมท และให้ค่าพลังงานเท่ากับ 0.38 eV เท่านั้น จึงถือว่าเป็นกลไกที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดสำหรับนำไปใช้ในการแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นกรดฟอร์มิกสำหรับงานวิจัยนี้

a. Co-adsorption pathway; Route A



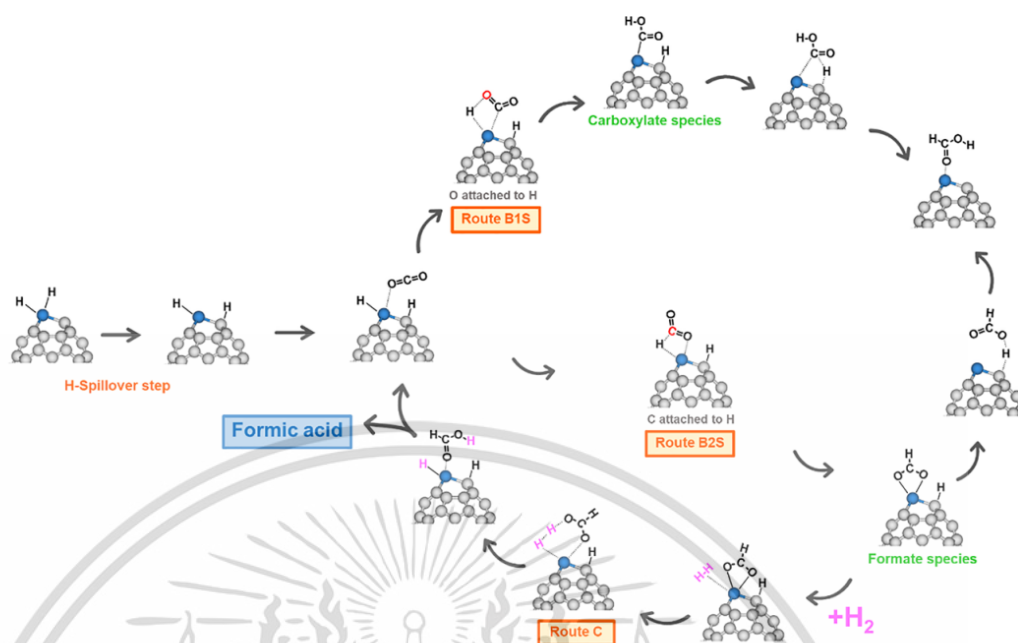
b. H₂-dissociation pathway; Route B



รูปที่ 2.14 กลไกแบบ A และ B ของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน Pt/dCNC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

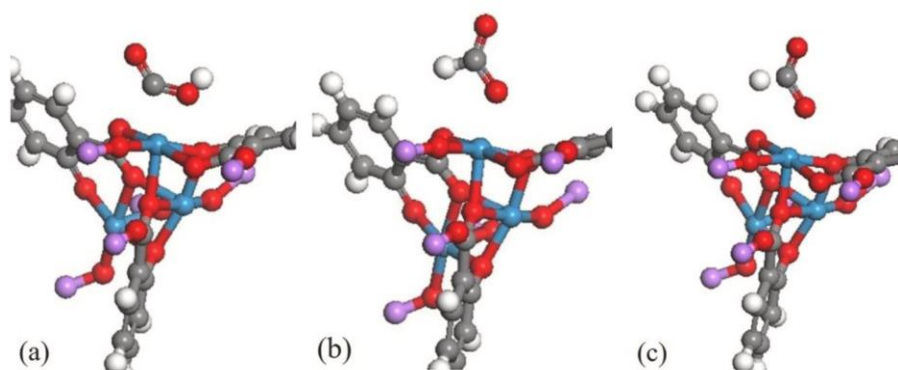
c. H₂-dissociation together with H-spillover pathway; Route BS



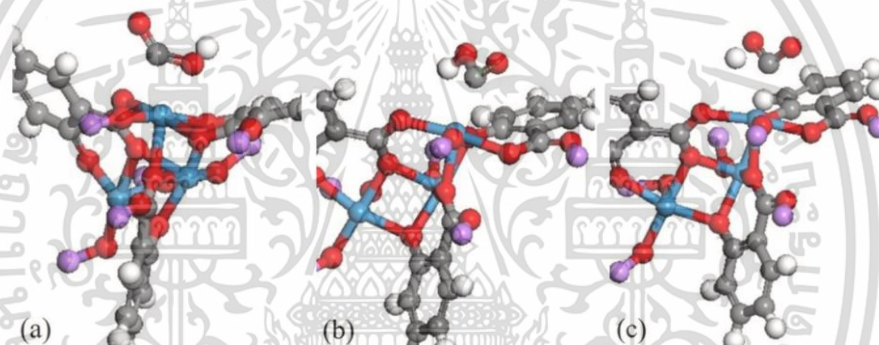
รูปที่ 2.15 กลไกแบบ C ของการไฮโดรจิเนชันในคาร์บอนไดออกไซด์บน Pt/dCNC

ในปี 2021 Minhua Zhang และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา MOF-74 ที่ถูกปรับปรุงโดยใช้วิธี H₂ dissociation เพื่อศึกษาขั้นเริ่มต้นสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเมทานอล โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นและใช้ basis set DND ในการคำนวณ อีกทั้งยังศึกษาการดูดซับที่ให้ค่าพลังงานแตกต่างกันเมื่อโลหะทรานซิชันอะตอมต่างชนิดกันและจากการทดลองศึกษาการดูดซับและการ H₂ dissociation พบว่าโลหะที่มีสถานะไม่อิ่มตัว ได้แก่ W MOF-74 และ Os-MOF-74 มีความสามารถในการเกิด H₂ dissociation และการกระตุ้น CO₂ ที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับพบว่า W-MOF-74 แสดงการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ CO₂ ที่ให้ประสิทธิภาพที่ดีมากกว่าและ CO₂ ที่ดูดซับบนไซต์โลหะ W มีแนวโน้มที่จะสร้างสารมัธยันตร์ฟอร์มเมทได้มากขึ้น จากผลลัพธ์เหล่านี้ W-MOF-74 ที่มีการ H₂ dissociation จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในงานนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



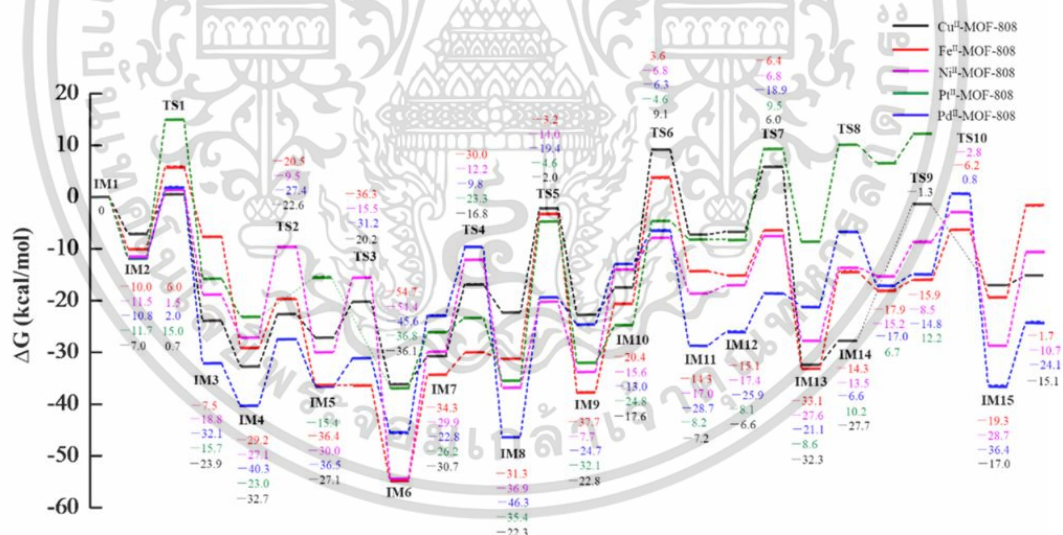
รูปที่ 2.16 การจัดเรียงตัวโครงสร้างของ (a) ชั้นเริ่มต้นของการเกิด co-adsorption ของ CO_2 และ H^+ , (b) การเกิดสารมัธยันตร์ฟอร์มเมท และ (c) ชั้นสถานะแทรนซิชันของการไฮโดรจีนชั้นใน คาร์บอนไดออกไซด์บน W-MOF-74 แบบกลไก A



รูปที่ 2.17 การจัดเรียงตัวโครงสร้างของ (a) ชั้นเริ่มต้นของการเกิด co-adsorption ของ CO_2 และ H^+ , (b) การเกิดสารมัธยันตร์ฟอร์มเมท และ (c) ชั้นสถานะแทรนซิชันของการไฮโดรจีนชั้นใน คาร์บอนไดออกไซด์บน W-MOF-74 แบบกลไก B

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2023 Jinlu Liu และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาทฤษฎีเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวที่ถูกห่อหุ้มด้วย MOF-808 ซึ่งถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการยกย่องว่ามีความสามารถในการแปลงคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัว MOF-808 ที่มีการนำไปพัฒนาปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่ง M^{II} -MOF-808 นำไปศึกษาโดยการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น และใช้ B3LYP และ 6-31G basis set และ LANL2DZ ในการคำนวณ ผลการศึกษาพบว่า M^{II} -MOF-808 ที่มีการเจือโลหะอะตอมเดี่ยว เช่น Cu^{II} , Fe^{II} , Pt^{II} , Ni^{II} , และ Pd^{II} (โดยใช้โลหะอะตอมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2) โดยโลหะตัวที่โดยห่อหุ้มด้วย M^{II} -MOF-808 มีค่าพลังงานของ Gibbs free energy อยู่ในช่วง -233.7 ถึง -310.3 kcal/mol และโลหะตัวที่โดยห่อหุ้มด้วย M^{II} -MOF-808 ที่มีความเสถียรสูงที่สุด คือ Pt^{II} -MOF-808 และในการทดลองได้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวที่ถูกห่อหุ้มด้วย MOF-808 เป็นเมทานอล โดยใช้ EDS ในการคำนวณ เพื่อดูค่าความสัมพันธ์ TOF ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันคาร์บอนไดออกไซด์บน M^{II} -MOF-808 ทั้ง 5 ชนิด ซึ่งค่าความสัมพันธ์ TOF ที่มีค่าความสัมพันธ์สูงที่สุดคือ Cu^{II} -MOF-808 โดยมีค่าความสัมพันธ์เท่ากับ 1.00 ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้อาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ M^{II} -MOF-808 อีก 4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นเมทานอล



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของ Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ไปเป็นเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา M^{II} -MOF-808

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้ทำการวิจัยได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดซับบน MOF-808(Zr) ด้วยวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์โดยการศึกษาเชิงทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) โดยคำนวณในระบบแบบคลัสเตอร์โมเดล (Cluster Model) ซึ่งในบทที่ 3 ประกอบไปด้วย

- 3.1 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้
- 3.2 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา
- 3.3 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ
- 3.4 ขั้นตอนในการคำนวณ

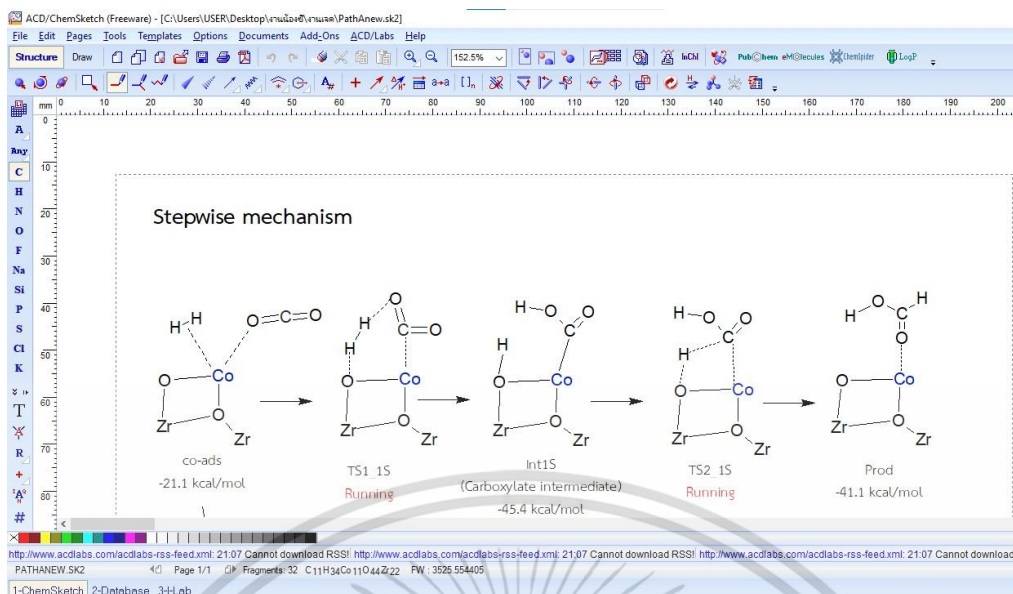
3.1 เครื่องมือและโปรแกรมที่ใช้

- 3.1.1 คอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลและคอมพิวเตอร์เซิร์ฟเวอร์ระบบปฏิบัติการลินุกซ์ (Linux)
- 3.1.2 โปรแกรม Advanced Chemistry Development (ACD/ChemSketch)
- 3.1.3 โปรแกรม GaussView เวอร์ชัน 6.0
- 3.1.4 โปรแกรม Notepad++ เวอร์ชัน 8.5.3
- 3.1.5 โปรแกรม MobaXterm Professional
- 3.1.6 โปรแกรม Microsoft Excel

3.2 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา

การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาแบบ 2 มิติ โดยใช้โปรแกรม Advanced Chemistry Development (ACD/ChemSketch) [24] แสดงดังรูปที่ 3.1 เป็นการออกแบบกลไกของปฏิกิริยาต่างๆ โดยการคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.2 โดยเริ่มจากการออกแบบสารตั้งต้น (Reactant) สารมัธยันตร์ (Intermediate : Int) และสารผลิตภัณฑ์ (Product : Prod) ซึ่งการคาดการณ์การเกิดปฏิกิริยาในเบื้องต้น อาศัยความรู้ทางด้านเคมีอินทรีย์ในเรื่องของ โครงสร้างอะตอม มุมระหว่างพันธะ รวมไปถึงตำแหน่งที่วงไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เพื่อให้การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยา ถูกต้องและเหมาะสมมีความสอดคล้องมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



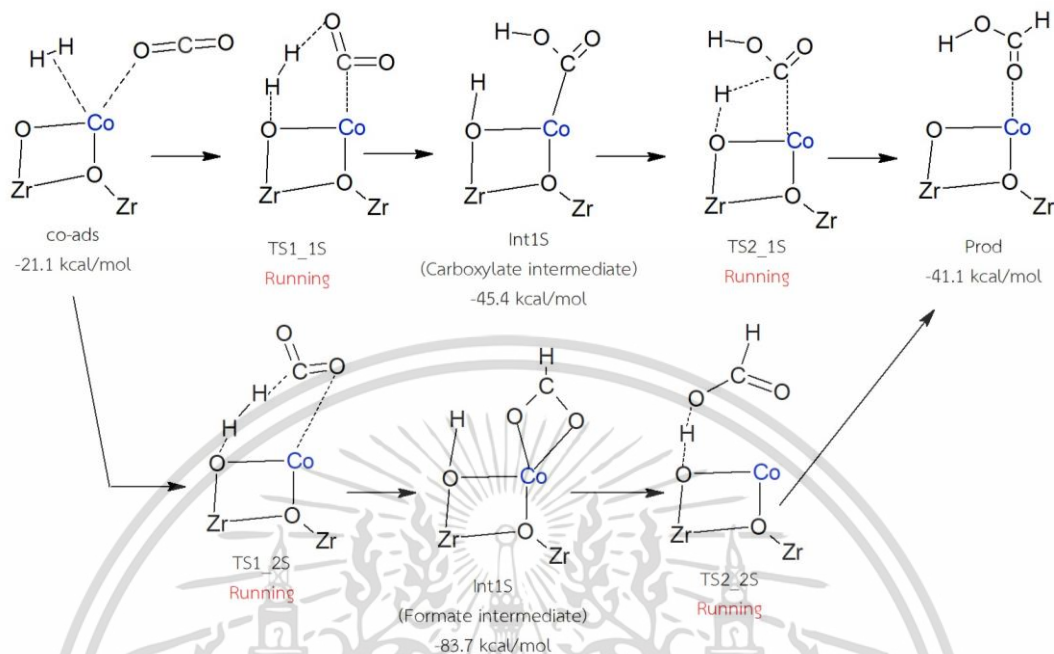
รูปที่ 3.1 การคาดการณ์การเกิดกลไกปฏิกิริยาจากโปรแกรม ACD/ChemSketch

ในโครงการพิเศษนี้ทางคณะผู้ทำการวิจัยได้คาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดบน MOF-808(Zr) โดยได้ทำการศึกษาค้นคว้าข้อมูลวิจัยจาก Nuttapon Yodsin และคณะ [22] และ J. Sirijaraensre และคณะ [21] โดยคาดการณ์ว่าสามารถเกิดได้ 2 กลไก คือ Pathway A เกิดผ่าน co-adsorption และ Pathway B เกิดผ่าน H_2 -dissociation

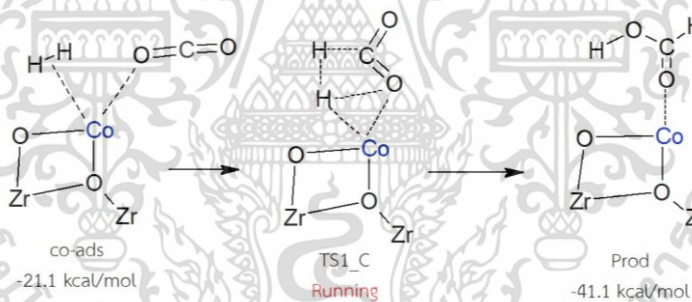
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pathway A : เกิดผ่าน co-adsorption โดยทำการดูดซับ H₂ และ CO₂ แบ่งเป็น

- Stepwise mechanism



- Concerted mechanism

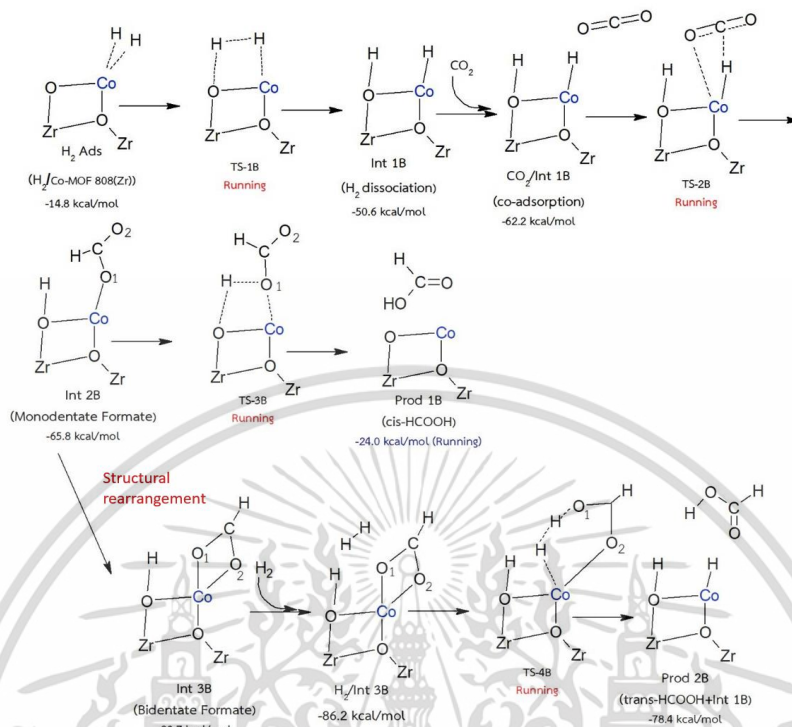


หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานคานดกัณของสภาวะ Transition state (TS)

รูปที่ 3.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) ใน Pathway A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pathway B : เกิดผ่านการใช้วิธี H₂-dissociation



หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานค่าตกคาม์ของสภาวะ Transition state (TS) และ Prod 1B คือ ค่าพลังงานขั้นสุดท้ายขณะ Optimization (Running state)

รูปที่ 3.2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) ใน Pathway B

จากรูปที่ 3.2.1 และ รูปที่ 3.2.2 แสดงให้เห็นถึงกลไกปฏิกิริยาที่จำลองการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) โดยแบ่งการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 รูปแบบ คือ Pathway A และ Pathway B โดยสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังต่อไปนี้

Pathway A ใน Pathway A เกิดผ่าน co-adsorption จะทำการดูดซับ H₂ และ CO₂ บน MOFs ชนิด 808 ที่ถูกปรับแต่งด้วยโลหะทรานซิชันโคบอลต์พร้อมๆกัน โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบที่เป็นไปได้ คือ แบบ Stepwise mechanism และแบบ Concerted mechanism แบบ Stepwise mechanism จะเป็นการเกิดผ่านสารมัธยันตร์ระหว่างปฏิกิริยา โดยกลไกนี้เกิดผ่านสารมัธยันตร์ 2 รูปแบบ คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การเกิดผ่านสารมัธยันต์ชนิดคาร์บอกซิเลต (Carboxylate intermediate) โดยเริ่มจากอะตอม H ของปฏิกิริยา co-adsorption มีการเกิดปฏิกิริยากับอะตอม O ของ MOF-808(Zr) และอีกตัวจะทำปฏิกิริยาอะตอม O ของ CO₂ ผ่าน TS1_1S ได้เป็นสารมัธยันต์ชนิดคาร์บอกซิเลต (Int 1S, Carboxylate intermediate) หลังจากนั้นอะตอม H ที่อยู่กับอะตอม O ของ MOF-808(Zr) จะทำปฏิกิริยากับ C ของสารมัธยันต์ชนิดคาร์บอกซิเลตได้ผลิตภัณฑ์โดยผ่าน TS2_1S
2. การเกิดผ่านสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมท (Formate intermediate) โดยเริ่มจากอะตอม H ของปฏิกิริยา co-adsorption มีการเกิดปฏิกิริยากับอะตอม O ของ MOF-808(Zr) และอีกตัวจะทำปฏิกิริยาอะตอม C ของ CO₂ ผ่าน TS1_2S ได้เป็นสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมท (Int 2S, Formate intermedia) หลังจากนั้นอะตอม H ที่อยู่กับอะตอม O ของ MOF-808(Zr) จะทำปฏิกิริยากับ O ของสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมทได้ผลิตภัณฑ์โดยผ่าน TS2_2S

แบบ Concerted mechanism จะเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบขั้นเดียวโดยไม่มีสารมัธยันต์เกิดขึ้น ซึ่ง H ทั้ง 2 ตัว จะเกิดปฏิกิริยากับ CO₂ ที่จับอยู่โลหะอะตอมพร้อมๆกัน โดย H ตัวแรกจะเกิดปฏิกิริยากับอะตอม C และ H ตัวที่สองจะเกิดปฏิกิริยากับอะตอม O ได้ผลิตภัณฑ์ผ่าน TS1_C

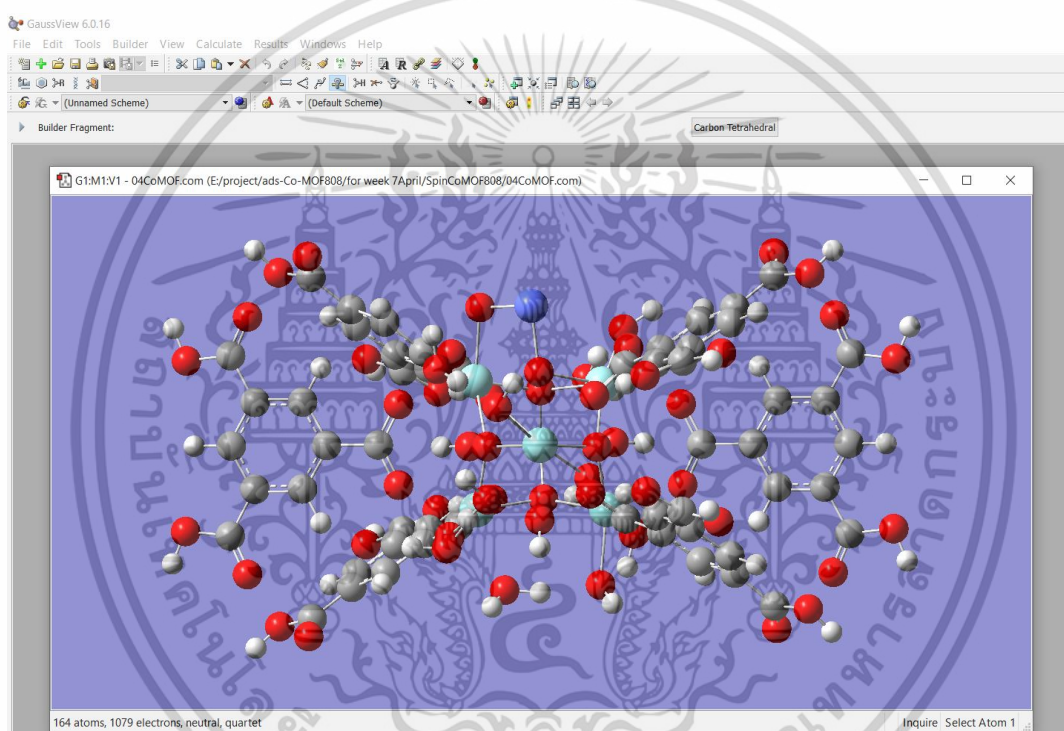
Pathway B

ใน Pathway B เริ่มต้นจากการดูดซับ H₂ บน MOF-808(Zr) ที่ถูกปรับแต่งด้วยโลหะทรานซิชันโคบอลต์ โดยใช้วิธี H₂ dissociation ผ่าน TS-1B และ H ที่เกิดการ dissociation จะอยู่บนอะตอมของโคบอลต์และอีก H อะตอมจะเข้าไปที่อะตอม O (Int 1B) ต่อมาทำการเติมโมเลกุล CO₂ เข้าไปที่โคบอลต์ ซึ่งจะถูกดูดซับและ H ตัวแรกจะเกิดปฏิกิริยากับ อะตอม C ผ่าน TS-2B ได้เป็นสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมทแบบโมนเดนเทต (Int 2B, Monodentate Formate) โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ ที่เป็นไปได้ คือ แบบสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมทแบบโมนเดนเทต (Int 2B, Monodentate Formate) โดย H ตัวที่สองจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกับอะตอม O ได้ผลิตภัณฑ์ ผ่าน TS-3B และแบบถัดมาคือ เมื่อสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมทแบบโมนเดนเทตเกิดการ Structural Rearrangement ไปเป็นสารมัธยันต์ชนิดฟอร์มเมทแบบไบเดนเทต (Int 3B, Bidentate Formate) และมีการเติมโมเลกุล H₂ ครั้งที่สองเข้าไปดูดซับที่โคบอลต์ใน Int 3B โดย H อะตอมตัวแรกจะอยู่บนอะตอมของโคบอลต์ ซึ่งจะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกับอะตอม O ได้ผลิตภัณฑ์ (Prod2B-trans) ผ่าน TS-4B ที่อยู่บน Int1B ซึ่งคาดการณ์ว่ากรณีนี้คาดว่าจะมีความเหมาะสมสำหรับการเติมโมเลกุล CO₂ เข้าไปที่โคบอลต์ ซึ่งจะถูกดูดซับและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันครั้งถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ

การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ โดยใช้โปรแกรม GaussView 6.0 [25] ดังรูปที่ 3.3 เป็นการสร้างโครงสร้างทางเคมีจากการคาดการณ์ที่แสดงดังรูปที่ 3.2 เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณ DFT โดยมีโครงสร้างทางเคมี 3 มิติ ทั้งหมด 36 โครงสร้าง โดยโครงสร้างทั้งหมดจะถูกทำการปรับโครงสร้างให้เสถียร ด้วยระเบียบวิธี UM06L/GENECP โดยใช้ def2SVP basis set สำหรับ อะตอม C, H, O และ SDD สำหรับอะตอมของโลหะทรานซิชัน Zr และ Co โดยใช้โปรแกรม Gaussian 9 และ 16 [26], [27] หัวไฟล์และท้ายไฟล์ที่ใช้หาค่า Optimization มีคำสั่งดังรูปที่ 3.4 และ 3.5 ส่วนหัวไฟล์และท้ายไฟล์ที่ใช้หาค่า Frequency มีคำสั่งดังรูปที่ 3.6 และ 3.7



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างการสร้างแบบจำลอง 3 มิติ โดยโปรแกรม GaussView 6.0

```
%chk=04CoMOF.chk
%nprocs=32
%mem=32GB
# opt um06l/genecp nosymm geom=printinput scf=maxcyc=1000
```

รูปที่ 3.4 ตัวอย่างหัวไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Optimization

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

C H O 0
def2svp
****
Zr 0
SDD
****
Co 0
SDD
****

Zr 0
SDD
Co 0
SDD

```

รูปที่ 3.5 ตัวอย่างท้ายไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Optimization

```

%chk=TSC-Guess1_freq.chk
%mem=32GB
%Nprocs=32
# Freq um06l/genecp nosymm geom=printinput scf=(direct,maxcyc=1000)

```

รูปที่ 3.6 ตัวอย่างหัวไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Frequency

```

C H O 0
def2svp
****
Zr 0
SDD
****
Co 0
SDD
****

Zr 0
SDD
Co 0
SDD

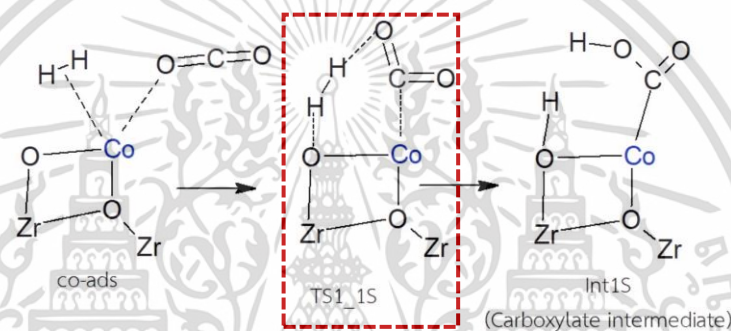
```

รูปที่ 3.7 ตัวอย่างท้ายไฟล์และคำสั่งที่ใช้หาค่า Frequency

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1 การหาโครงสร้างสถานะทรานซิชัน (Transition state structure : TS)

ในการหาโครงสร้างสถานะทรานซิชันนั้นเป็นการหาโครงสร้างที่มีพลังงานสูง เช่น จากรูปที่ 3.8 TS หมายถึง โครงสร้างที่ไม่ใช่โครงสร้างสารตั้งต้นและไม่ใช่โครงสร้างสารมัธยันตร์ ซึ่งเป็นสถานะที่มีพลังงานสูง ดังนั้นในการหาสถานะทรานซิชัน ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ก่อนระหว่างโครงสร้างสถานะทรานซิชัน กล่าวคือ จากรูปที่ 3.8 ถ้าต้องการหา TS1_1S ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ของ Int1S หรือ co-ads ก่อนแล้วจึงทำการปรับแต่งโครงสร้างของสารให้กลายเป็นโครงสร้างของสถานะทรานซิชัน โดยอาศัยความรู้เรื่องมุมพันธะ ระยะห่างระหว่างพันธะ เมื่อเกิดการสร้างพันธะ หรือสลายพันธะ ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอน (Electronegativity) ของธาตุแต่ละอะตอม เพื่อใช้ในการเลือกตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยา (Selectivity) ในโครงสร้างแต่ละขั้นตอนของสถานะทรานซิชันโดยหัวไฟล์และท้ายไฟล์ที่ใช้หา TS มีคำสั่งดังรูปที่ 3.9 และ 3.10 ตามลำดับ



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างโครงสร้าง TS

```
%chk=TS4B_TS4memberd.chk
%mem=32GB
%Nprocs=10
# opt=(ts,calcfc,noigentest) um06l/genecp nosymm geom=printinput iop(5/13=1) scf=(xqc,maxcyc=1000)
```

รูปที่ 3.9 ตัวอย่างหัวไฟล์และคำสั่งที่ใช้หา TS

```
C H O O
def2svp
****
Zr O
SDD
****
Co O
SDD
****

Zr O
SDD
Co O
SDD
```

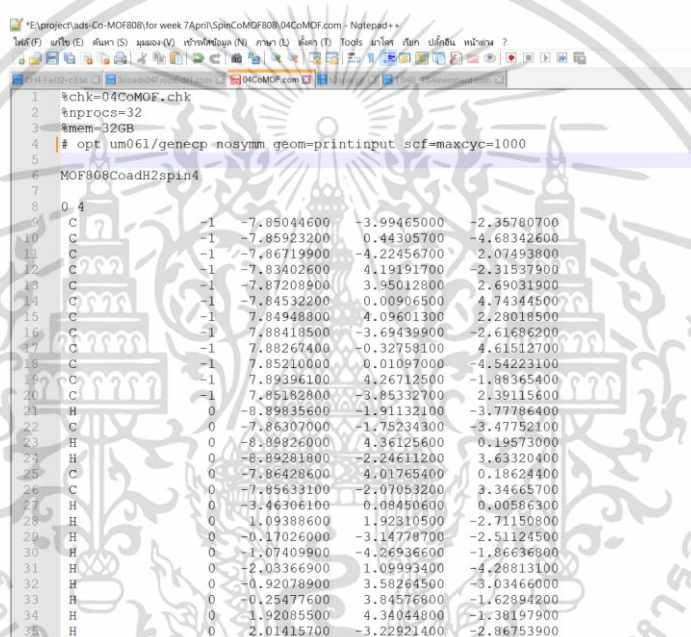
รูปที่ 3.10 ตัวอย่างท้ายไฟล์และคำสั่งที่ใช้หา TS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ขั้นตอนในการคำนวณ

3.4.1 การเตรียมโครงสร้างก่อนทำการ Optimization (Gaussian Input file ; .com) ใช้โปรแกรม GaussView 6.0 [25] ดังรูปที่ 3.3 เป็นการสร้างโครงสร้างทางเคมีจากการคาดการณ์ที่แสดงดังรูปที่ 3.2 เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณ DFT ด้วยระเบียบวิธี UM06L/GENECP โดยใช้ def2SVP basis set สำหรับ อะตอม C, H, O และ SDD สำหรับอะตอมของโลหะ ทรานซิชัน Zr และ Co

3.4.2 นำ Gaussian Input file เปิดที่โปรแกรม Notepad++ เวอร์ชัน 8.5.3 ดังรูปที่ 3.4.2 สำหรับการตรวจสอบความถูกต้องของ Text file ในหัวไฟล์และท้ายไฟล์ที่ใช้หาค่า Optimization มีคำสั่งดังรูปที่ 3.4 และ 3.5 ส่วนหัวไฟล์และท้ายไฟล์ที่ใช้หาค่า Frequency มีคำสั่งดังรูปที่ 3.6 และ 3.7



```

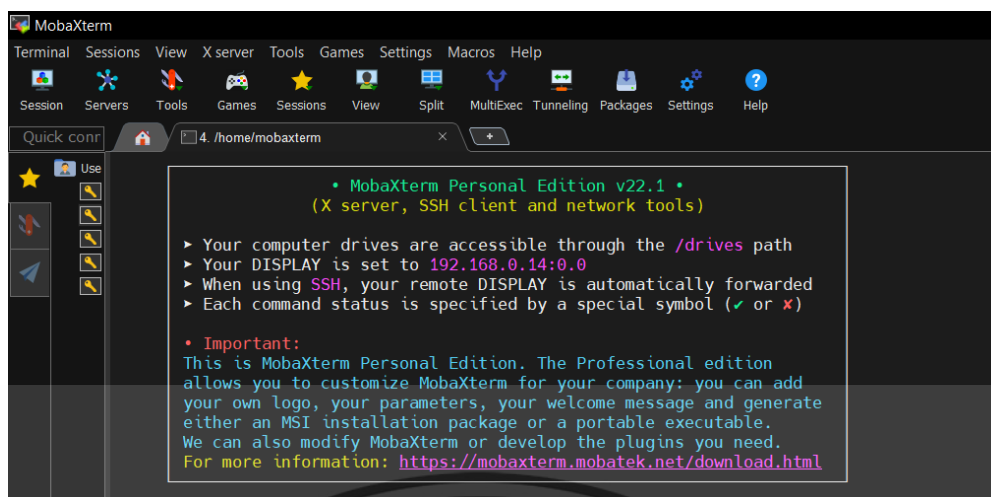
1 %chk=04CoMOF.chk
2 %nprocs=32
3 %mem=32GB
4 # opt um06l/genecp nosymm geom=printinput scf=maxcyc=1000
5
6 MOF808CoadH2spin4
7
8 0 4
9 C -1 -7.85044600 -3.99465000 -2.35780700
10 C -1 -7.85923200 0.44305700 -4.68342600
11 C -1 -7.86719900 -4.22456700 2.07493800
12 C -1 -7.83402600 4.19191700 -2.31537900
13 C -1 -7.87208900 3.95012800 2.69031900
14 C -1 -7.84532200 0.00906500 4.74344500
15 C -1 7.84948800 4.09601300 2.28019500
16 C -1 7.88418500 -3.68439900 -2.61682200
17 C -1 7.88267400 -0.32758100 4.61512700
18 C -1 7.85210000 0.01087000 -4.54223100
19 C -1 7.89396100 4.26712500 -1.88965400
20 C -1 7.85182800 -3.85332700 2.39115600
21 H 0 -8.89835600 -1.91132100 -3.77864000
22 C 0 -7.86307000 -1.75234300 -3.47752100
23 H 0 -8.89826000 4.36125600 0.19573000
24 H 0 -8.89281800 -2.24611200 3.63204000
25 C 0 -7.86428600 4.01765400 0.18624400
26 C 0 -7.85633100 -2.07053200 3.34665700
27 H 0 -3.46306100 0.08450600 0.00586300
28 H 0 1.09388600 1.92310500 -2.71150800
29 H 0 -0.17026000 -3.14778700 -2.51124500
30 H 0 -1.07409900 -4.26936600 -1.86636800
31 H 0 -2.03369600 1.09993400 -4.28813100
32 H 0 -0.92078900 3.58264500 -3.03466000
33 H 0 -0.25477600 3.84576800 -1.62894200
34 H 0 -1.92085500 4.34044800 -1.38197900
35 H 0 2.01415700 -3.22921400 -2.86753900

```

รูปที่ 3.4.2 แสดงหน้าต่างโปรแกรม Notepad++ เวอร์ชัน 8.5.3 สำหรับ Text file ที่ใช้หาค่า Optimization

3.4.3 นำไฟล์ที่เตรียมได้เปิดในโปรแกรม MobaXterm Professional ดังรูปที่ 3.4.3 สำหรับเข้าไปจัดการ พิมพ์คำสั่ง ไปยังเครื่องเซิร์ฟเวอร์ระบบปฏิบัติการลินุกซ์ (Linux) ของโปรแกรม Gaussian 9 และ 16 [26], [27] เพื่อคำนวณค่าพลังงานของโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4.3 แสดงหน้าต่างโปรแกรม MobaXterm Professional

3.4.5 ตรวจสอบผลของ Gaussian Output file (.log) ที่ได้ หาก Optimization เสร็จสมบูรณ์จะขึ้นว่า “Normal termination” ในระบบ ดังรูปที่ 3.4.5.1 กล่าวคือ สามารถนำค่าพลังงาน HF หรือ ค่าพลังงาน Total Energy (Hartree) มาคำนวณและตรวจสอบโครงสร้างที่ได้ว่ามีความสอดคล้องหรือมีความผิดพลาดเกิดขึ้นหรือไม่ หากมีความสอดคล้องสามารถนำโครงสร้างที่ได้ไปใช้ศึกษาหรือวัดระยะห่างระหว่างพันธะที่สนใจ โดยสามารถนำ Gaussian Output file (.log) เปิดในโปรแกรม GaussView 6.0 ดังรูปที่ 3.4.5.2

```

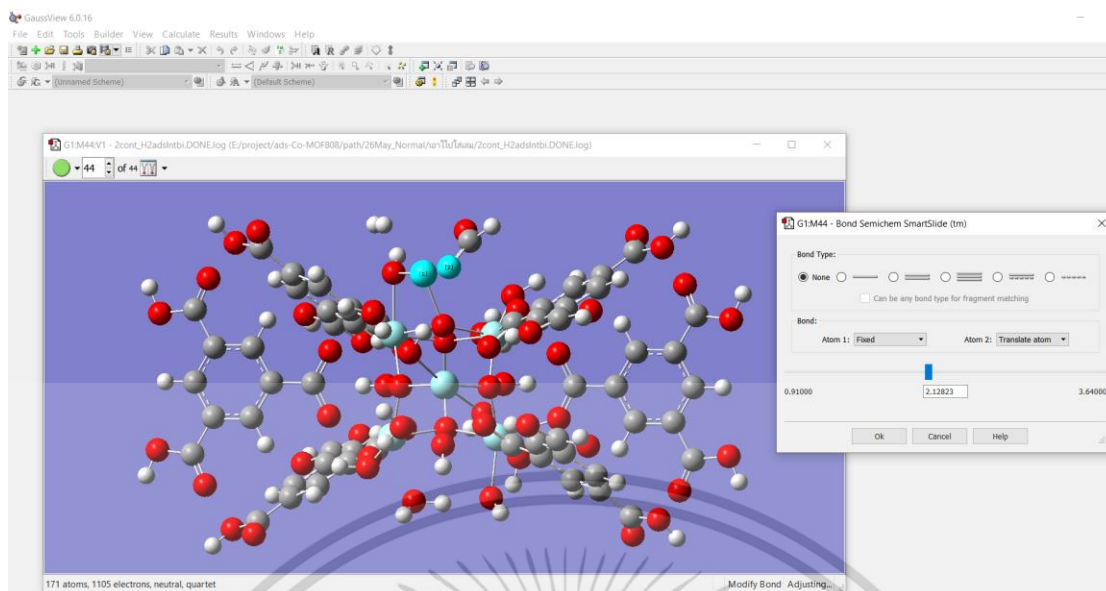
9\H, 9.4938198473, -4.3067610372, 3.151354871\O, 9.2059936513, -3.938340765
, -2.4844710916\H, 9.5355375259, -4.1133078972, -3.3790568657\Co, 0.5390670
186, -4.2399534439, -0.0891135837\H, 3.6574592722, -5.8009197675, 0.4163503
238\H, -1.6495424392, -4.1637273343, 1.4987142661\C, 2.6668128305, -5.33208
02016, 0.2367243152\O, 1.83759262, -5.2607722136, 1.1806350531\O, 2.3945654
461, -4.880926975, -0.9110975922\H, 0.1582785536, -6.5324775174, -0.9515960
432\H, -0.5072319852, -6.3843667097, -0.6150143958\Version=ES64L-G09RevD
.01\HF=-6840.4988508\S2=3.756381\S2-1=0.\S2A=3.750019\RMSD=4.954e-09\R
MSF=1.408e-05\Dipole=-1.4705173, 0.3021712, -0.5682478\Quadrupole=103.68
30235, -53.0920178, -50.5910058, 4.1957453, 5.825824, 6.420418\PG=C01 [X(C5
5H52Co1057Zr6)]\@

FORGIVE MY NONSENSE AS I ALSO FORGIVE THOSE WHO THINK THEY TALK SENSE
-- ROBERT FROST
Job cpu time: 147 days 15 hours 10 minutes 49.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 4634 Int= 0 D2E= 0 Chk= 408 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Jun 2 18:10:55 2023.

```

รูปที่ 3.4.5.1 แสดงตัวอย่างค่าพลังงานและผลลัพธ์ของโครงสร้างที่ Optimization ได้ Normal termination

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4.5.2 แสดงตัวอย่าง Gaussian Output file (.log) ในโปรแกรม GaussView 6.0 และการวัดระยะห่างระหว่างพันธะ (Å)

3.4.6 ในการคำนวณพลังงานใช้โปรแกรม Microsoft Excel ในการคำนวณค่าพลังงานและสร้างแผนภาพการดำเนินไปของปฏิกิริยา (Energy Profile) สำหรับกลไกปฏิกิริยา ดังในรูปที่ 3.4.6 โดยสูตรที่ใช้ในการคำนวณมีดังนี้

$$\text{Total Energy (kcal/mol)} = \text{Total Energy (Hartree)} \times \frac{627.51 \text{ kcal/mol}}{1 \text{ Hartree}}$$

$$\text{Adsorption Energy (kcal/mol)} = E_{\text{tot}} - E_{\text{cat}} - E_{\text{gas}} ; (\text{kcal/mol})$$

กำหนดให้ E_{tot} คือ Total Energy ของระบบที่คำนวณ Optimization, (kcal/mol)

E_{cat} คือ Total Energy ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr), (kcal/mol)

E_{gas} คือ Total Energy ของตัวถูกดูดซับ (Adsorbates), (kcal/mol)

$$\text{Relative Energy (kcal/mol)} = E_{\text{tot}} - E_{\text{cat}} - E_{\text{gas}} ; (\text{kcal/mol})$$

กำหนดให้ E_{tot} คือ Total Energy ของระบบที่คำนวณ Optimization, (kcal/mol)

E_{cat} คือ Total Energy ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr), (kcal/mol)

E_{gas} คือ Total Energy ของตัวถูกดูดซับ (Adsorbates) ในปฏิกิริยา, (kcal/mol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

B9					
A	B	C	D	E	
	ค่าพลังงาน (kcal/mol)	ค่าพลังงาน (Hartree)			
1					
2	H ₂ ; (E _{gas})	-732.4	-1.16720080		
3	CO ₂ ; (E _{gas})	-118244.3	-188.4341782		
4	Co/MOF-808(Zr), s=4 ; (E _{cat})	-4172686.0	-6649.5928819	4/4/2023 New	
5	HCOOH-trans	-118974.7	-189.5980697		
6	HCOOH-cis	-118970.1	-189.5908409		
7		$E_{\text{gas}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{gas}}$	E_{cat}	E_{cat}	
8	Adsorbate	Adsorption energy (kcal/mol)	ค่าพลังงาน (Hartree)	ค่าพลังงาน (kcal/mol)	
9	H ₂ adsorption	-14.81	-6650.78367700	-4173433.3	Result 26 May 2023
10	CO ₂ adsorption	-14.76	-6838.05057800	-4290945.1	Normal ;16Apr
11	(c-1) CO ₂ /H ₂ co-adsorption	-28.78	-6839.24012430	-4291691.6	Normal ;25Apr
12	(c-2) CO ₂ /H ₂ co-adsorption	-28.78	-6839.24012570	-4291691.6	Normal ;6May

รูปที่ 3.4.6 แสดงตัวอย่างหน้าต่างโปรแกรม Microsoft Excel ในการคำนวณค่าพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

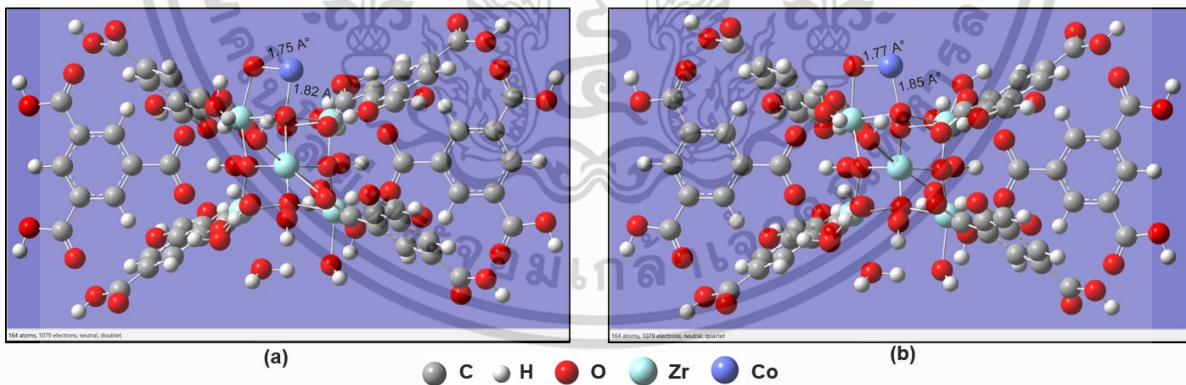
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้ทำการวิจัยได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดซับบน MOF-808(Zr) ด้วยวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์โดยศึกษาแบบคลัสเตอร์โมเดลด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ซึ่งในการคำนวณทั้งหมดใช้ Gaussian 09 และ 16 ด้วย M06-L ฟังก์ชันนอลและ def2SVP Basis set สำหรับ C, H, และ O อะตอม รวมถึง SDD pseudopotential Basis set สำหรับ Zr และ Co อะตอม ในการคำนวณ ซึ่งสามารถแบ่งการศึกษาได้ดังนี้

- 4.1 การศึกษาค่าพลังงานของ MOF-808(Zr) ที่เจือด้วยโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดโคบอลต์ที่ Doublet และ Quartet Spin states (Total Energy)
- 4.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับก๊าซของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Quartet Spin states (Adsorption Energy)
- 4.3 การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยา

4.1 การศึกษาค่าพลังงานของ MOF-808(Zr) ที่เจือด้วยโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดโคบอลต์ที่ Doublet และ Quartet Spin states (Total Energy)



รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้าง optimization ของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีค่า Spin multiplicity (S) เป็น (a) Doublet และ (b) Quartet

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพลังงาน optimization ของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Doublet และ Quartet Spin states

Spin States	Total Energy (Hartree)	Total Energy (kcal/mol)	Delta Energy
(a) Doublet	-6649.5824289	-4172679.5	6.6
(b) Quartet	-6649.5928819	-4172686.0	0.0

จากตารางที่ 4.1 สามารถเรียงลำดับความเสถียรได้ดังนี้

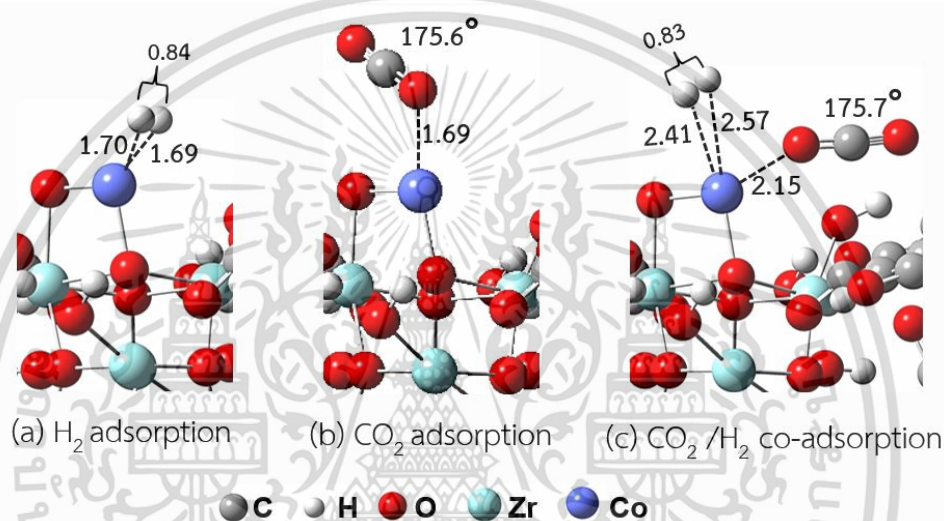
1. สภาวะ Ground state คือ มีการจัดเรียงแบบ Quartet
2. สภาวะ 1st excited state คือ มีการจัดเรียงแบบ Doublet

จากรูปที่ 4.1 เมื่อนำโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดโคบอลต์ไปเจือบน MOF-808(Zr) เพื่อศึกษาโครงสร้าง Optimization ระหว่าง (a) Doublet และ (b) Quartet Spin states และจากตารางที่ 4.1 เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานทั้งหมดของระบบที่ Optimization (Total Energy, kcal/mol) และคำนวณผลต่างของค่าพลังงานทั้งหมด (Delta Energy) ระหว่าง Doublet และ Quartet Spin states ตามลำดับ พบว่าแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีการจัดเรียงแบบ (b) Quartet มีค่าพลังงานที่เสถียรที่สุดและมีผลต่างของค่าพลังงานทั้งหมด (Delta Energy) เท่ากับ 0 เมื่อเปรียบเทียบกับ Doublet Spin state ดังนั้น ที่ Quartet Spin state จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะพื้น (Ground state) และถูกเลือกนำมาใช้เป็นแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงการพิเศษนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาค่าพลังงานการดูดซับก๊าซของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Quartet Spin states (Adsorption Energy)

จากหัวข้อ 4.1 ที่ผ่านมา พบว่าแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีการจัดเรียงแบบ Quartet Spin state มีค่าพลังงานที่เสถียรที่สุดจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะพื้น (Ground-state) และถูกเลือกนำมาใช้เป็นแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงการพิเศษนี้ เพื่อศึกษาการดูดซับ (Adsorption) เนื่องจากเลือกศึกษาในระบบคลัสเตอร์โมเดลที่มีองค์ประกอบของ C, H, และ O อะตอม จึงเลือกศึกษาการดูดซับก๊าซที่มีตัวถูกดูดซับ (Adsorbates) เป็น H_2 , CO_2 , และ CO_2/H_2 ดังแสดงโครงสร้างแบบจำลองเมื่อเกิดการดูดซับและค่าพลังงาน Optimization ดังในรูปที่ 4.2 และ ตารางที่ 4.2 ดังนี้



รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีตัวดูดซับที่แตกต่างกัน โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (A°) และมุมของ CO_2 เมื่อเกิดการดูดซับ

ตารางที่ 4.2 แสดงการคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, kcal/mol)

Adsorbates	Adsorption energy (kcal/mol)
(a) H_2 adsorption	-14.8
(b) CO_2 adsorption	-14.8
(c) CO_2/H_2 co-adsorption	-21.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 ได้แสดงโครงสร้าง Optimization ของแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีตัวดูดซับที่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (A°) และมุมของ CO_2 เมื่อเกิดการดูดซับ พบว่าได้โครงสร้าง Optimization (Output File) ที่มีระยะห่างระหว่างพันธะน้อยกว่าระยะห่างระหว่างพันธะในตอนก่อนทำการ Optimization (Input File) ซึ่งแสดงว่าเกิดการดูดซับระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MOF-808(Zr) ส่วนตารางที่ 4.2 เมื่อคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, kcal/mol) พบว่าสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ แบบ (c) CO_2/H_2 co-adsorption > (b) H_2 adsorption > (a) CO_2 adsorption ตามลำดับ ซึ่งแบบ (c) CO_2/H_2 co-adsorption สามารถเกิดการดูดซับได้ดีที่สุดและให้ค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -21.1 kcal/mol เนื่องจากอันตรกิริยาที่สำคัญระหว่างพื้นผิวตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waal) จะสามารถเพิ่มค่าพลังงานการดูดซับให้สูงขึ้น

4.3 การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากหัวข้อ 4.2 ที่ผ่านมาได้ศึกษาการดูดซับ เพื่อให้สอดคล้องกับการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาจึงได้นำโครงสร้าง Optimization ที่ดูดซับได้ดีที่สุด คือ การดูดซับแบบ CO_2/H_2 co-adsorption และ H_2 adsorption ตามลำดับ มาเป็นตัวเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้ทำการวิจัยได้คาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดบน MOF-808(Zr) โดยได้ทำการศึกษาค้นคว้าข้อมูลวิจัยจาก Nuttapon Yodsin และคณะ [22] และ J. Sirijaraensre และคณะ [21] โดยคาดการณ์ว่าสามารถเกิดได้ 2 กลไก แบ่งเป็น

4.3.1) Pathway A : เกิดผ่าน co-adsorption

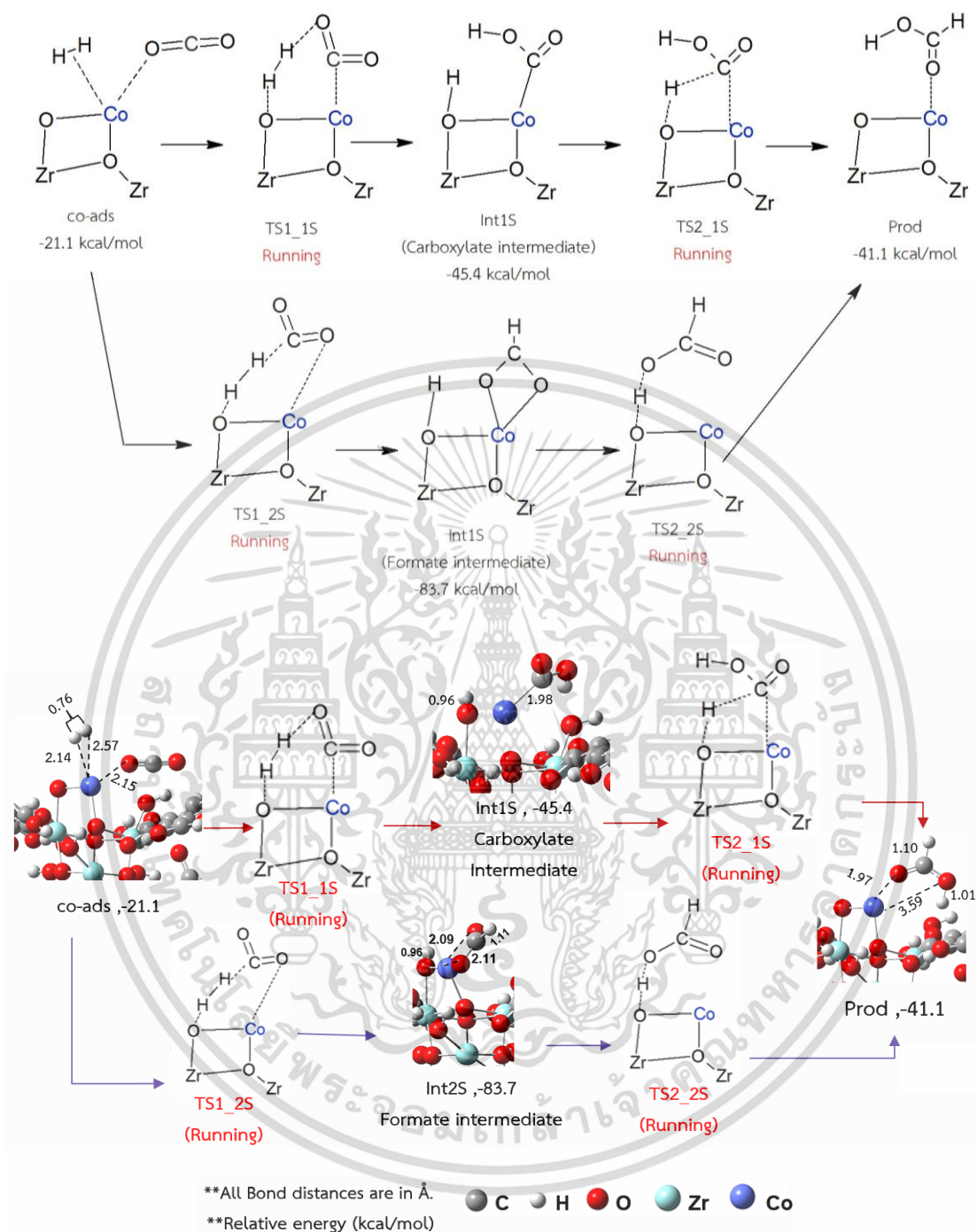
4.3.2) Pathway B : เกิดผ่าน H_2 -dissociation

4.3.1) Pathway A : เกิดผ่าน co-adsorption

จากการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดบน MOF-808(Zr) ผ่าน co-adsorption ดังรูปที่ 4.3.1.1 สามารถยืนยันได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสม โดยอาศัยความรู้ทางเคมีในเรื่องของโครงสร้างที่เสถียรและมีความสอดคล้องที่คาดการณ์ว่าจะเกิดขึ้นได้ พบว่า Pathway A สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 รูปแบบ คือ แบบ Stepwise mechanism และ แบบ Concerted mechanism

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Stepwise mechanism

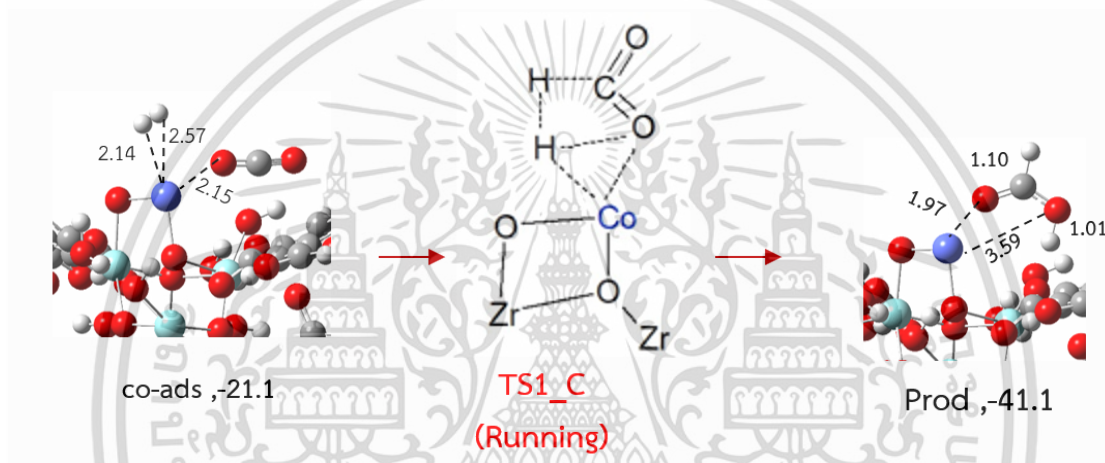
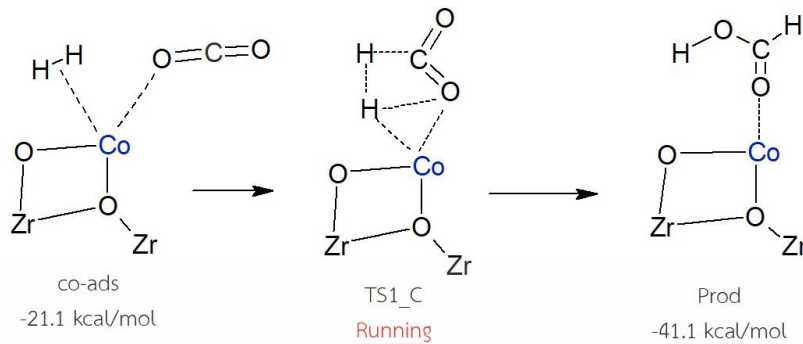


หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานคาดกานของสภาวะ Transition state (TS)

รูปที่ 4.3.1.1 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway A แบบ Stepwise โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Concerted mechanism



**All Bond distances are in Å.

**Relative energy (kcal/mol)

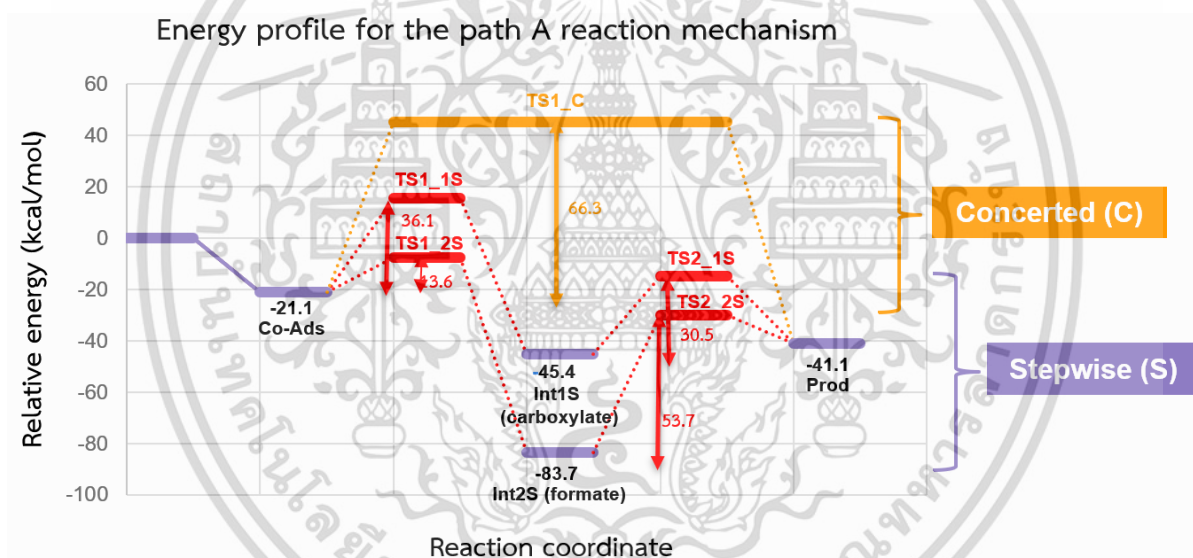


หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานศักย์ของสถานะ Transition state (TS)

รูปที่ 4.3.1.2 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway A แบบ Concerted โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.3.1.1 รูปแบบ Stepwise mechanism สามารถเกิดผ่านสารมัธยันตร์ได้ 2 รูปแบบ คือ 1) สารมัธยันตร์ชนิดคาร์บอกซิเลต (Int1S) และ 2) สารมัธยันตร์ชนิดฟอร์มเมท (Int 2S) และรูปแบบ Concerted mechanism จะเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบขั้นเดียวโดยไม่มีสารมัธยันตร์เกิดขึ้น ซึ่ง H ทั้ง 2 ตัว จะเกิดปฏิกิริยากับ CO₂ ที่จับอยู่โลหะอะตอมพร้อมๆกัน โดย H ตัวแรกจะเกิดปฏิกิริยากับอะตอม C และ H ตัวที่สองจะเกิดปฏิกิริยากับอะตอม O ได้ผลิตภัณฑ์ ผ่าน TS1_C และสามารถแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยา ด้วย Energy Profile ที่คำนวณค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol) ดังแสดงในรูปที่ 4.3.1.3 พบว่าใน รูปแบบ Concerted mechanism ในรูปที่ 4.3.1.2 จะแสดงให้เห็นชัดว่ามีช่วงค่าพลังงาน Energy barrier ที่ สูงกว่ารูปแบบ Stepwise mechanism ซึ่งในรูปแบบ Stepwise mechanism จะได้ สารมัธยันตร์ชนิดฟอร์ม- เมท (ชนิด Bidentate Formate) (Int 2S) ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -83.7 kcal/mol ที่เสถียร มากกว่าสารมัธยันตร์ชนิดคาร์บอกซิเลต (Int1S) ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -45.4 kcal/mol ซึ่งมีค่า พลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) ที่สูงกว่า ดังนั้น ใน Pathway A รูปแบบที่เหมาะสมและสามารถ เกิดขึ้นได้คือ รูปแบบ Stepwise mechanism ผ่านสารมัธยันตร์ชนิดฟอร์มเมท (Int 2S)

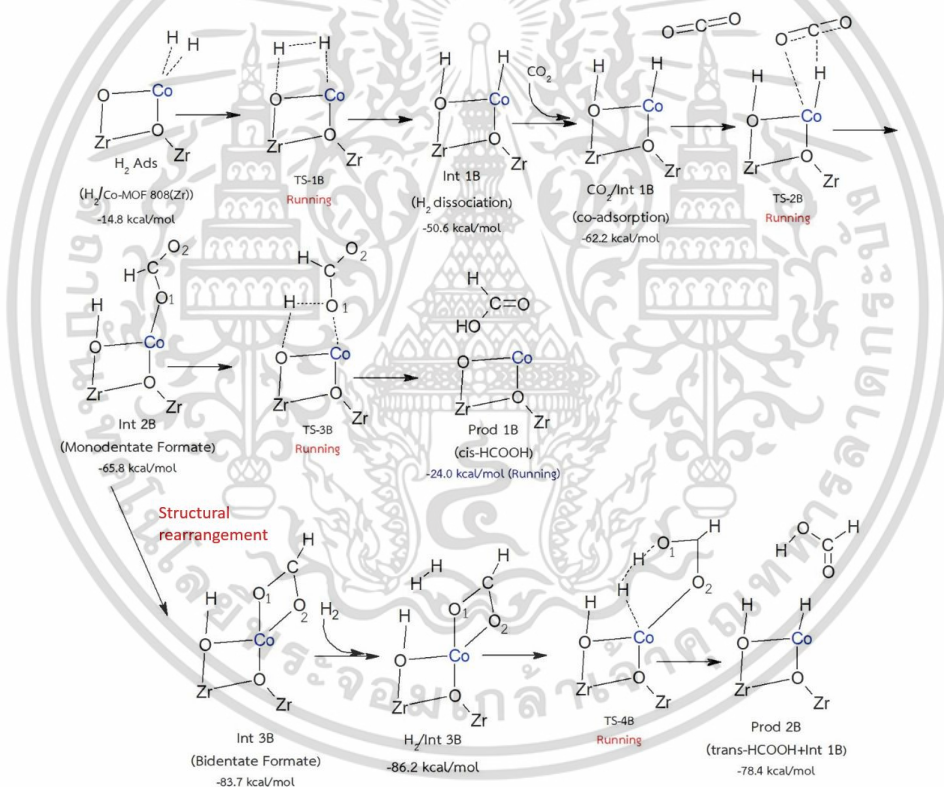


รูปที่ 4.3.1.3 แผนภาพพลังงานการดำเนินไป (Energy Profile) ของปฏิกิริยา Pathway A เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน co-adsorption

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2) Pathway B : เกิดผ่าน H₂-dissociation

จากการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดบน MOF-808(Zr) ผ่าน H₂-dissociation ดังรูปที่ 4.3.2.1 สามารถยืนยันได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสม โดยอาศัยความรู้ทางเคมีในเรื่องของโครงสร้างที่เสถียรและมีความสอดคล้องที่คาดการณ์ว่าจะเกิดขึ้นได้ พบว่า Pathway B สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 รูปแบบ คือ ได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ cis-HCOOH, (Prod1B-cis) ผ่านสารมัธยันต์ชนิดโมโนเดนเตตฟอร์เมท (Int 2B) และ ได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ trans-HCOOH ร่วมกับโครงสร้าง Hydrogen dissociation (Int 1B), (Prod2B-trans) ผ่านสารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (Int 3B) ซึ่งโครงสร้าง Hydrogen dissociation (Int 1B) ที่เกิดร่วมกับสารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ trans-HCOOH คาดการณ์ว่าสามารถไปเกิดการไฮโดรจิเนชันในครั้งถัดไปได้

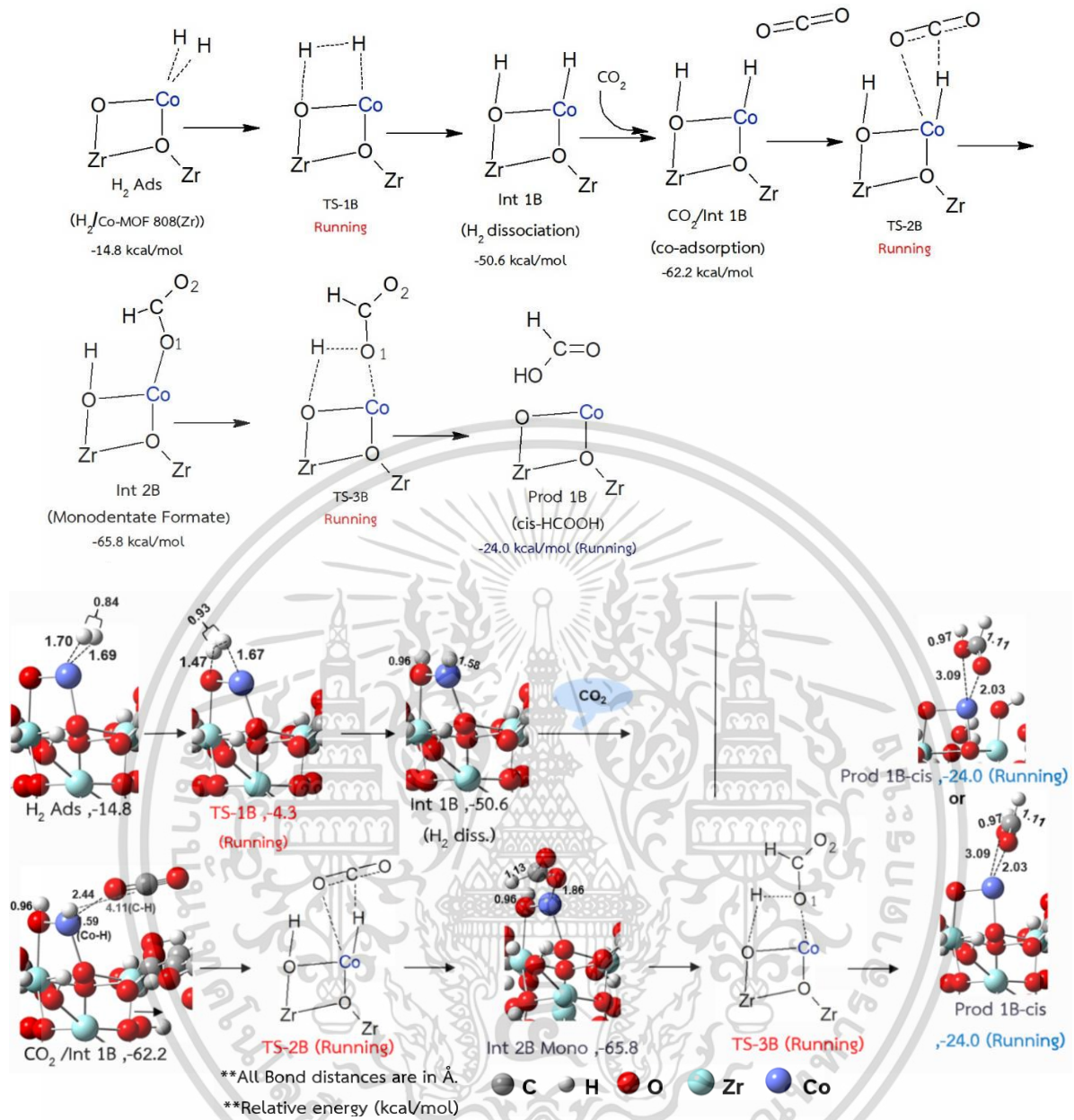


หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานคาดการณ์ของสถานะ Transition state (TS) และ Prod 1B คือ ค่าพลังงานขั้นสุดท้ายขณะ Optimization (Running state)

รูปที่ 4.3.2.1 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H₂-dissociation โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å)

และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol)

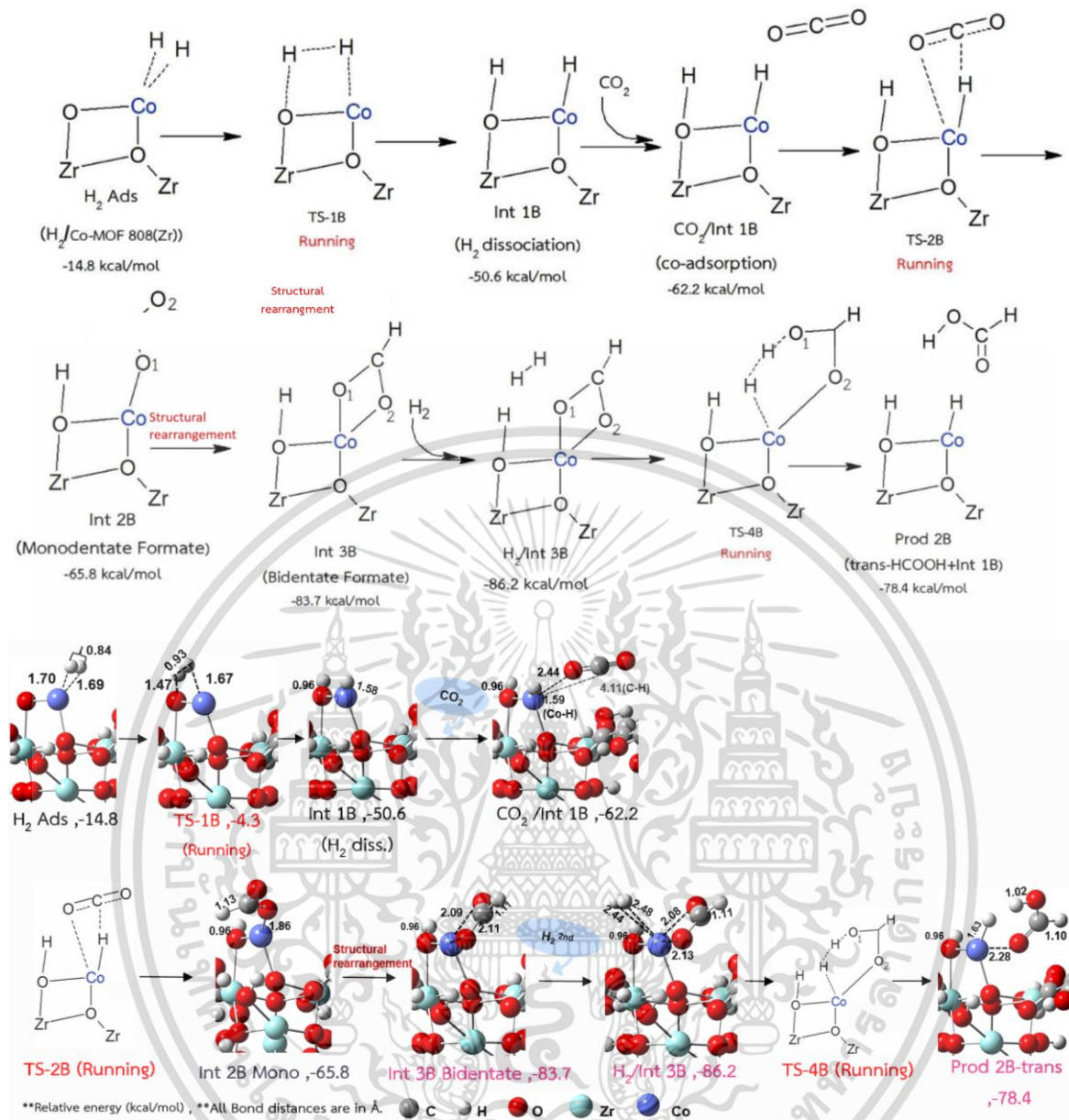
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานคาคดการณ์ของสภาวะ Transition state (TS) และ Prod 1B คือ ค่าพลังงานขั้นสุดท้ายขณะ Optimization (Running state)

รูปที่ 4.3.2.2 แสดงการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H₂-dissociation ผ่านสารมัธยंत्रโมโนเดนเทต โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



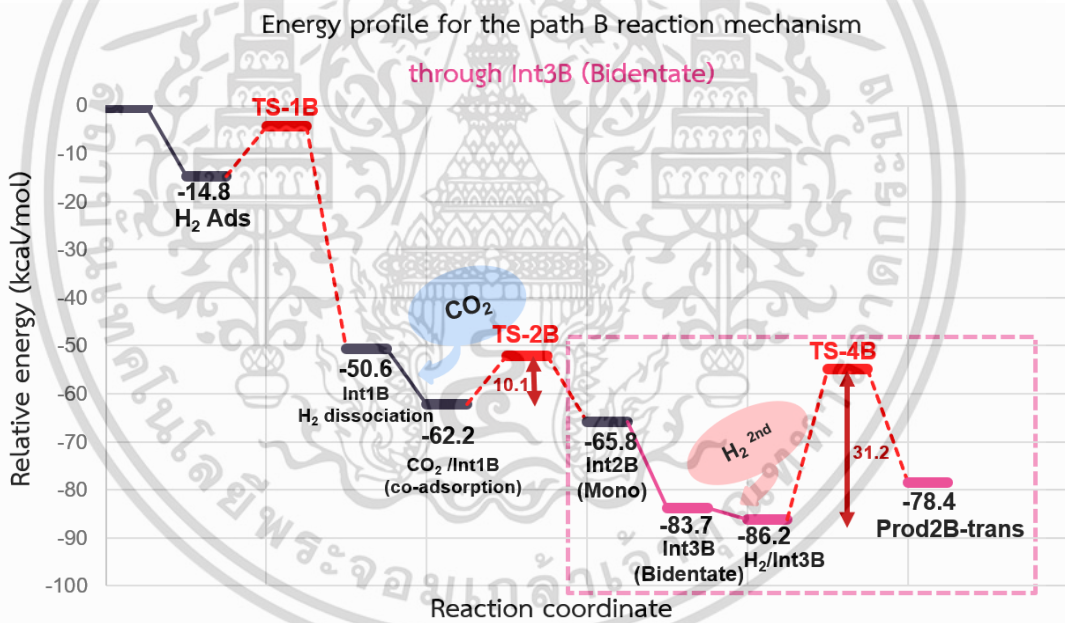
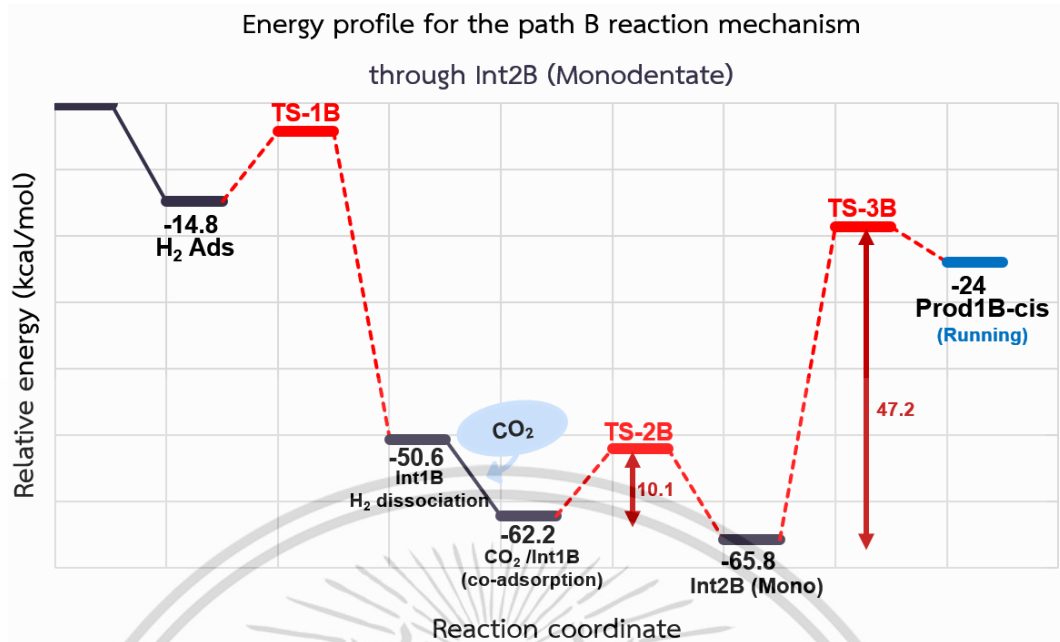
หมายเหตุ : กำหนดให้ **Running** คือ ค่าพลังงานคาคาณัของสภาวะ Transition state (TS)

รูปที่ 4.3.2.3 แสดงการคาคาณักลไกการเกิดปฏิกิริยาและโครงสร้าง Optimization ของ Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H₂-dissociation ผ่านสารมัธยंत्रไบเดนเตตและมีการเติมไฮโดรเจนโมเลกุลครั้งที่สอง โดยแสดงระยะห่างระหว่างพันธะ (Å) และค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.3.2.2 ใน Pathway B เริ่มต้นจาก H_2 adsorption เกิด H_2 -dissociation (Int 1B) ผ่าน TS-1B โดย H จะอยู่บนอะตอมของโคบอลต์และอีก H อะตอมจะเข้าไปที่อะตอม O (O-Co) ต่อมาทำการเติมโมเลกุล CO_2 เข้าไปที่โคบอลต์ ซึ่งจะถูกดูดซับสามารถเกิดผ่าน TS-2B ได้สารมัธยันต์ชนิดโมโนเดนเตตฟอร์เมท (Int 2B) เกิดการไฮโดรจีเนชันได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ cis-HCOOH, (Prod1B-cis) และ จากรูปที่ 4.3.2.3 ได้สารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (Int 3B) ที่เกิดการ Structural Rearrangement จากสารมัธยันต์ชนิดโมโนเดนเตตฟอร์เมท (Int 2B) จากการศึกษาได้ทำการเติมไฮโดรเจนโมเลกุลไปดูดซับเป็นครั้งที่สองบนโคบอลต์บนสารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (H_2 /Int 3B) และสามารถเกิดการไฮโดรจีเนชันได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกผ่าน TS-4B แบบ trans-HCOOH, (Prod2B-trans+Int 1B) และสามารถแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาด้วย Energy Profile ที่คำนวณค่าพลังงาน Relative Energy (kcal/mol) ดังแสดงในรูปที่ 4.3.2.4 พบว่าการเกิดผ่านสารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (Int 3B) แสดงให้เห็นชัดว่ามีค่าพลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) ที่ต่ำกว่า (31.2 kcal/mol) ผ่านสารมัธยันต์ชนิดโมโนเดนเตตฟอร์เมท (Int 2B) (47.2 kcal/mol) ตามลำดับ และให้ค่า Relative Energy ของสารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (Int 3B) เท่ากับ -83.7 kcal/mol ที่เสถียรมากกว่าสารมัธยันต์โมโนเดนเตตฟอร์เมท (Int 2B) ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -65.8 kcal/mol ซึ่งมีค่าพลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) ที่สูงมากกว่า และเมื่อได้โครงสร้าง Hydrogen dissociation (Int 1B) ที่เกิดร่วมกับสารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ trans-HCOOH ร่วมกับ Int 1B ที่ให้ค่าพลังงานเท่ากับ -78.4 kcal/mol ซึ่งให้ค่า Relative Energy ที่มีความเสถียรมากกว่าสารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ cis-HCOOH ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -24.0 kcal/mol โดยคาดการณ์ว่า Prod 2B-trans ร่วมกับ Int1B สามารถไปเกิดการไฮโดรจีเนชันในครั้งถัดไปได้เมื่อมี CO_2 เข้ามาดูดซับที่ Int 1B ดังนั้น ใน Pathway B รูปแบบที่เหมาะสมและสามารถเกิดขึ้นได้คือ รูปแบบที่เกิดผ่านสารมัธยันต์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมท (Int 3B) และมีการเติมไฮโดรเจนโมเลกุลเข้าไปดูดซับเป็นครั้งที่ 2 ที่ Int 3B

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3.2.4 แผนภาพพลังงานการดำเนินไป (Energy Profile) ของปฏิกิริยา Pathway B เมื่อเกิดปฏิกิริยาผ่าน H₂-dissociation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้ทำการวิจัยได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอะตอมเดี่ยวของโคบอลต์ที่ดูดซับบน MOF-808(Zr) ด้วยวิธีทางเคมีคอมพิวเตอร์โดยศึกษาแบบคลัสเตอร์โมเดลด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ซึ่งในการคำนวณทั้งหมดใช้ Gaussian 09 และ 16 ด้วย M06-L ฟังก์ชันนอลและ def2SVP Basis set สำหรับ C, H, และ O อะตอม รวมถึง SDD pseudopotential Basis set สำหรับ Zr และ Co อะตอม ในการคำนวณ ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

จากการศึกษาค่าพลังงานของ MOF-808(Zr) ที่เจือด้วยโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดโคบอลต์ที่ Doublet และ Quartet Spin states (Total Energy) พบว่าแบบจำลองโครงสร้างคลัสเตอร์ของ Co/MOF-808(Zr) ที่มีการจัดเรียงแบบ Quartet มีค่าพลังงานที่เสถียรที่สุดจึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สถานะพื้น (Ground state) และถูกเลือกนำมาใช้เป็นแบบจำลองตัวเร่งปฏิกิริยาในโครงการงานพิเศษนี้

จากการศึกษาค่าพลังงานการดูดซับก๊าซของ Co/MOF-808(Zr) ที่ Quartet Spin states (Adsorption Energy) ที่มีตัวถูกดูดซับ (Adsorbates) เป็น H₂, CO₂, และ CO₂/H₂ ตามลำดับ เมื่อคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption Energy, kcal/mol) พบว่าสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ แบบ (c) CO₂/H₂ co-adsorption > (b) H₂ adsorption > (a) CO₂ adsorption ตามลำดับ ซึ่งแบบ (c) CO₂/H₂ co-adsorption สามารถเกิดการดูดซับได้ดีที่สุดและให้ค่าพลังงานการดูดซับเท่ากับ -21.1 kcal/mol

และการคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยได้ทำการศึกษาข้อมูลวิจัยจาก Nuttapon Yodsin และคณะ [22] และ J. Sirijaraensre และคณะ [21] โดยคาดการณ์ว่าสามารถเกิดได้ 2 กลไก แบ่งเป็น Pathway A เกิดผ่าน co-adsorption และ Pathway B เกิดผ่าน H₂-dissociation

เนื่องด้วยการคำนวณเบื้องต้นในงานนี้ของทั้งสองกลไกยังไม่เสร็จสมบูรณ์เนื่องจากข้อจำกัดของระยะเวลาการดำเนินงานในการ Optimization รวมถึงการวางแผนดำเนินงานของคณะผู้ทำการวิจัยและการเกิดปัญหาในการไม่สามารถหาโครงสร้าง Optimization ของโครงสร้างในสถานะทรานซิชันได้ครบซึ่งเกิดจากระบบติดคำสั่ง “g_write” ทำให้ไม่สามารถ Optimization โครงสร้างในสถานะทรานซิชันต่อได้ จึงได้ทำการลองส่งโครงสร้างในสถานะทรานซิชันในการ Optimization แก่ใจต่อไป ทางคณะผู้ทำการวิจัยจึงพิจารณาจากโครงสร้างของตัวเริ่มต้น, สารมัธยันตร์ และสารผลิตภัณฑ์ ตามกลไกที่คาดการณ์ ค่าพลังงาน (Relative Energy, kcal/mol) และพิจารณาแนวโน้มเบื้องต้นพบว่ามีความสอดคล้องกับข้อมูลวิจัยที่อ้างอิง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น Pathway A รูปแบบที่เหมาะสมและสามารถเกิดขึ้นได้คือ รูปแบบ Stepwise mechanism ผ่านสารมัธยันตร์ชนิดฟอร์เมต (Int 2S) ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -83.7 kcal/mol ที่เสถียรมากกว่า สารมัธยันตร์ชนิดคาร์บอกซิเลต (Int1S) ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -45.4 kcal/mol ซึ่งมีค่าพลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) ที่สูงกว่า

และใน Pathway B สามารถคาดการณ์การกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ 2 รูปแบบ คือ ได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ cis-HCOOH, (Prod1B-cis) ผ่านสารมัธยันตร์ชนิดโมโนเดนเตตฟอร์เมต (Int 2B) และ ได้สารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ trans-HCOOH ร่วมกับโครงสร้าง Hydrogen dissociation (Int 1B), (Prod2B-trans+Int 1B) ผ่านสารมัธยันตร์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมต (Int 3B) ซึ่งโครงสร้าง Hydrogen dissociation (Int 1B) ที่เกิดร่วมกับสารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ trans-HCOOH ที่ให้ค่า Relative Energy เท่ากับ -78.4 kcal/mol เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่มีค่าพลังงานที่มีความเสถียรมากกว่าสารผลิตภัณฑ์กรดฟอร์มิกแบบ cis-HCOOH ที่ให้ค่าพลังงาน Relative Energy เท่ากับ -24.0 kcal/mol โดยคาดการณ์ว่า Prod 2B-trans+Int 1B สามารถไปเกิดการไฮโดรจีเนชันในครั้งถัดไปได้ ดังนั้น ใน Pathway B รูปแบบที่เหมาะสมและสามารถเกิดขึ้นได้ คือ รูปแบบที่เกิดผ่านสารมัธยันตร์ชนิดไบเดนเตตฟอร์เมต (Int 3B) และมีการเติมไฮโดรเจนโมเลกุลเข้าไปดูดซับเป็นครั้งที่ 2 เนื่องจากให้ค่าพลังงานการกระตุ้น (Energy barrier) ต่ำที่สุด (31.2 kcal/mol) ในการไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกจึงเป็นรูปแบบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการคาดการณ์เบื้องต้นในโครงการพิเศษนี้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นกรดฟอร์มิก โดยการใช้ตัวเร่งชนิดอื่น
2. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นกรดฟอร์มิก โดยการเปลี่ยนโลหะอะตอมเดี่ยวชนิดอื่น
3. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นกรดฟอร์มิก โดยการเปลี่ยนตัวรองรับเป็น MOFs ชนิดอื่น
4. ศึกษากลไกที่ได้ในการเปลี่ยนคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ทางเคมีชนิดอื่นที่มีมูลค่ามาก
5. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบกลไกรูปแบบต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อเปลี่ยนเป็นกรดฟอร์มิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Kan Homlamai , Thana Maihom, Saowapak Choomwattana , Montree Sawangphruk, Jumras Limtrakul. “Single-atoms support(Fe, Co, Ni, Cu) on graphitic carbon nitride for CO₂ adsorption and hydrogenation to formic acid : First-principles insights.” Applied Surface Science 499 (2020) 143928.
- [2] Thana Maihom, Sippakorn Wannakao, Bundet Boekafa, Jumras Limtrakul. “Production of Formic Acid via Hydrogenation of CO₂ over a Copper-Alkoxide-Functionalized MOF: A Mechanistic Study.” THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (2013) 117 17650-17658
- [3] Apipong Putkham. “ Application of Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide capture.” KKU Res. J. 2013; 18(1):161-177.
- [4] คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2021. Carbon Dioxide. [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/carbodioxide>
- [5] Wikipedia. 2022. Carbon Dioxide. [Online]. Available : <https://th.wikipedia.org/wiki/carbodioxide>
- [6] กัทรพร คิม. 2021. “การนำคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์: สถานการณ์ อุปสรรค และความท้าทาย.” *จดหมายข่าว*. (3) : 8-9. Available : https://chem.eng.chula.ac.th/wp-content/uploads/2021/03/3_BCGeTEC_Newsletter_Feb-2021.pdf
- [7] พีชีชี กรุ๊ป. 2022. กรดฟอร์มิกมีคุณสมบัติและการใช้งานอย่างไร. [Online]. Available : <https://www.products.pcc.eu/th/blog>
- [8] Wikipedia. 2021. Formic Acid. [Online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid
- [9] คมพิชิต สีหามาตย์. “Molecular Dynamics Simulation for Diffusion of H₂/CH₄ Mixture in Metal-Organic Framework Zn(tbip).” KKU Sci. J. 42(2) 423-433 (2014).
- [10] Jinlu Liu, Wenjuan Xue, Weiwei Zhang, Donghai Mei. “Theoretical Study on the Catalytic CO₂ Hydrogenation over the MOF-808-Encapsulated Single-Atom Metal Catalysts.” THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C (2023) 127 4051-4062.
- [11] CD bioparticles. 2022. “MOF-808 (Zr), Zirconium-Based MOFs (Zr-MOF) – CD Bioparticles.” [Online]. Available : <https://www.cd-bioparticles.net/p/9211/mof-808-zr>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] สุภาวดี สาระวัน. 2562. **ทำไมต้องไฮโดรจิเนชัน?**. [Online]. Available: <https://uatscimath.ipst.ac.th/2021/article-chemistry/item/10966-2019-10-25-07-00-13>
- [13] Jadhav, S.G. Vaidya, P.D. Bhanage, B.M. and Joshi, J.B. 2014. **“Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies.”** *Chemical Engineering Research and Design*. 92(2014) : 2557-2567
- [14] สิทธิโชค ชินสาโรจน์. (2555). **“ไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนวัสดุเชิงประกอบเซอร์โคเนียกับซิลิกา.”** วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [15] Yan, G. Gao, Z. Zhao, M. Yang, W. and Ding, X. 2020. **“CO₂ hydrogenation to formic acid over platinum cluster doped defective graphene: A DFT study.”** *Applied Surface Science*. 517(2020) : 146200.
- [16] ปรีชา การไสว. (2562). **“การศึกษาเชิงทฤษฎีของการดูดซับไนตริกออกไซด์ ไฮโดรเจนไซยาไนด์ และไซยาโนเจนคลอไรด์บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมโลหะแพลทินัม.”** วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม.
- [17] ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล. 2557. **“ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับการศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น (Density Functional Theory for Studying Structures of Condensed Matters).”** *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*. 22(1) : 137-145
- [18] บรรจบ วันโน. 2557. **“การประยุกต์ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสำหรับเคมีซูพราโมเลคิวลาร์และวัสดุนาโน.”** *วารสารวิชาการเทคโนโลยีอุตสาหกรรม*. 9(1) : 1 มกราคม - เมษายน 2556
- [19] ปิยะพร ศรีเหนียง และฝั่งผาย พรรณวดี. 2558. **“การจำลองกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แทปที่มีสารทำปฏิกิริยาสองชนิด.”** หน้า 1-12 ใน วิศวกรรมสาร มก. กรุงเทพฯ
- [20] Peng, G. Sibener, S.J. Schatz, G.C. Cever, S.T. and Mayrikakis, M. 2012. **“CO₂ Hydrogenation to Formic Acid on Ni(111).”** *The Journal of Physical Chemistry*. 116(4) : 3001-6.
- [21] J. Sirijaraensre, J.Limtrakul. **“Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a Cu-embedded graphene: A DFT study.”** *Applied Surface Science* 364 (2016) 241-248.
- [22] Yodsin, N. Rungnim, C. Tungkamani, S. Promarak, V. Namuangruk, S. and Jungsuttiwong, S. 2020. **“DFT Study of Catalytic CO₂ Hydrogenation over Pt-Decorated Carbon Nanocenes: H₂ Dissociation Combined with the Spillover Mechanism.”** *The Journal of Physical Chemistry*. 124(3) : 1941-1949.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] Zhang, M. Li, Q. Gu, K. and Chen, Y. 2021. “The modified MOF-74 with H2 dissociation function for CO₂ hydrogenation: A DFT study.” *Materials Today Communications*. 27(2021) : 102419.
- [24] **ACD/ChemSketch**, version 2020.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2022.
- [25] **GaussView**, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [26] **Gaussian 09**, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [27] **Gaussian 16**, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.;

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[28] ผศ.ดร.พร้อมพงศ์ เพียงพินิจธรรม. 2019. การจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมและตารางธาตุ. [Online].

Available : [https://curadio.chula.ac.th/Images/Class-Onair/ch/2018/2018-11-09-2519-](https://curadio.chula.ac.th/Images/Class-Onair/ch/2018/2018-11-09-2519-d341808.pdf)

[d341808.pdf](https://curadio.chula.ac.th/Images/Class-Onair/ch/2018/2018-11-09-2519-d341808.pdf)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



งานทะเบียนคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

คำรับรองเล่มโครงการพิเศษ

วันที่ 10 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2566

ข้าพเจ้า นางสาว สิริยากร มาเกิด รหัสประจำตัว 62050339

นางสาว ฝ้ายกร พรพัฒนานิคม รหัสประจำตัว 62050353

นักศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม ภาควิชา เคมี ขอรับรองว่าโครงการพิเศษ เรื่อง

ชื่อภาษาไทย ปฏิริยาไฮโดรจิเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดฟอร์มิกบนตัวเร่งปฏิริยาโคบอลต์ชนิดอะตอมเดี่ยวที่ดูดซับบน MOF-808(Zr)

ชื่อภาษาอังกฤษ CARBON DIOXIDE HYDROGENATION TO FORMIC ACID OVER SINGLE-ATOM COBALT CATALYST SUPPORTED BY MOF-808(ZIRCONIUM)

ปีการศึกษา 2565

เป็นผลงานวิจัยที่ได้คัดลอกหรือละเมิดลิขสิทธิ์ของผู้อื่นและได้ผ่านการตรวจสอบความซ้ำซ้อนเรียบร้อยแล้ว และได้แนบเอกสารการตรวจสอบการลอกเลียนงานวรรณกรรมที่ตรวจสอบจากเล่มโครงการพิเศษฉบับสมบูรณ์แล้ว

โปรแกรมอักขรวิสุทธิ์ 7.08 %

ลงชื่อ.....สิริยากร มาเกิด.....

(นางสาว สิริยากร มาเกิด)

นักศึกษา

ลงชื่อ.....ฝ้ายกร พรพัฒนานิคม.....

(นางสาว ฝ้ายกร พรพัฒนานิคม)

นักศึกษา

ข้าพเจ้า ผศ.ดร.วรท โชติปฏิเวชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ และ ดร.สรารุช อิ่มเพ็ง และ นางสาว จิรภัทร์-สันตติวงศ์ไชย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมโครงการพิเศษ ได้ตรวจสอบโครงการพิเศษของนักศึกษาข้างต้น แล้ว ขอรับรองว่าเป็นผลงานวิจัยของนักศึกษาจริงและมีเนื้อหาสมบูรณ์ จึงลงชื่อไว้เป็นหลักฐาน

ลงชื่อ.....ดร. วรท โชติปฏิเวชกุล.....

อาจารย์ที่ปรึกษา

ลงชื่อ.....สรารุช อิ่มเพ็ง.....

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ลงชื่อ.....จิรภัทร์ สันตติวงศ์ไชย.....

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้