



มหาวิทยาลัยรามคำแหง

รายงานโครงการวิจัยฉบับสมบูรณ์

สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กที่ถูกดูดซับ
บนวัสดุที่มีรูพรุน โดยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

Structural and dynamical properties of small gas molecules adsorbed
on the porous materials by Computational Chemistry Calculations

โดย

อาจารย์ ดร.ตติยา โชคบุญเปี่ยม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

เงินอุดหนุนการวิจัยประเภทคณะ ประจำปีงบประมาณ 2560

คำนำ

รายงานการวิจัยฉบับนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อรายงานผลการดำเนินงานวิจัยของโครงการวิจัย เรื่อง “สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กที่ถูกดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุน โดยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์” ประจำปีงบประมาณ ๒๕๖๐ งบเงินอุดหนุนกองทุนวิจัย โครงการของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้คำแนะนำและเป็นที่ปรึกษางานวิจัยนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า เอกสารฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อนักวิจัยและผู้ที่เกี่ยวข้องในการทำวิจัยด้านการดูดซับก๊าซ และการคัดแยกก๊าซผสมในวัสดุที่มีรูพรุนต่อไป

อาจารย์ ดร.ตติยา โชคบุญเปี่ยม
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยรามคำแหง

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| 1. บทนำ (INTRODUCTION) | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและสภาพปัญหา (PROBLEM STATEMENT) | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ (OBJECTIVES) | 1 |
| 1.3 สมมติฐานการวิจัย (HYPOTHESES) | 2 |
| 1.4 ขอบเขตการวิจัย (SCOPE OF RESEARCH) | 2 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย (OUTPUTS AND BENEFIT) | 2 |
| 2. วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (LITERATURE REVIEW) | 2 |
| 2.1 แนวคิด ทฤษฎี และผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการทำวิจัย | 2 |
| 2.2 กรอบแนวคิดในการทำวิจัย | 6 |
| 3. วิธีดำเนินการวิจัย (METHODOLOGY) | 6 |
| 3.1 ค้นหาข้อมูลและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย | 6 |
| 3.2 สร้างแบบจำลองโครงสร้างตัวแทนโครงข่ายวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) | 6 |
| 3.3 จำแนกโครงสร้างและหาชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ | 6 |
| 3.4 ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซด้วยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibb Monte Carlo Simulation) | 6 |
| 3.5 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กด้วยการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulation) | 7 |
| 4. ผลและวิจารณ์ผลการดำเนินงานวิจัย (Results and Discussions) | 7 |
| 4.1 ค้นหาข้อมูลและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย | 7 |
| 4.2 สร้างแบบจำลองโครงสร้างตัวแทนโครงข่ายวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) | 7 |
| 4.3 จำแนกโครงสร้างและหาชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ | 8 |
| 4.4 ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซด้วยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibb Monte Carlo Simulation) | 9 |

| | หน้า |
|---|------|
| 4.5 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กด้วยการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulation) | 10 |
| 5. สรุปผลการผลการดำเนินงานวิจัย (CONCLUSION) | 15 |
| 6. บรรณานุกรม (REFERENCES) | 15 |
| 7. ภาคผนวก (APPENDIX) | 16 |
| 8. ประวัตินักวิจัย (VITAE) | 28 |

สารบัญรูปภาพ

| | หน้า |
|--|------|
| รูปที่ 1 โครงสร้างวัสดุนาโน ZIFs ชนิดต่างๆ ที่มีอนุภาคอินทรีย์และโมเลกุลสารอินทรีย์ต่างกัน | 3 |
| รูปที่ 2 โครงสร้าง ZIF-8 ขนาด 2x2x2 หน่วยเซลล์ | 8 |
| รูปที่ 3 แสดงอะตอมชนิดต่างๆ ในโครงสร้าง ZIF-8 ได้แก่ H_H4, C_CC, C_CR, N_NA, C_CT, H_HT ซึ่งเป็นส่วนของ Organic linker และ Zn ซึ่งเป็นส่วนของ Metal cluster | 8 |
| รูปที่ 4 ปริมาณการดูดซับก๊าซ N ₂ และ CO ₂ โดยแบบจำลองกิบส์มอนติคาร์โลและข้อมูลการทดลองที่อุณหภูมิ 298 K | 9 |
| รูปที่ 5 ปริมาณการดูดซับก๊าซ และอัตราการดูดซับก๊าซ N ₂ และ CO ₂ ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ณ ความดัน 0-50 บาร์ | 10 |
| รูปที่ 6 กราฟฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมีแสดงความน่าจะเป็นที่จะเจอก๊าซ N ₂ , CO ₂ , และ N ₂ /CO ₂ ที่ความเข้มข้น 0.5 และ 0.5/0.5 โมเลกุล/ช่องเปิด ตามลำดับ ในโครงสร้าง ZIF-8 ขนาด 2x2x2 หน่วยเซลล์ | 11 |
| รูปที่ 7 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ N ₂ , CO ₂ และก๊าซผสม N ₂ /CO ₂ (1:1) ที่ความเข้มข้น 0.5-30 โมเลกุล/ช่องเปิด ในโครงสร้าง ZIF-8 | 12 |
| รูปที่ 8 ขนาดช่องเปิดของโครงสร้าง ZIF-8 เมื่อบรรจุก๊าซผสม N ₂ /CO ₂ ที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:4 อุณหภูมิ 298 K | 14 |



มหาวิทยาลัยรามคำแหง
แบบการเขียนบทคัดย่อ

1. ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กที่ถูกดูดซับบนวัสดุที่มีรูพรุน โดยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
(ภาษาอังกฤษ) Structural and dynamical properties of small gas molecules adsorbed on the porous materials by Computational Chemistry Calculations
2. ชื่อผู้วิจัย นางสาวตติยา โชคบุญเปี่ยม
คณะ/สำนัก/สถาบัน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
3. ระยะเวลาทำการวิจัย 12 เดือน ตั้งแต่ ๓๐ กันยายน ๒๕๕๙ ถึง ๓๐ กันยายน ๒๕๖๐

บทคัดย่อ

วัสดุรูพรุนโครงข่ายซีโอไลต์กอมิคาโซเลต-8 (ZIF-8) นั้นได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ในงานนี้ได้ทำการพิจารณาเลือกชุดพารามิเตอร์สำหรับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ ZIF-8 โดยเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองแบบกับการทดลอง จากการใช้ชุดพารามิเตอร์ที่เหมาะสม ได้ศึกษาการแพร่ของก๊าซไนโตรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์ ผลของโมเลกุลที่แพร่ที่มีต่อขนาดของหน้าต่าง การแพร่และการดูดซับโมเลกุลก๊าซถูกศึกษาโดยเทคนิคการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics; MD) และการแบบจำลองกิบส์มอนติคาร์โล (Gibbs Ensemble Monte Carlo; GEMC) ชุดพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโดยการคำนวณด้วย MD และ GEMC ให้ผลคำนวณค่าการแพร่และค่าปริมาณการดูดซับก๊าซสอดคล้องกับผลการทดลอง สำหรับความเข้มข้นก๊าซที่เพิ่มสูงขึ้นเฟสการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ ZIF-8 ที่เรียกว่า ประตูปกติถูกค้นพบ ค่าประสิทธิภาพการแยกได้ถูกนำมาศึกษาในก๊าซผสมไนโตรเจน/คาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าอัตราการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง

Abstract

The porous material, Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) has attracted great attention. In this work the applicability of parameter sets for the molecular interactions of ZIF-8 including guest molecules was investigated by comparing results of simulations with experiments. Using suitable parameter sets, diffusion and the effect of the diffusing molecules on the window size have been investigated for nitrogen, carbon dioxide and mixture gases between nitrogen/carbon dioxide molecules. Diffusion and adsorption of gas molecules in ZIF-8 has been investigated by Molecular Dynamics (MD) and Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC) computer simulation techniques. A set of interaction parameters that gives in MD and GEMC good agreement with experimental diffusion coefficients is found to yield adsorption isotherms which agree well with experimental data. For very high concentrations of guest molecules a phase transition of the ZIF-8 framework, called gate opening, was found. Also the mixture nitrogen/carbon dioxide including selectivity was investigated. It was shown that the adsorption selectivity increases with decreasing temperature.



มหาวิทยาลัยราชภัฏรำไพพรรณี
รายงานโครงการวิจัยฉบับสมบูรณ์

1. บทนำ (INTRODUCTION)

1.1 ความเป็นมาและสภาพปัญหา(PROBLEM STATEMENT)

ตลอดระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา มีการวิจัยและพัฒนาวัสดุที่มีรูพรุนหลายชนิด เช่น โลหะไฮไดรด์ (Metal hydrides) ซีโอไลต์ (Zeolite) และแอกทีฟคาร์บอน (Active carbon) รวมทั้งวัสดุชนิดใหม่ เช่น ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube) กราฟีน (Graphene) โครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks, MOFs) โครงข่ายเวเลนซ์สารอินทรีย์ (Covalent Organic Frameworks, COFs) และโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ ((Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs) อย่างต่อเนื่องเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม เช่น ตัวกักเก็บก๊าซ ตัวแยกก๊าซ ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ปัจจุบันวัสดุในตระกูล ZIFs ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีรูพรุนชนิดใหม่ที่ถูกออกแบบให้มีโครงสร้างที่แข็งแรง มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นที่ผิวมาก มีความหนาแน่นต่ำ มีสมบัติที่เสถียรต่ออุณหภูมิและสารเคมีสูงกว่าวัสดุรูพรุนชนิดอื่นๆ โครงสร้างของ ZIFs ประกอบด้วยคลัสเตอร์ของสารอินทรีย์ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยโมเลกุลของสารอินทรีย์ มีลักษณะเป็นโครงผลึก ทั้งนี้ โครงสร้างของวัสดุดังกล่าวสามารถออกแบบได้หลากหลายโดยการปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันหรือชนิดของโมเลกุลอินทรีย์ หรือเปลี่ยนชนิดโลหะแกนกลางคลัสเตอร์สารอินทรีย์ ดังนั้นจึงสามารถออกแบบและพัฒนาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่ความเข้าใจและอธิบายรูปแบบวิธีการดูดซับระหว่างวัสดุที่มีรูพรุน ZIFs กับก๊าซโมเลกุลขนาดเล็ก ด้วยการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ซึ่งเป็นองค์ความรู้ในระดับโมเลกุล หรือออร์บิทัล หรืออิเล็กทรอนิกส์ โดยไม่สามารถทำการทดลองได้ในห้องปฏิบัติการ ซึ่งข้อมูลพื้นฐานที่ได้สามารถนำไปใช้ออกแบบและพัฒนาวัสดุที่มีรูพรุนชนิดอื่นให้สมบัติเหมาะสมต่อการใช้งานจริงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ (OBJECTIVES)

- 1.2.1 เพื่อศึกษาโครงสร้างและตำแหน่งการยึดจับของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กในวัสดุที่มีรูพรุน
- 1.2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กบนพื้นผิวและภายในของวัสดุที่มีรูพรุน
- 1.2.3 เพื่อศึกษาปริมาณการดูดซับของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กในวัสดุที่มีรูพรุน

1.3 สมมติฐานการวิจัย (HYPOTHESES)

- 1.3.1 วัสดุที่มีรูพรุน ZIFs สามารถกักเก็บก๊าซได้ในปริมาณมากเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 1,947 m²/g
- 1.3.2 วัสดุที่มีรูพรุน ZIFs ทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 550 องศาเซลเซียส จึงสามารถนำมาใช้งานในโรงงานอุตสาหกรรมและกักเก็บก๊าซได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 1.3.3 วัสดุที่มีรูพรุน ZIFs เสถียรต่อน้ำและสารเคมีจำพวกตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เบนซีน และสารละลายผสมน้ำประเภทต่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ จึงสามารถนำมาใช้งานในโรงงานอุตสาหกรรมและกักเก็บก๊าซได้อย่างมีประสิทธิภาพ

1.4 ขอบเขตการวิจัย (SCOPE OF RESEARCH)

- 1.4.1 คำนวณปริมาณการดูดซับของก๊าซโมเลกุลในวัสดุที่มีรูพรุน โดยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibbs Monte Carlo; GEMC)
- 1.4.2 คำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซโมเลกุลในวัสดุที่มีรูพรุน โดยการจำลองแบบพลวัตโมเลกุล (Molecular Dynamics; MD)
- 1.4.3 คำนวณพลังงานเพื่อหาตำแหน่งการยึดจับของก๊าซโมเลกุลในวัสดุที่มีรูพรุน โดยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibbs Monte Carlo; GEMC) และพลวัตโมเลกุล (Molecular Dynamics; MD)

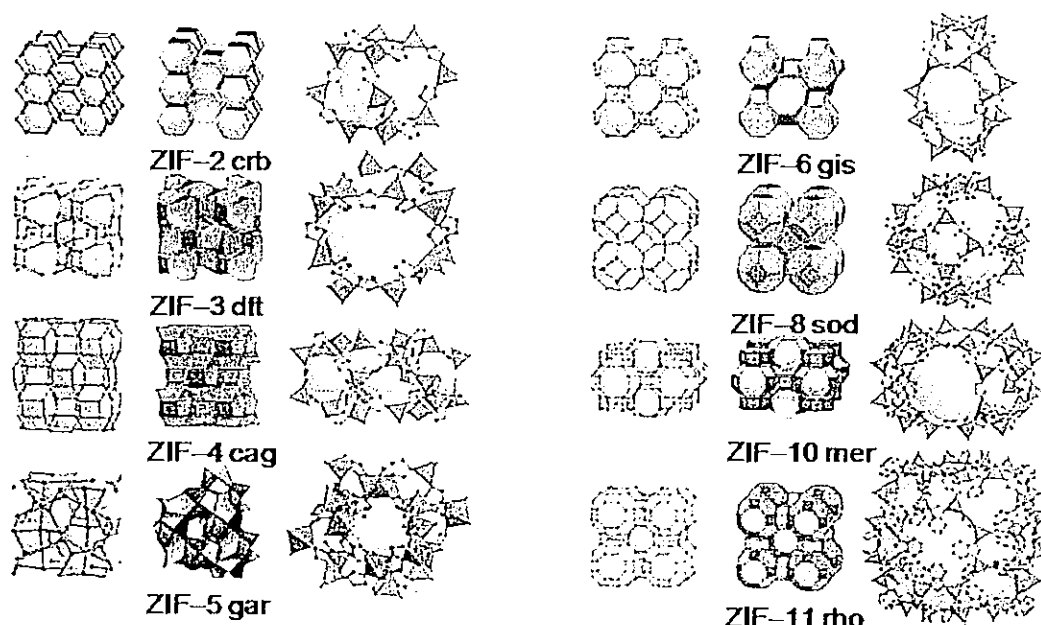
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย (OUTPUTS AND BENEFIT)

เข้าใจสมบัติเชิงโครงสร้าง และพฤติกรรมการแพร่ในระดับโมเลกุลของก๊าซขนาดเล็ก ในวัสดุที่มีรูพรุน โดยความรู้ที่ได้เป็นประโยชน์ในเชิงวิชาการและเป็นข้อมูลสำคัญที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบและพัฒนาวัสดุที่มีรูพรุนสำหรับอุตสาหกรรม เพื่อใช้กักเก็บก๊าซได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2. วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (LITERATURE REVIEW)

2.1 แนวคิด ทฤษฎี และผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการทำวิจัย

โครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (Zeolite Imidazolate frameworks, ZIFs) มีโครงสร้างเลียนแบบโครงสร้างซีโอไลต์ในแง่ของความสามารถเสถียร และสารโลหะที่มีรูพรุน MOFs ในแง่ของความสามารถในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างได้หลากหลายด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ Modular synthesis ดังแสดงในภาพที่ 1 ส่งผลให้วัสดุที่มีรูพรุนชนิดนี้ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งงานทางด้านการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ และการทดสอบสมบัติเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการกักเก็บและแยกก๊าซชนิดต่างๆ



รูปที่ 1 โครงสร้างวัสดุนาโน ZIFs ชนิดต่างๆ ที่มีอนุภาคนินทรีย์และโมเลกุลสารอินทรีย์ต่างกัน Park และคณะ (2006). *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103 (27): p. 10186.

โดยพื้นฐานจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวัสดุ ZIFs เป็นวัสดุที่มีความเหมาะสมสำหรับมาใช้กักเก็บและคัดแยกก๊าซ เนื่องจากสมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

- มีพื้นที่สูงถึง $1,947 \text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง $400 - 900 \text{ m}^2/\text{g}$
- เสถียรต่อน้ำ (Water) โดยที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสูงถึง 100 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับ MOF-5 ที่โครงสร้างไม่เสถียรต่อน้ำ
- เสถียรต่อสารเคมีจำพวกตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เบนซีน (Benzene) และ สารละลายผสมน้ำประเภทต่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide)
- ทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุนมีโพรงขนาด ทำให้ ZIFs มีสมบัติเป็นตะแกรงร่อนระดับโมเลกุล (Molecular Sieves) โดยจะยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงผ่านเข้าไปได้ เช่น H_2 และ CO_2 ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงจะไม่สามารถผ่านเข้าไปได้
- เป็นสารที่มีความเป็นรูพรุนสูง และเป็นระเบียบทั้ง 3 มิติ
- สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางเคมีได้โดยการเปลี่ยนส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ และโลหะสารอนินทรีย์

- ก๊าซโมเลกุลที่อยู่ในโครงผลึก ZIFs มีอิสระในการเคลื่อนที่สูง เนื่องจากขนาดของรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบและสม่ำเสมอ
- มีการค้นพบโครงสร้างของ ZIFs ในรูปแบบใหม่ๆ อยู่เสมอ
- โครงสร้างมีรูปแบบมาตรฐานที่แน่นอน

ปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุนาโนโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์มีการพัฒนาขึ้นและได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง โดยการพัฒนาเริ่มจาก Park และคณะ (2006) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ชนิด ZIF-1 ถึง ZIF-12 พบว่าโครงสร้างของ ZIFs มีมุมระหว่าง M-IM-M เท่ากับ 145 องศา ซึ่งเท่ากับโครงสร้างของซีโอไลต์ Si-O-Si โดยที่บริเวณโครงสร้างที่เป็นสารอินทรีย์และโลหะสารอนินทรีย์ สามารถที่จะปรับเปลี่ยนเป็นชนิดอื่นได้ เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุนาโนโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ นอกจากนี้พบว่า วัสดุนาโนโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ชนิด ZIF-8 มีสมบัติที่เสถียรต่ออุณหภูมิและสารเคมีสูงกว่า ZIFs ชนิดอื่นๆ ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น นับว่าเป็นจุดเริ่มต้นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง ทำให้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ZIF-8 ได้รับการนำเสนออย่างต่อเนื่อง โดยตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังต่อไปนี้

Wu และคณะ (2007) สังเคราะห์ ZIF-8 และบรรจุก๊าซ D_2 จำนวน 3, 16 และ 28 โมเลกุลต่อโลหะ Zn จำนวน 6 โมเลกุล โดยศึกษาตำแหน่งของการดูดซับก๊าซ D_2 ที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับค่าคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยวิธี Density Functional Theory (DFT) ปรากฏว่าให้ผลที่สอดคล้องกัน และให้ค่าพลังงานในการยึดเกาะที่ตำแหน่งสารอินทรีย์ MeIM และกลางโพรงของโครงสร้าง ZIF-8 เท่ากับ 170 และ 147 meV ตามลำดับ

Zhou และคณะ (2009) ศึกษาผลของการเพิ่มความดันตั้งแต่ 10 ถึง 8000 kPa ที่มีต่อตำแหน่งการดูดซับของก๊าซ H_2 ในโครงสร้าง ZIF-8 ที่อุณหภูมิ 77 K โดยการศึกษาพลวัตเชิงโมเลกุล พบว่าที่ความดัน 10-2000 kPa ตำแหน่งการดูดซับของก๊าซ H_2 จะอยู่ที่ตำแหน่ง C=C ของสารอินทรีย์ MeIM แต่เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นตำแหน่งการดูดซับของก๊าซ H_2 จะอยู่ที่ตรงกลางโพรงของโครงสร้าง ZIF-8 และ C=C ของสารอินทรีย์ MeIM

Moggach และคณะ (2009) ศึกษาผลของความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างรูพรุนของ ZIF-8 พบว่าที่ความดัน 0 Gpa โมเลกุล MeOH จะถูกดูดซับอยู่ในบริเวณโพรงที่มี Zn ล้อมรอบ 6 โมเลกุลเท่านั้น ในขณะที่ความดัน 1.47 Gpa โมเลกุล MeOH จะถูกดูดซับอยู่ที่โพรงที่มี Zn ล้อมรอบ 6 โมเลกุล และ 4 โมเลกุล เนื่องจากผลของการหมุนโครงสร้างสารอินทรีย์ MeIM ส่งผลให้โพรงมีขนาดใหญ่ขึ้นจึงสามารถดูดซับโมเลกุล MeOH เพิ่มขึ้น

Assfour และคณะ (2010) ศึกษาตำแหน่งของก๊าซ H_2 ใน ZIF-8 และ ZIF-11 เพื่อเปรียบเทียบกับ MOF-177 พบว่า ZIF-8 และ ZIF-11 ก๊าซ H_2 จะถูกดูดซับไว้ที่โมเลกุลสารอินทรีย์ MeIM และกลางโพรงของ ZIFs ทั้ง 2 ชนิด โดยจะแตกต่างกับ MOF-177 จะถูกดูดซับอยู่ที่โลหะคลัสเตอร์ ZnO, โมเลกุลสารอินทรีย์และกลางโพรง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเสนอให้ปรับปรุงโครงสร้าง ZIFs โดยเติมหมู่แทนที่ เช่น B หรือ Li ที่ตำแหน่งของโลหะสารอินทรีย์ และเปลี่ยนโมเลกุลสารอินทรีย์ให้มีขนาดยาวขึ้น เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับโครงสร้างวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ให้สามารถเก็บก๊าซได้มากขึ้น

Guo และคณะ (2010) ได้นำวัสดุรูพรุน 6 ชนิดคือ ZIF-8, ZIF-67, ZIF-3, ZIF-10, ZIF-60 และ MOF-5 มาทำการทดสอบการเก็บกักก๊าซ H_2 และ CH_4 พบว่า MOF-5 สามารถดูดซับก๊าซทั้ง 2 ชนิด ได้ปริมาณมากกว่า ZIFs เนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากที่สุด โดยที่วัสดุรูพรุนทั้ง 6 ชนิด สามารถเก็บกักก๊าซ CH_4 ได้ในปริมาณสูงกว่าก๊าซ H_2 ซึ่งเป็นผลมาจากแรงกระทำระหว่างโครงสร้างวัสดุรูพรุนกับก๊าซ CH_4 ที่มีค่าสูงกว่าก๊าซ H_2 นอกจากนี้ยังศึกษาการแยกก๊าซผสมระหว่าง H_2 และ CH_4 พบว่าประสิทธิภาพการแยกเป็นดังนี้ $ZIF-3 > ZIF-8$ และ $-67 > ZIF-60$ และ $-10 > MOF-5$ โดยวัสดุรูพรุนที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันจะมีประสิทธิภาพในการแยกไม่ต่างกัน

Bux และคณะ (2011) นำ ZIF-8 มาใช้เป็นเมมเบรนสำหรับแยก H_2 ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น CH_4 , C_2H_6 และ C_3H_8 พบว่าสามารถแยก CH_4 , C_2H_6 และ C_3H_8 ออกจาก H_2 ได้ แม้ว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโพรงของ ZIF-8 จะมีขนาดเล็กกว่า C_2H_6 และ C_3H_8 ซึ่งเป็นผลมาจากการขยับตัวของโครงสร้างแบบยืดหยุ่น

Fairen-Jimenez และคณะ (2011) ศึกษาการดูดซับก๊าซ N_2 เพื่อเปรียบเทียบโครงสร้าง ZIF-8 ที่มีโพรงขนาดปกติและโพรงขนาดใหญ่ที่เกิดจากผลของการหมุนสารอินทรีย์ MeIM พบว่าโครงสร้างปกติสามารถเก็บก๊าซ N_2 ได้ 36 โมเลกุลต่อหน่วยเซลล์ ในขณะที่โครงสร้างที่มีโพรงขนาดใหญ่เก็บก๊าซ N_2 ได้ 48 โมเลกุลต่อหน่วยเซลล์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นจาก 1279 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 1706 ตารางเมตรต่อกรัม

Chokbunpiam และคณะ (2013) พบพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการจำลองแบบโมเลกุล ZIF-8 แบบยืดหยุ่น โดยผลการคำนวณให้ขนาดโพรงที่ก๊าซโมเลกุลผ่านได้มีขนาดเท่ากับโครงสร้างเอ็กซ์เรย์ 3.405 Å นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อบรรจุก๊าซ C_2H_6 ลงไปในโครงสร้าง ZIF-8 ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดโพรงของโครงสร้าง

Chokbunpiam และคณะ (2014) และ Chokbunpiam และคณะ (2016) พบว่าขนาดโพรงของ ZIF-8 มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อบรรจุก๊าซ N_2 และ CO_2 โดยที่ความเข้มข้นของก๊าซต่ำในช่วง 8-240 โมเลกุล/หน่วยเซลล์ ขนาดของช่องเปิดจะเล็กลงอยู่ในช่วง 3.405-3.135 Å แต่เมื่อความเข้มข้นของก๊าซสูงขึ้นในช่วง 280-480 โมเลกุล/หน่วยเซลล์ ขนาดช่องเปิดจะใหญ่ขึ้นอยู่ในช่วง 3.135-4.125 Å ซึ่งหมายถึง ZIF-8 สามารถเก็บกักก๊าซ N_2 และ CO_2 ได้มากขึ้นโดยเป็นผลจากการหมุนของสารอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมต่อช่องเปิดในโครงสร้าง ZIF-8

2.2 กรอบแนวคิดในการทำวิจัย

เนื่องจากการนำวัสดุที่มีรูพรุน ZIFs ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกักเก็บก๊าซ มีความจำเป็นต้องเข้าใจถึงธรรมชาติของการยึดเกาะของโมเลกุลขนาดเล็กที่บริเวณต่างๆ แรงกระทำชนิดต่างๆ ภายในวัสดุที่มีรูพรุน รวมไปถึงสมบัติทางพลวัต เช่น ค่าปริมาณการดูดซับ (Adsorption isotherm) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient, D_s) พฤติกรรมของก๊าซโมเลกุลในวัสดุที่มีรูพรุน ZIFs ในระดับโมเลกุล และในปัจจุบันการศึกษาเจาะลึกถึงระดับโมเลกุลของวัสดุชนิดนี้ยังมีไม่มากนัก ดังนั้นการศึกษาวิจัยทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์จึงเข้ามามีบทบาทสำคัญ อีกทั้งทำให้ได้ข้อมูลในระดับโมเลกุลต่างๆ ทั้งทางเชิงโครงสร้างและเชิงพลวัต ซึ่งจะเป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อใช้ในการพัฒนาและออกแบบวัสดุกักเก็บก๊าซเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

3. วิธีดำเนินการวิจัย (METHODOLOGY)

3.1 ค้นหาข้อมูลและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

- ศึกษาลักษณะโครงสร้างของวัสดุที่มีรูพรุนประเภทโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs)
- ศึกษาการใช้โปรแกรมต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ Linux, Fortran, Ds ViewerPro Trial, DL-Ploy, GaussView และ Gaussian

3.2 สร้างแบบจำลองโครงสร้างตัวแทนโครงข่ายวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) ขนาด 2x2x2 หน่วยเซลล์ จากโครงสร้าง X-ray ซึ่งได้นำข้อมูลมาจาก CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre)

3.3 จำแนกโครงสร้างและหาชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

- จำแนกลักษณะของอะตอมในโครงสร้าง ZIFs จากการสร้างพันธะเคมี
- เตรียมชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณอันตรกิริยาภายในโครงสร้าง ZIFs ได้แก่ Universal Force Field (UFF), Dreiding และ Amber Force Fields
- เตรียมชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณอันตรกิริยาก๊าซโมเลกุลโดยใช้ข้อมูลจากงานวิจัยก่อนหน้านี้
- คำนวณหาอันตรกิริยาที่เหมาะสมระหว่างวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs: ตัวดูดซับ) และก๊าซโมเลกุลขนาดเล็ก (ตัวถูกดูดซับ)

3.4 ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซด้วยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibb Monte Carlo Simulation)

- คำนวณหาค่าปริมาณการดูดซับระหว่างวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) กับก๊าซโมเลกุลขนาดเล็ก

- ปรับชุดพารามิเตอร์อันตรกิริยาให้เหมาะสมสำหรับระบบวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) โดยทำการเปรียบเทียบค่าปริมาณการดูดซับที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลองทางห้องปฏิบัติการ
- ในกรณีที่ผลการทดลองไม่สอดคล้องกัน จะทำการคำนวณค่าปริมาณการดูดซับอีกครั้งโดยเปลี่ยนชุดพารามิเตอร์อันตรกิริยาใหม่
- เลือกชุดพารามิเตอร์อันตรกิริยาที่ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับผลการทดลองจากห้องปฏิบัติการมากที่สุด เพื่อใช้ในการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุลต่อไป

3.5 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กด้วยการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulation) โดยเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กตั้งแต่ 1-30 โมเลกุลต่อหน่วยเซลล์ (8-240 โมเลกุล) ในโครงข่ายวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs) ที่จำลองขึ้น โดยจะศึกษาข้อมูลดังนี้

- ตำแหน่งการยึดจับของก๊าซโมเลกุลกับโครงสร้าง ZIF-8
- ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_s) ของก๊าซโมเลกุลในโครงสร้าง ZIF-8
- ค่า Membrane selectivity สำหรับ ZIF-8 เพื่อคัดแยกก๊าซผสม N_2 และ CO_2
- เปรียบเทียบขนาด Pore Size ของโครงสร้าง ZIF-8 ที่บรรจุก๊าซโมเลกุลที่ความเข้มข้นต่างๆ

4. ผลและวิจารณ์ผลการดำเนินงานวิจัย (RESULTS AND DISCUSSIONS)

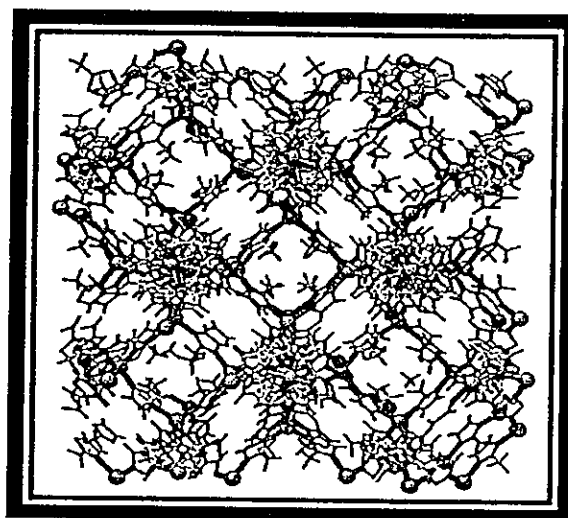
4.1 ค้นคว้าข้อมูลและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

4.1.1 พบเอกสารและข้อมูลโครงสร้าง X-ray ของ ZIF-8 ที่เกี่ยวข้องกับ ZIFs ที่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ได้พบพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่าง ZIF-8 และก๊าซโมเลกุล N_2 และ CO_2 ที่จะนำมาใช้ในการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์สำหรับงานวิจัยนี้ เพื่อคำนวณหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมต่อไป พบข้อมูลการทดลอง ได้แก่ การหาปริมาณการดูดซับก๊าซ อัตราการแพร่ของก๊าซ N_2 , CO_2 , N_2/CO_2 ในโครงสร้าง ZIF-8 และค่าประสิทธิภาพการแยกก๊าซผสม N_2/CO_2 เมื่อใช้ ZIF-8 เป็นเมมเบรน โดยข้อมูลดังกล่าวจะถูกนำมาใช้เปรียบเทียบกับผลการคำนวณในงานวิจัยนี้

4.1.2 ศึกษาการใช้โปรแกรม ได้แก่ Linux, Fortran, Ds ViewerPro Trial, DL-Ploy, GaussView และ Gaussian เพื่อสร้างโครงสร้างก๊าซโมเลกุล N_2 , CO_2 และเขียนโปรแกรมเพื่อวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้

4.2 สร้างแบบจำลองโครงสร้างตัวแทนโครงข่ายวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์ (ZIFs)

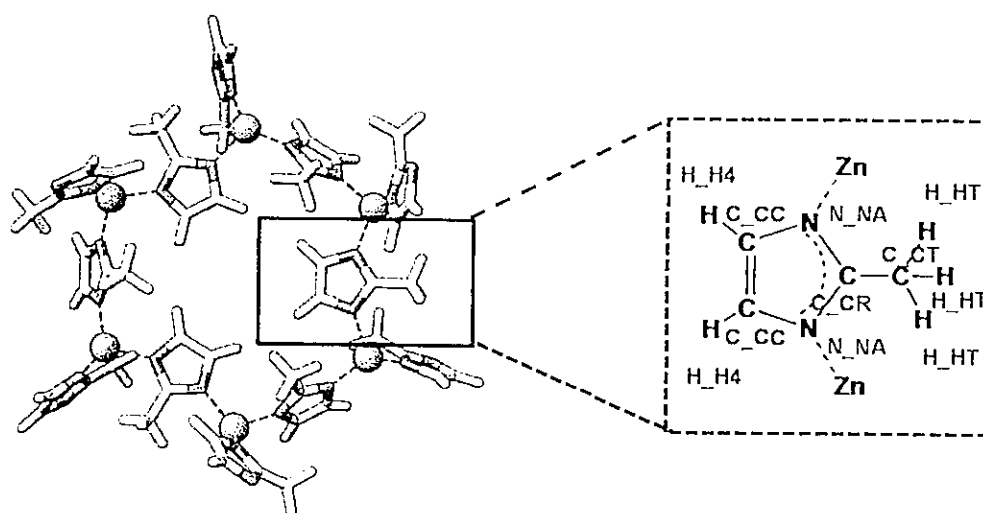
นำข้อมูล X-ray โครงสร้าง ZIF-8 จาก CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) มาสร้างเป็นแบบจำลองตัวแทนวัสดุขนาด $4 \times 4 \times 4$ และ $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2 เพื่อใช้คำนวณกับสมอนติคาร์โล และพลวัตเชิงโมเลกุล ตามลำดับ



รูปที่ 2 โครงสร้าง ZIF-8 ขนาด 2x2x2 หน่วยเซลล์

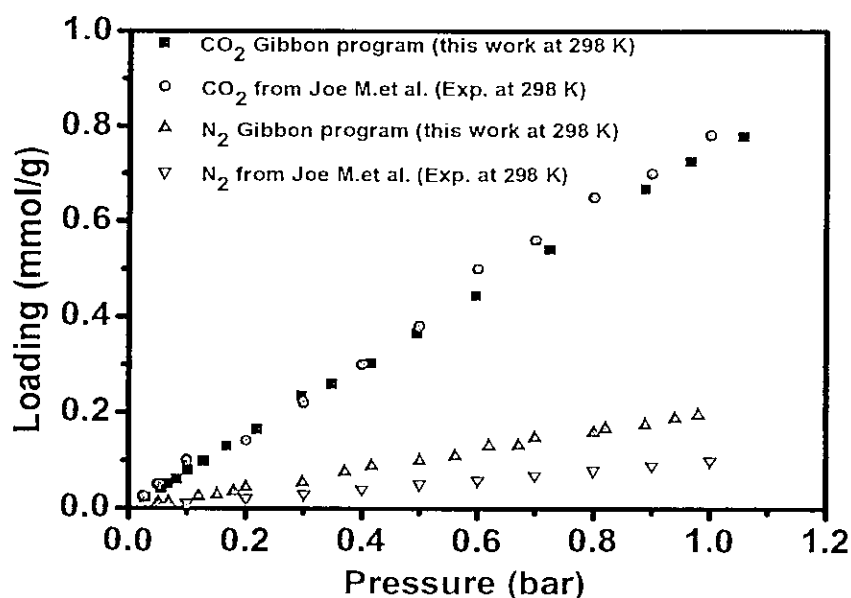
4.3 จำแนกโครงสร้างและหาชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

โครงสร้าง ZIF-8 สามารถแบ่งชนิดของอะตอมต่างๆ ออกเป็น 7 ชนิดดังนี้ ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงอะตอมชนิดต่างๆ ในโครงสร้าง ZIF-8 ได้แก่ H_H4, C_CC, C_CR, N_NA, C_CT, H_HT ซึ่งเป็นส่วนของ Organic linker และ Zn ซึ่งเป็นส่วนของ Metal cluster

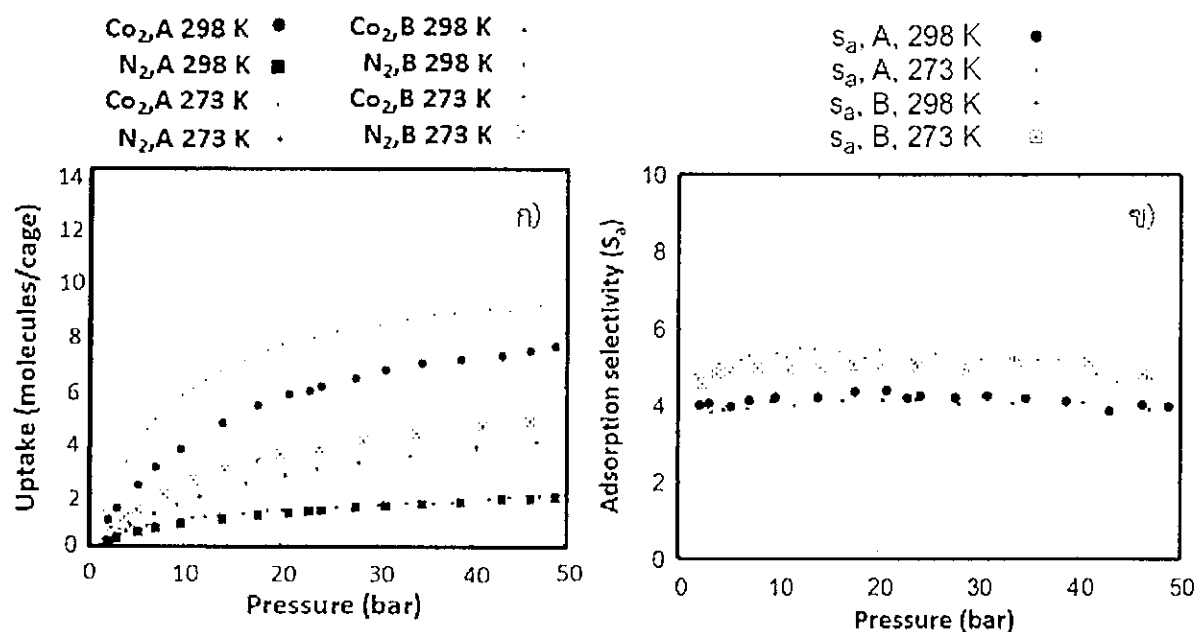
นำชุดพารามิเตอร์สำหรับคำนวณอันตรกิริยาภายในโครงสร้าง ZIF-8 ได้แก่ Universal Force Field (UFF), Dreiding และ Amber Force Fields มาพิตกับอะตอมชนิดต่างๆ ของโครงสร้าง ZIF-8 เพื่อนำมาคำนวณหาปริมาณการดูดซับก๊าซ N_2 และ CO_2 ด้วยแบบจำลองกิบส์มอนติคาร์โล และเปรียบเทียบผลดังกล่าวกับข้อมูลการทดลอง เพื่อตรวจสอบอันตรกิริยาที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในงานวิจัยนี้ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ปริมาณการดูดซับก๊าซ N_2 และ CO_2 โดยแบบจำลองกิบส์มอนติคาร์โล และข้อมูลการทดลองที่อุณหภูมิ 298 K

ปริมาณการดูดซับของก๊าซ N_2 และ CO_2 ในโครงสร้าง ZIF-8 โดยแบบจำลองมอนติคาร์โล ที่อุณหภูมิ 298 K และความดัน 0.1-1.2 บาร์ โดยเปรียบเทียบผลดังกล่าวกับข้อมูลการทดลองเพื่อตรวจสอบอันตรกิริยาระหว่างก๊าซโมเลกุลและ ZIF-8 ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ จากผลการคำนวณพบว่าปริมาณการดูดซับก๊าซที่ได้ให้ผลใกล้เคียงกับข้อมูลการทดลอง ดังนั้นอันตรกิริยาที่เลือกใช้มีความน่าเชื่อถือและสามารถนำมาใช้คำนวณในขั้นตอนถัดไปได้ด้วยมีประสิทธิภาพ

4.4 ศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับของก๊าซด้วยการจำลองแบบกิบส์มอนติคาร์โล (Gibb Monte Carlo Simulation)



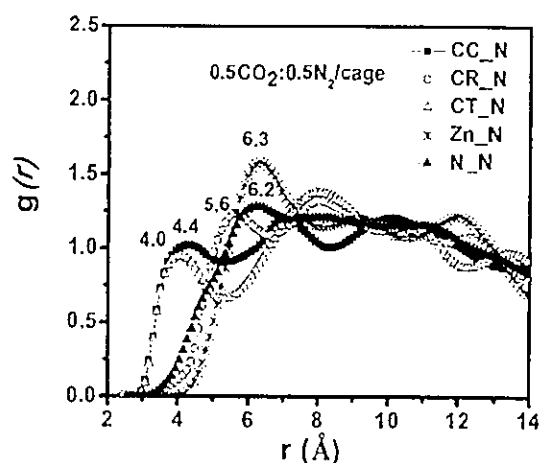
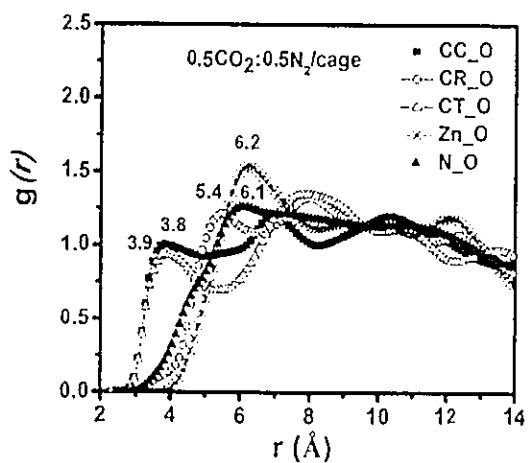
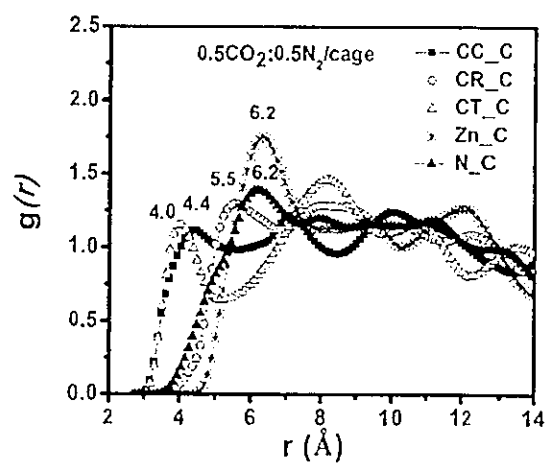
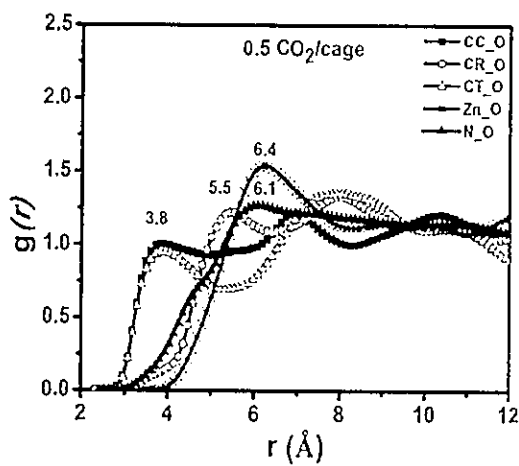
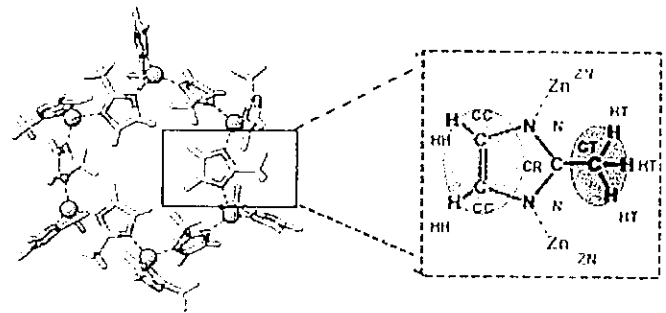
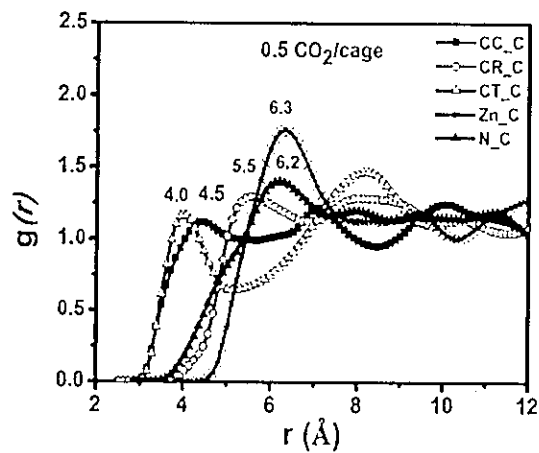
รูปที่ 5 ก) ปริมาณการดูดซับก๊าซ และ ข) อัตราการดูดซับก๊าซ N₂ และ CO₂ ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ณ ความดัน 0-50 บาร์

รูปที่ 5 แสดงปริมาณการดูดซับก๊าซและอัตราการดูดซับก๊าซ N₂ และ CO₂ ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ณ ความดัน 0-50 บาร์ พบว่า ZIF-8 จะสามารถดูดซับก๊าซ CO₂ ได้มากกว่าก๊าซ N₂ อย่างมีนัยสำคัญ และที่อุณหภูมิ 273 K ปริมาณการดูดซับก๊าซจะสูงกว่าที่อุณหภูมิ 298 K ซึ่งสอดคล้องกับอัตราการดูดซับก๊าซผสม N₂/CO₂ ที่อุณหภูมิ 273 K สูงกว่าที่อุณหภูมิ 298 K นอกจากนี้ ข้อมูลดังกล่าวจะถูกนำมาใช้คำนวณประสิทธิภาพของ ZIF-8 เพื่อเป็นเมมเบรนสำหรับคัดแยกก๊าซผสม N₂ และ CO₂ ในหัวข้อถัดไป

4.5 ศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและพลวัตของก๊าซโมเลกุลขนาดเล็กด้วยการจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamics Simulation)

4.5.1 ตำแหน่งการยึดจับของก๊าซโมเลกุลกับโครงสร้าง ZIF-8

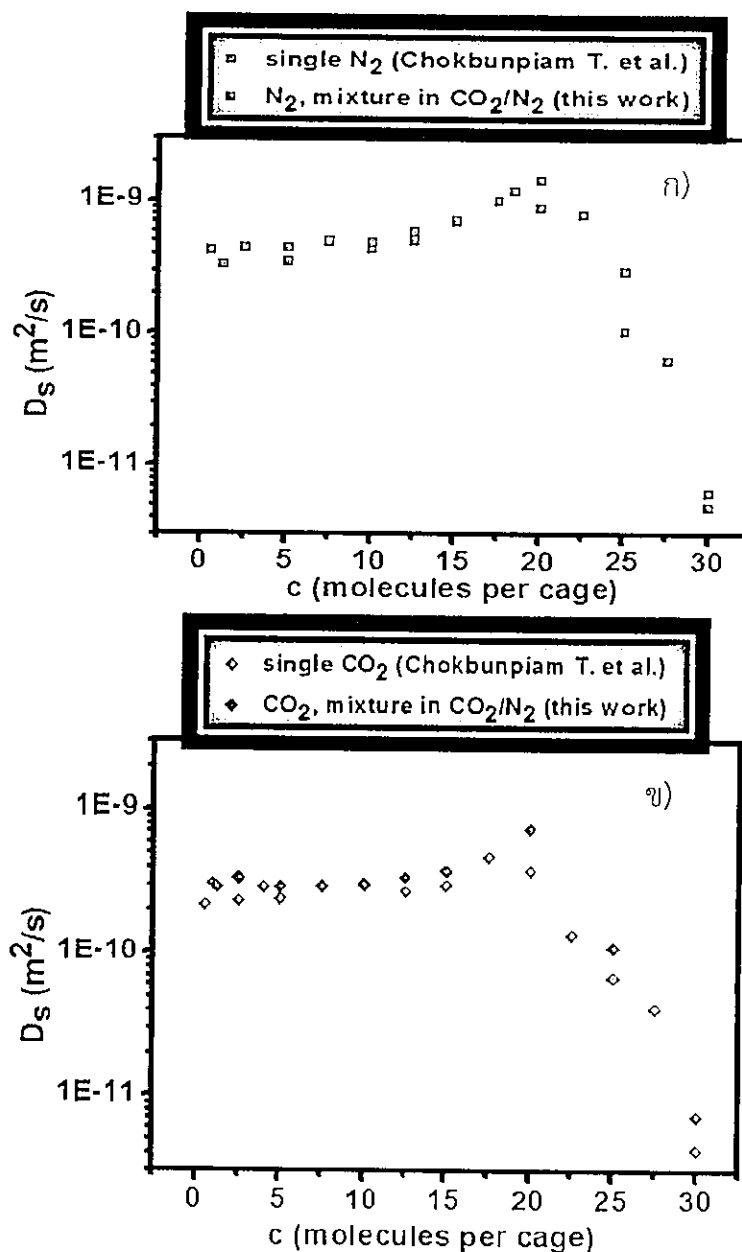
จากกราฟพบว่าระยะทางที่พบก๊าซ N₂, CO₂, N₂/CO₂ อยู่ใกล้กับ Organic linker ที่ตำแหน่ง C=C (CC) และ หมู่ Methyl (CT) มากที่สุด แต่จะอยู่ห่างจาก Zn cluster มากที่สุด เป็นระยะทาง ~3.8 Å และ ~6.2 Å ซึ่งหมายความว่าก๊าซ N₂, CO₂, N₂/CO₂ ที่ถูกดูดซับในโครงสร้าง ZIF-8 จะอยู่ที่บริเวณ Organic linker มากกว่าบริเวณ Zn cluster เนื่องจากถูกพบในระยะทางที่ไกลกว่า ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับรายงานวิจัยหลายฉบับที่กล่าวว่าวัสดุโลหะอินทรีย์ชนิดเลียนแบบซีโอไลต์จำพวก ZIFs จะดูดซับก๊าซไว้ที่บริเวณ Organic linker มากกว่าบริเวณ Metal cluster ดังนั้นผลที่ได้จากการคำนวณในงานวิจัยนี้โดยใช้โปรแกรม DLPOLY จึงมีความน่าเชื่อถือและสามารถนำมาวิเคราะห์ผลต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 6 กราฟฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมีแสดงความน่าจะเป็นที่จะเจอก๊าซ N_2 , CO_2 , และ N_2/CO_2 ที่ความเข้มข้น 0.5 และ 0.5/0.5 โมเลกุล/ช่องเปิด ตามลำดับ ในโครงสร้าง ZIF-8 ขนาด $2 \times 2 \times 2$ หน่วยเซลล์

4.5.2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_s) ของก๊าซโมเลกุลกับโครงสร้าง ZIF-8

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ (D_s) โดยแบบจำลองพลวัตโมเลกุลของก๊าซ N_2 , CO_2 และก๊าซผสม $N_2/CO_2(1:1)$ อยู่ในช่วง 10^{-9} ถึง 10^{-12} m^2/s โดยความเข้มข้นของก๊าซช่วง 0.5-20 โมเลกุล/ช่องเปิด ค่า D_s ค่อนข้างคงที่ประมาณ 10^{-9} m^2/s เมื่อความเข้มข้นของก๊าซสูงขึ้นช่วง 20-30 โมเลกุล/ช่องเปิด ค่า D_s จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญประมาณ 10^{-11} m^2/s หมายถึงก๊าซต่างๆ จะเคลื่อนที่ได้ช้าลงหรือไม่เคลื่อนที่ นอกจากนี้ข้อมูลดังกล่าวสามารถใช้คำนวณหาความสามารถของ ZIF-8 เพื่อใช้เป็นวัสดุคัดแยกก๊าซผสม N_2 และ CO_2 ได้ โดยใช้ข้อมูลอัตราการดูดซับก๊าซในหัวข้อ 4.4



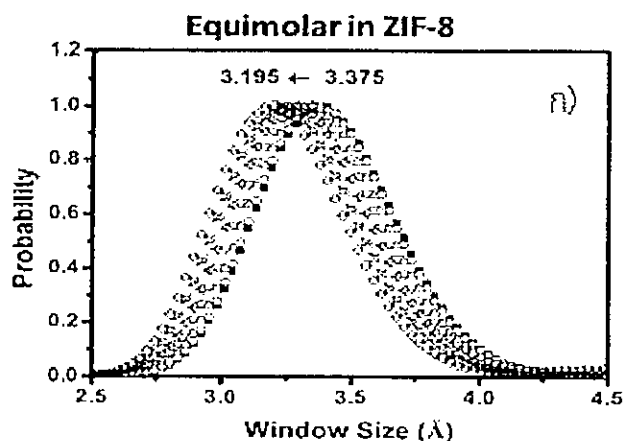
รูปที่ 7 ก) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ N_2 , CO_2 และ ข) ก๊าซผสม $N_2/CO_2(1:1)$ ที่ความเข้มข้น 0.5-30 โมเลกุล/ช่องเปิด ในโครงสร้าง ZIF-8

4.5.3 ค่า Membrane selectivity สำหรับ ZIF-8 เพื่อคัดแยกก๊าซผสม N_2 และ CO_2

สามารถคำนวณโดยนำผลคูณระหว่างค่า $\alpha_{diffusion:ij}$ และ $\alpha_{adsorption:ij}$ เมื่อ i คือก๊าซ N_2 และ j คือก๊าซ CO_2 เมื่อความเข้มข้นก๊าซผสมเท่ากับ 1.25 โมเลกุล/ช่องเปิด (หรือประมาณ 3.2 bar) ค่า Adsorption selectivity เท่ากับ 3.84 และค่า Diffusion selectivity 0.865 (รูปที่ 5 และ 7 ตามลำดับ) ดังนั้นค่า Membrane selectivity เท่ากับ 3.32 (3.84×0.865) และที่ความเข้มข้นก๊าซผสมเท่ากับ 2.5 โมเลกุล/ช่องเปิด (หรือประมาณ 6.88 bar) ค่า Adsorption selectivity เท่ากับ 3.93 และค่า Diffusion selectivity 0.72 (รูปที่ 5 และ 7 ตามลำดับ) ดังนั้นค่า Membrane selectivity เท่ากับ 2.92 (3.84×0.865) โดยค่าดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองของ Diestel et al. 2014 ที่พบว่าค่า Membrane selectivity สำหรับคัดแยกก๊าซผสม N_2 และ CO_2 เท่ากับ 2 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการคำนวณในการวิจัยนี้มีความถูกต้อง แม่นยำ และน่าเชื่อถือ เนื่องจากให้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง ทั้งนี้ สามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้าง ZIF-8 มีความเหมาะสมสำหรับแยกก๊าซผสม N_2 และ CO_2 ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

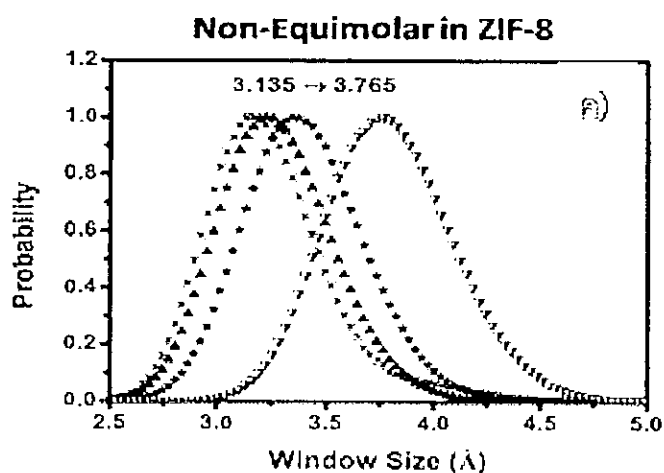
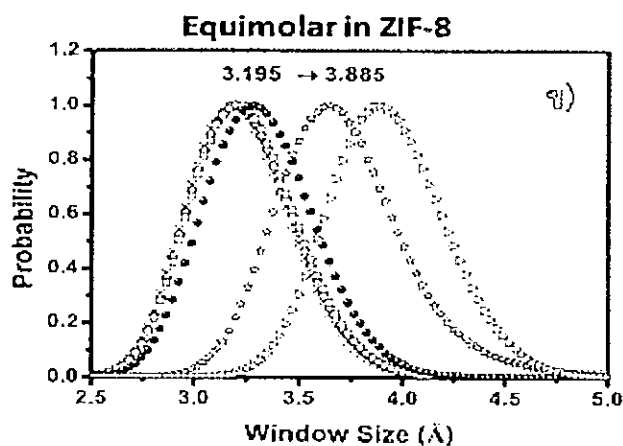
4.5.4 เปรียบเทียบขนาด Pore Size ของโครงสร้าง ZIF-8 ที่บรรจุก๊าซโมเลกุลที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ

ขนาดของช่องเปิดโครงสร้าง ZIF-8 เมื่อบรรจุก๊าซผสม N_2/CO_2 ที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:4 ดังแสดงในรูปที่ 8 ก๊าซผสม N_2/CO_2 อัตราส่วน 1:1 (ก, ข) ขนาดช่องเปิดของโครงสร้าง ZIF-8 เล็กลงจาก 3.375 Å เป็น 3.195 Å เมื่อความเข้มข้นของก๊าซสูงขึ้นช่วง 0.25:0.25 – 10:10 molecules/cage แต่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นประมาณ 15:15 molecules/cage ขนาดของหน้าต่างจะใหญ่ขึ้นเท่ากับ 3.885 Å นอกจากนี้ก๊าซผสม N_2/CO_2 ที่อัตราส่วน 1:4 (ค) ขนาดของหน้าต่างจะใหญ่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น (3.765 Å) แต่เล็กกว่ากรณีก๊าซผสมอัตราส่วน 1:1 ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่าจะพบปรากฏการณ์ Gate opening effect ของโครงสร้าง ZIF-8 เนื่องจากปริมาณก๊าซที่สูงขึ้น หรือความดันที่เพิ่มขึ้น และปริมาณก๊าซ N_2 จะมีผลต่อขนาดหน้าต่างของ ZIF-8 ที่ใหญ่ขึ้นมากกว่าก๊าซ CO_2



Equimolar in ZIF-8

- | | |
|--|--|
| ■ 0.63CO ₂ : 0.63N ₂ /cage | ▽ 3.75CO ₂ : 3.75N ₂ /cage |
| □ 1.25CO ₂ : 1.25N ₂ /cage | ◄ 5.0CO ₂ : 5.0N ₂ /cage |
| △ 2.50CO ₂ : 2.50N ₂ /cage | ⋈ 6.25CO ₂ : 6.25N ₂ /cage |
| ○ 7.50CO ₂ : 7.50N ₂ /cage | ■ 10.0CO ₂ : 10.0N ₂ /cage |
| × 8.5CO ₂ : 8.5N ₂ /cage | ◃ 12.5CO ₂ : 12.5N ₂ /cage |
| ◻ 9.25CO ₂ : 9.25N ₂ /cage | ▷ 15.0CO ₂ : 15.0N ₂ /cage |



Non-Equimolar in ZIF-8

- | |
|---|
| ◊ 14.38CO ₂ : 3.62N ₂ /cage |
| ▲ 16.0CO ₂ : 4.0N ₂ /cage |
| ★ 17.63CO ₂ : 4.37N ₂ /cage |
| ▽ 20.0CO ₂ : 5.0N ₂ /cage |

รูปที่ 8 ก, ข) ขนาดช่องเปิดของโครงสร้าง ZIF-8 เมื่อบรรจุก๊าซผสม N₂/CO₂ ที่อัตราส่วน 1:1 และ ค) ขนาดของช่องเปิดโครงสร้าง ZIF-8 เมื่อบรรจุก๊าซผสม N₂/CO₂ ที่อัตราส่วน 1:4 อุณหภูมิ 298 K

5. สรุปผลการผลการดำเนินงานวิจัย (CONCLUSION)

ปริมาณการดูดซับ การแพร่ และตำแหน่งของก๊าซ N_2 , CO_2 ในโครงสร้าง ZIF-8 ที่คำนวณได้จากงานวิจัยนี้ โดยกับสมมอนติคาร์โล และพลวัตเชิงโมเลกุลให้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าการคำนวณในงานวิจัยชิ้นนี้มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือเป็นอย่างมาก ด้านพฤติกรรมเชิงโครงสร้างพบ Gate opening effect เมื่อบรรจุก๊าซ N_2 , CO_2 และก๊าซผสม N_2/CO_2 ในโครงสร้างของ ZIF-8 ช่วงความเข้มข้น 20-30 โมเลกุล/ช่องเปิด ส่งผลให้สามารถบรรจุก๊าซได้ปริมาณมากขึ้น เนื่องจากปริมาณก๊าซที่เพิ่มขึ้นไปดันโครงสร้าง ZIF-8 ที่บริเวณ Organic linker ทำให้หน้าตาของโครงสร้างใหญ่ขึ้นจาก 3.405 เป็น 3.885 Å ซึ่งสอดคล้องกับผลไดนามิกส์ที่ได้โดยในช่วงความเข้มข้นของก๊าซต่ำจะแพร่ได้เร็ว แต่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นก๊าซจะแพร่ได้ช้าลง มีการฟอร์มตัวในรูปของคลัสเตอร์และกระจุกตัวอยู่ที่ตำแหน่งของ Organic linker จึงสามารถดันโครงสร้างหน้าตาของ ZIF-8 ให้ใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสรุปได้ว่า ZIF-8 เป็นเมมเบรนสามารถแยกก๊าซผสม N_2/CO_2 (อัตราส่วน 1:1) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีค่า Membrane selectivity ประมาณ 2

6. บรรณานุกรม (REFERENCES)

1. Assfour, B.; Leoni, S.; Seifert, G. (2010). Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 (31), p. 13381-13408.
2. Bux, H.; Chmelik, C.; Krishna, R.; Caro, J. (2011). Ethene/Ethane Separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular Correlation of Permeation, Adsorption, Diffusion. *Journal of Membrane Science*. 369 (1-2): p. 284-289.
3. Chokbunpiam, T., Chanajaree, R., Saengsawang, O., Reimann, S., Chmelik, C., Fritzsche, S., Caro, J., Remsungnen, T., Hannongbua, S. (2013). The Importance of Lattice Flexibility for the Migration of Ethane in ZIF-8: Molecular Dynamics Simulations. *Microporous and Mesoporous Material*. 174: p. 126-134.
4. Chokbunpiam, T., Chanajaree, R., Remsungnen, T., Saengsawang, O., Fritzsche, S., Chmelik, C., Caro, J., Hannongbua, S. (2014). N_2 in ZIF-8: Sorbate Induced Structural Changes and Self-diffusion. *Microporous and Mesoporous Material*. 187: p.1-6.
5. Chokbunpiam, T., Fritzsche, S., Chmelik, C., Caro, J., Janke, W., Hannongbua, S. (2016). Gate Opening Effect for Carbon Dioxide in ZIF-8 by Molecular Dynamics-Confirmed, But at High CO_2 Pressure. *Chemical Physics Letters*. 648: p.178-181.



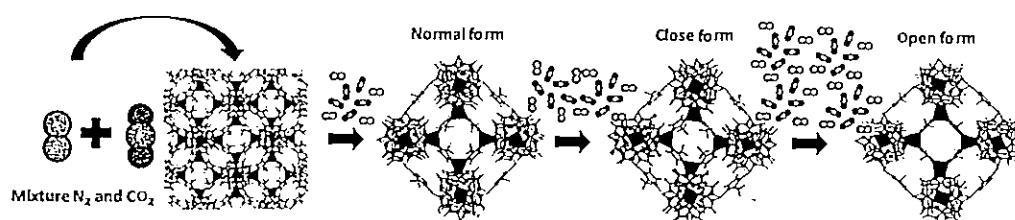
6. Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. (2011). Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Journal of the American Chemical Society*. 133 (23): p. 8900-8902.
7. Guo, H.-c.; Shi, F.; Ma, Z.-f.; Liu, X.-q. (2010). Molecular Simulation for Adsorption and Separation of CH₄/H₂ in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 (28): p. 12158-12165.
8. Moggach, S. A.; Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. (2009). The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa, *Angewandte Chemie International Edition*. 48 (38): p. 7087-7089.
9. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103 (27): p. 10186-10191.
10. Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. (2007). Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of the American Chemical Society*. 129 (117): p. 5314-5315.
11. Zhou, M.; Wang, Q.; Zhang, L.; Liu, Y.-C.; Kang, Y. (2009). Adsorption Sites of Hydrogen in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*. 113 (32): p. 11043-11049.

7. ภาคผนวก (APPENDIX)

ผลงานได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ 1 เรื่อง ดังนี้ T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, C. Chmelik, , J. Caro, W. Janke and S. Hannongbua “Gate opening, Diffusion and Adsorption of CO₂ and N₂ mixtures in ZIF-8”, *Journal of Physical Chemistry C*, 120, (2016), 23458-23468.

Gate Opening, Diffusion, and Adsorption of CO₂ and N₂ Mixtures in ZIF-8T. Chokbunpiam,^{*,†} S. Fritzsche,^{‡,§} C. Chmelik,^{||} J. Caro,[⊥] W. Janke,[§] and S. Hannongbua[‡][†]Department of Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Bangkok 10240, Thailand[‡]Computational Chemistry Unit Cell, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand[§]Institute of Theoretical Physics, and ^{||}Institute of Experimental Physics I, Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Postfach 100920, D-04009 Leipzig, Germany[⊥]Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstrasse 3-3A, D-30167 Hannover, Germany

Supporting Information



ABSTRACT: Diffusion and adsorption of CO₂/N₂ mixtures in the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 are investigated by molecular dynamics (MD) and Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) simulations. Structural changes called “gate opening” could be found for the adsorbed single-component gases and for the mixture. The gate opening appears for the mixture at a total number of guest molecules per cavity between that for the pure CO₂ and that for the pure N₂ but closer to that of N₂ which is lower. Due to the stronger dependence of CO₂ adsorption upon the temperature in comparison with N₂, the adsorption selectivity is predicted to be higher at lower temperatures, which is in accordance with experimental findings.

1. INTRODUCTION

Porous materials play an increasing role in research and industry. Particularly, during the past decade metal–organic frameworks (MOFs, see refs 1 and 2) came into the focus of interest because of their great diversity, the big pores, and the possibility of custom-made design. Some of them have the highest internal surface areas per gram of all porous materials known to date (see Li et al.²). They consist of metal ions or metal oxide clusters that are connected by organic linkers forming porous frameworks. Replacing the organic linkers, new structures can be created and also exchange of the metal ions or metal ion clusters can change the properties of MOFs thus giving the possibility of tailoring the MOFs to specific applications. For example, Kwon et al.³ and Krokidas et al.,⁴ respectively, could show that replacement of Zn²⁺ with Co²⁺ in ZIF-8 (resulting in ZIF-67 framework) enhanced significantly the propylene/propane separation.

But, for technical applications, also a high stability against thermal and chemical conditions of use and against pressure changes is required. With respect to the stability a subgroup of the MOFs, the zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), are very promising. Many of them have high thermal and chemical stability (see Park et al.⁵) that makes them interesting materials for potential industrial purposes.

Besides experiments, simulations are important tools for the exploration of such materials. Simulations are safe, comparatively cheap and well-suited to understand or forecast properties of guest molecules in MOFs. They are able to vary conditions to identify reasons for effects. Examples are simulations with rigid and flexible MOF lattice for comparison.

An interesting feature of many MOFs, that is also important for applications, is the lattice flexibility that is much larger than that of other porous materials, e.g., zeolites.^{6–11} As an example, in refs 6 and 7 it could be shown that this can result in opening of bottlenecks in the lattice of the MOF Zn(tbip) at high guest molecule concentrations resulting in interesting patterns of the dependence of the self-diffusion coefficient upon the guest molecule concentration. But, even under ambient conditions, the fluctuating size of the so-called windows, that connect adjacent cavities, can have drastic consequences. In Hertäg et al.⁹ it turned out that the diffusion selectivity for a CH₄/H₂ mixture in ZIF-8 was changed by several orders of magnitude due to this effect. The lattice of ZIF-8 is quite flexible so that molecules slightly larger than the average window (bottleneck)

Received: June 1, 2016

Revised: September 19, 2016

Published: October 7, 2016



diameter (3.4 Å from Rietveld refinement) can diffuse due to the window "breathing".^{9,10} This concept could be reproduced only in flexible lattice simulations with appropriate parameters like, e.g., those from the Amber force field¹² or by Haldoupis et al. in *ab initio* molecular dynamics (MD),¹⁰ while parameters from the also well-established Dreiding force field¹³ yield a too stiff lattice (see Hertäg et al.⁹). Hence, the choice of appropriate interaction parameters is very important, and not easy. Additionally, the correct simulation of the lattice vibrations requires the definition of about 10 000 elastic bonds, angles, and dihedral angles for an MD simulation box. The consequence is a big programming effort and requirement of computer time. Therefore, simulations in the rigid lattice may appear to be attractive, but this can lead to a diffusion behavior which is far from the experimental findings as shown, e.g., by Hertäg et al.⁹

Moreover, the lattice flexibility can lead to such surprising effects as found by the group of Kapteijn for ethane/ethylene adsorption in ZIF-7 (see refs 14 and 15). It consists in a change of the lattice shape of ZIF-7 that opens bottlenecks and enables larger molecules such as ethane to enter the ZIF-7 structure more easily. The effect was named "gate opening". By density functional theory (DFT) calculations it could be shown by van den Bergh et al.¹⁵ for this system and by Zheng et al.¹⁶ for ethane in ZIF-8 that this gate opening is, in some cases, based on quantum effects. Hence, it could not be reproduced in classical MD simulations, even not with flexible lattice, for ethane in ZIF-8 (see Chokbunpiam et al.¹⁷)

ZIF-8 is a well-known member of the ZIFs. In ZIF-8, Zn^{2+} ions are interconnected by methylimidazolium anions (mim^-) forming an SOD lattice of the composition $\text{Zn}^{2+}(\text{mim}^-)_2$. Many experimental and computational studies of ZIF-8 have been published already, e.g., refs 9, 11, 16–35.

Moggach et al. described in ref 26 a structure of ZIF-8 that has been observed at 1.47 GPa under loadings of up to 41 methanol molecules per unit cell. This high-pressure structure shows larger pore volume and larger diameter of the windows that connect adjacent cavities and corresponds to a gate-opening effect. The change is reversible. In order to understand this phenomenon Fairen-Jimenez et al. investigated in ref 27 the high-pressure structure, called ZIF-8HP, by experiment and grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation, and the results are compared with those from the ZIF-8 structure at ambient pressures which is named ZIF-8AP. The authors compared the measured adsorption isotherm of N_2 in ZIF-8 by use of separate GCMC simulations with rigid lattice for the two structures ZIF-8AP and ZIF-8HP and show that at low pressure the simulated isotherm for the ZIF-8AP structure and at high pressure the simulated isotherm for the ZIF-8HP structure agree well with the experiment. It is concluded, therefore, that in reality increasing concentration of N_2 causes a phase transition from ZIF-8AP to ZIF-8HP. The transition itself cannot be simulated with rigid lattice GCMC.

In Zhang et al.,²⁸ this gate-opening effect was first found in classical MD simulations for N_2 in ZIF-8 at low temperature. This gate opening could also be found by Chokbunpiam et al.¹⁹ at ambient temperature and at a loading that agreed with the experiment. The gate opening was caused by a reorientation of the linker molecules. Other theoretical studies about gate opening that is caused by linker rotation and which can be also called "swinging door motion" or "saloon door motion" include refs 4, 10, and 36. This saloon door motion could also be

examined experimentally by Kolokolov et al.³⁷ for benzene and by Casco et al.³⁸ upon N_2 .

Since carbon dioxide is a very important gas in many chemical processes and on the other hand a prominent greenhouse gas, the behavior of CO_2 in ZIF-8 is very interesting with respect to a possible use of ZIF-8 for storage or for separation of CO_2 . Particularly, adsorption at higher pressure is of interest for pressure-swing separations because exposure of the loaded ZIF to ambient pressure is sufficient to release the largest part of the guest molecules and to make the ZIF ready for repeated use. Fairen-Jimenez et al.²⁹ investigated the adsorption of some gases including CO_2 by experiment and rigid lattice GCMC simulations. For CO_2 at 273 K both structures ZIF-8AP and ZIF-8HP give similar adsorption isotherms for the whole range of pressure (see Figure 4 of this paper,²⁹ lowest curve on the right). These similar isotherms do not allow drawing conclusions about the existence of gate opening for CO_2 . Therefore, in Chokbunpiam et al.²⁰ this question has been examined by MD simulations with flexible lattice. It has been shown that a gate opening happens for CO_2 in flexible ZIF-8 at 300 K only for loadings of more than 22 CO_2 molecules per cavity which corresponds to a high pressure which would be above the gas–liquid transition pressure in a connected gas volume. In Venna and Carreon³⁰ the use of ZIF-8 in a membrane for the separation CO_2/CH_4 is investigated experimentally. In Zhang et al.³¹ it is described how the adsorption of CO_2 in ZIF-8 can be enhanced by a special treatment of the ZIF sample. Experimental adsorption isotherms of CO_2 in ZIF-8 are also shown in refs 21–25, 29, 31–34. All of these papers did also GCMC simulations, and each group found parameters that give agreement with the values of their measurements, respectively. A comparison of some of these quite different isotherms is given by Chokbunpiam et al.²⁰ In refs 18, 22, and 33 also the diffusion of CO_2 in ZIF-8 is investigated experimentally and by simulations. Experimental values from Chmelik³⁵ have also been compared with simulation results of Chokbunpiam et al.²⁰ In ref 11 Zhang et al. examine the adsorption and diffusion of CO_2 in ZIF-8 at high pressure (up to 100 bar) by simulations. The importance of the lattice flexibility for diffusion is demonstrated. Gate opening is not mentioned in ref 11. The diffusion of CO_2 in ZIF-8 is also examined by *ab initio* molecular dynamics (AIMD) calculations by Haldoupis et al.¹⁰

Nitrogen as the major constituent of air is of high interest for the investigation of mixtures with CO_2 . Several papers report the adsorption of nitrogen in ZIF-8. By Pérez-Pellitero et al.²³ the adsorption properties of CO_2 , CH_4 , and N_2 in ZIF-8 at 303 K have been examined. The adsorption of N_2 and of CO_2 in ZIF-8 and modified ZIF-8 are also investigated by Zhang et al.³¹ where the single-component adsorption isotherms are found from simulations, while that of the mixture were calculated from single-component data by ideal absorbed solution theory (IAST), but not from simulations as is done in the present paper. Experimental isotherms for the adsorption of CO_2 and N_2 (single component) for low pressures up to 1 bar are reported by McEwen et al.²¹ Like in ref 31 mixture data are predicted in ref 21 by IAST, but not from simulations. The simulations of the adsorption isotherms of Chokbunpiam et al.²⁰ show excellent agreement for CO_2 with those of McEwen et al.²¹

Battisti et al.³⁴ investigated the adsorption of several mixtures including CO_2/N_2 in different ZIFs including ZIF-8 by GCMC and MD at 298 K. For the GCMC simulations the lattice was

Table 1. Values of the Adsorption Constant K at 298 K from Gibbon Compared with Values Computed from Published Data of Other Papers^a

| | this work | McEwen et al. ^b | Simmons et al. ^c | Zhang et al. ^d | Pérez-Pellitero et al. ^e | Liu et al. ^f | Pusch et al. ^g |
|------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| N ₂ pure | 0.26 | 0.14 | 0.30 | 0.15 | 0.11 | | |
| N ₂ in mix | 0.25 | 0.14 | | 0.14 | | | |
| CO ₂ pure | 1.06 | 1.05 | | 0.61 | | 0.62 | 0.94 |
| CO ₂ in mix | 0.99 | 1.05 | | 0.61 | | | |

^aThe values for K are given in molecules per cage and per bar. ^bRef 21. ^cRef 24. ^dRef 31. ^eRef 23. ^fRef 32. ^gRef 33.

assumed to be rigid as in most adsorption simulation studies. The MD simulation was carried out with flexible lattice applying the Dreiding force field. The lattice structure has not been investigated, e.g., with respect to the gate-opening effect. Because the independent variable of state in GCMC is the chemical potential rather than the pressure, an additional relation between the chemical potential and the gas-phase pressure is needed. Battisti et al.³⁴ used the van der Waals equation of state for this purpose. The van der Waals equation is known to be less accurate than, e.g., the Peng–Robinson equation. This may lead to some inaccuracy in the adsorption results. For the membrane selectivity or permeation selectivity of CO₂/N₂ in the low-pressure limit a value of 5.72 is reported by Battisti et al.³⁴ Structural details like radial distribution functions or adsorption sites have not been investigated in ref 34.

In the present paper the adsorption and diffusion of CO₂/N₂ mixtures in ZIF-8 are examined by both MD with flexible lattice and Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) with rigid lattice. In MD, dynamical properties of the adsorbed molecules in mixtures and their influence on the flexible lattice are investigated, which was not done in refs 31 and 34. Particularly, the question whether the classical MD simulations will give a gate-opening effect also for this system is examined.

The influence of the temperature on the adsorptive CO₂/N₂ separation is investigated. This adsorptive CO₂/N₂ separation is of special interest in the so-called “post combustion” strategy to extract CO₂ from power plant exhaust gases after steam has been removed by condensation.

The self-diffusion coefficients of CO₂ and N₂ are evaluated so that the diffusion selectivity can be calculated. From the adsorption and diffusion selectivities the membrane selectivity can be obtained.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

2.1. Interaction Parameters. For the lattice atoms of the MOF and for CO₂, the interaction parameters are the same as in Chokbunpian et al.²⁰ They showed good agreement of the simulated self-diffusion coefficient of CO₂ in ZIF-8 with experiments, and also the adsorption isotherms were found to be within the range of various experimental isotherms. Best agreement was found with the isotherm of McEwen et al.²¹ For N₂ in ZIF-8, the same parameters as in Chokbunpian et al.¹⁹ are used. In ref 19 the structural phase transition in ZIF-8 has been investigated, but not the adsorption of guest molecules.

To check the interaction parameters, tests at low pressure are carried out. In order to include also the results of McEwen et al.²¹ (where the adsorption has been investigated only at low pressure) in our comparison, we used the linear low-pressure part of the adsorption isotherm to check the consistency of our parameters by experimental adsorption results.

As the uptake u of N₂ and CO₂ in ZIF-8 at 298 K follows at low pressures p a linear law (analogous to Henry's law)

$$u = Kp \quad (1)$$

it might be interesting to compare for pressures up to 5 bar the adsorption constant K from different papers with K values obtained in the present paper by simulation. Note that the concept of the Henry law comes from dissolution of gases in liquids, and in such applications, the Henry constant is usually defined in a way that is slightly different from our K .

The validation of the used parameters by comparing values of K of this paper with those obtained from published adsorption isotherms is presented in Table 1 and discussed in the Results and Discussion, section 3.6.

2.2. Molecular Dynamics Simulations. The zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) structure, has been derived from X-ray diffraction (XRD) data by Park et al.⁵ The Mercury program has been used to construct a lattice containing eight unit cells as shown in Figure 1.

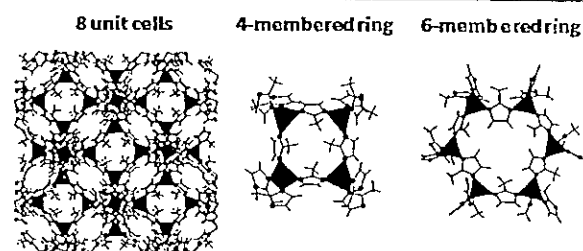


Figure 1. ZIF-8 structure consisting of zinc (Zn²⁺, tetrahedra) which is connected by imidazolate linkers that consist of nitrogen (N, circle), carbon (C, line), and hydrogen (H, line).

These eight unit cells of the ZIF-8 form the cubic simulation box (edge length 33.982 Å) for the MD simulations by the DL_POLY software. We used flexible models for ZIF-8 like in earlier papers of Chokbunpian et al.^{17,20} The parameter data for N₂ and CO₂ were taken from Potoff et al.³⁹ and Liu et al.³² First, simulation in the isochoric–isothermal ensemble (NVT) is carried out to equilibrate the system for 5 ns. Then, the evaluation part of the run of 25 ns is done in the microcanonical ensemble (NVE) with an average temperature of 298 K which is close enough to 300 K. The integration time step is 2 fs, the VDW interaction cutoff was 14 Å, and Ewald summation was done. The stability of the lattice for our parameters without fixed box size was tested by NPT simulations of the empty lattice at 1 bar as already reported by Chokbunpian et al.¹⁷

The window size fluctuations and the diffusion coefficients of N₂ and CO₂ as mixture in ZIF-8 are investigated. Finally, we compare our simulation results with the experimental data and computer modeling.

2.3. GEMC. Gibbs ensemble Monte Carlo simulations (GEMC, see Panagiotopoulos⁴⁰) of the adsorption isotherm

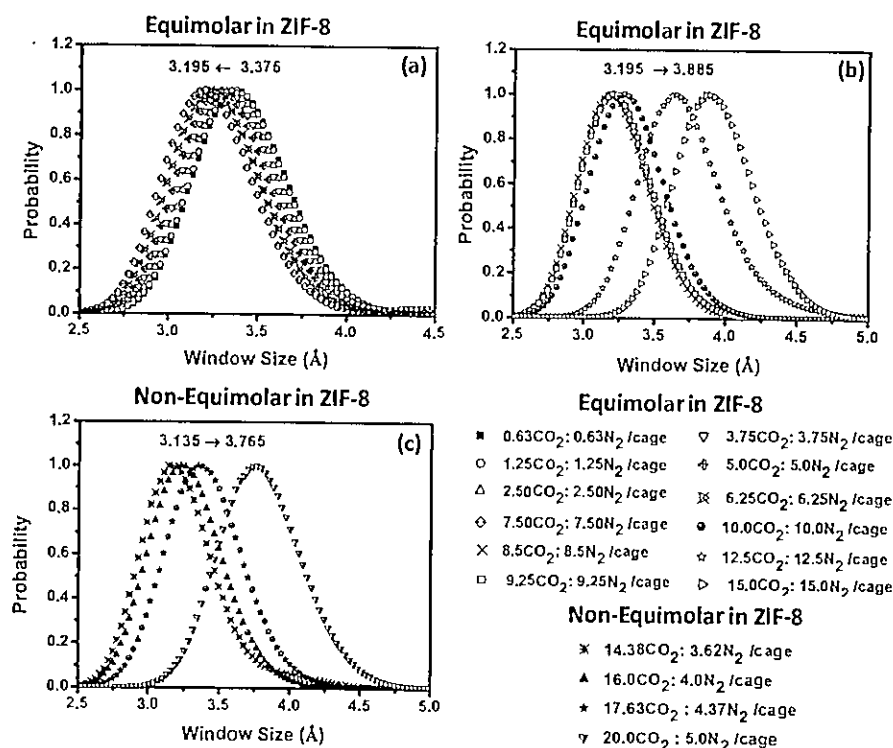


Figure 2. Distribution of the window size (six-membered rings) of ZIF-8 for mixtures with different loadings at 300 K. Slight decrease of the window size with increasing loading (a). Large increase of the window size with increasing loading (b and c).

are done using the homemade Gibbon software that has been used successfully by Chokbunpian et al.²⁰ for pure CO₂ already. In GEMC, the equilibrium between the gas and adsorbed phases is established by particle exchange between two simulation boxes, box A containing a free bulk gas and box B containing the porous crystal with the adsorbed phases.

GEMC directly yields the equilibrium between the adsorbed phase of the mixture and the gas phase, in which the pressure can be calculated from the density by an equation of state. In GCMC, only the adsorbed phase is included in the simulation and the calculation of the pressure must be done by the virial theorem that is not very accurate for nonspherical, charged particles at high pressure, or alternatively, an additional relation between chemical potential and pressure would be needed.

The adsorption isotherm is normally given in form of uptake as a function of the pressure. GEMC simulations yield the uptake as a function of the density in the connected gas phase. Agreement with the common form of description requires the calculation of the pressure in the gas phase. For low pressures up to about 1 bar, the ideal gas law can be used. To calculate the pressure at higher gas-phase densities, we have used the Peng–Robinson equation of state⁴² for both pure substances and also for the mixture. The fact that the density in the gas phase is obtained without any detour that would use, e.g., the chemical potential, which cannot be measured directly, is the main advantage of the GEMC method over GCMC.

A phase transition of gas/liquid happens for pure CO₂ at 298 K at about 64 bar in the free bulk gas. Our Gibbon software is not able to simulate states that include gas/liquid coexistence in the gas-phase box because of the periodical boundary conditions. To be sure to avoid any artifacts like existence of

droplets, etc., we did GEMC for pure CO₂ and for the mixture that contains CO₂ only in the pressure range up to 50 bar.

The GEMC simulations are carried out with rigid lattice and rigid molecules because in several papers it has been found already that the adsorption isotherm is much less sensitive against the approximation of a rigid lattice than diffusion^{11,41} as long as no structural transitions (e.g., gate opening) happen. Hence, before GEMC with rigid lattice can be done, a structural phase transition for the system and the pressure range that is examined must be excluded. This can be done, e.g., by MD simulations with flexible lattice. In the present paper, GEMC is done only at pressures far below the pressure where gate opening is observed.

One advantage of rigid lattice Monte Carlo (GEMC or GCMC) in comparison to MD with flexible lattice is that the position changes of the molecules per simulation step in the GEMC are about 2 orders of magnitude larger than in MD with flexible lattice, which leads to much better statistics. Moreover, in flexible lattice MD, all the forces connected with elastic bonds, elastic angles, and elastic torsion in the lattice must be calculated in each step. They are very computer time expensive because they include three-body forces and four-body forces. Thus, Monte Carlo with flexible lattice would not be effective and, hence, cannot be found in the literature for adsorption simulations. On the other hand, MD is necessary to investigate time-dependent phenomena, e.g., diffusion, lattice vibration, etc.

We used the same interaction parameters for both the GEMC simulations and the MD simulations in this paper.

In each run the random starting situation is relaxed to equilibrium by an equilibration period of typically 10 million to

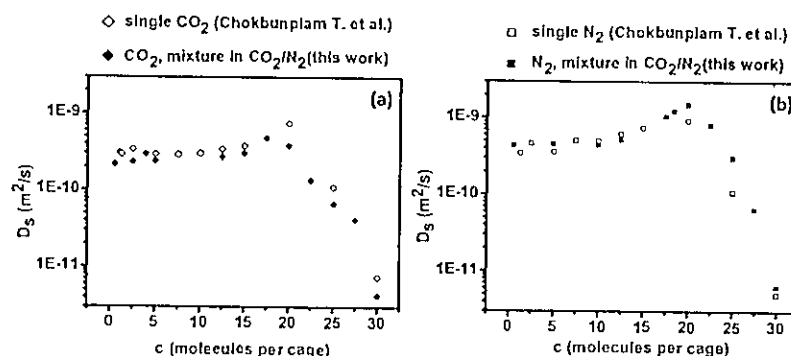


Figure 3. Molecular self-diffusion of CO_2 and N_2 at 300 K for the single-component loadings of 0.5–30 molecules/cage and the mixed gas loadings of 0.5 CO_2 /0.5 N_2 to 15 CO_2 /15 N_2 molecules/cage in ZIF-8 framework by MD simulations.

20 million simulation cycles. Higher densities needed a longer equilibration period. After equilibrium was established, the evaluation takes place during another 10–20 million simulation steps.

For the adsorption isotherms of the mixture at 298 and 273 K we did two kinds of equimolar simulations. In case A we kept the ratio of the numbers of guest molecules of the two molecular species CO_2 and N_2 as 1:1 constant in box A (gas box), but changed the gas box size, thus realizing different densities of guest molecules in the gas phase, which means different pressures. Because a change of the box size will normally affect this ratio, the particle numbers were then modified by trials in such a way that the ratio of the two guest molecule numbers was with a remaining difference of about 1% again 1:1 in box A for each case in the equilibrium state. From these equilibrated systems we then calculated the adsorption isotherms and the adsorption selectivity and the fugacities. In case B we modified for each gas volume the ratio of the two guest molecule numbers in box A by trials. After each trial the system had to relax in an equilibrating simulation run. Then the resulting ratio of the particle numbers in box B showed if additional trials and relaxations were necessary to obtain equimolar mixture in box B.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Influence of the CO_2/N_2 Mixtures in ZIF-8 on the Window Size Found in MD Simulations. Figure 2 shows the change of the window size with the loading for mixtures of CO_2 and N_2 . At low loadings (Figure 2a) the window sizes become slightly smaller from 3.375 to 3.195 Å. However, from 10 CO_2 /10 N_2 to 15 CO_2 /15 N_2 for equimolar adsorbed mixtures in ZIF-8 (Figure 2b) a gate opening up to more than 3.7 Å can be observed. For the adsorbed mixture of the composition $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4:1$ in ZIF-8 (Figure 2c) the gate opening starts at 16 CO_2 /4 N_2 .

Therefore, the window sizes from single-component gases CO_2 , N_2 , and CO_2/N_2 mixture adsorption can be ordered^{17,20} $\text{CO}_2 > \text{CO}_2/\text{N}_2 > \text{N}_2$ ($4.125 > 3.885 > 3.585$). These results confirm that CO_2 has a much larger effect on the window size of the ZIF-8 framework than N_2 .

Adsorbed N_2 and CO_2 as single-component gases at 298 K were shown by Chokbunplam et al.^{19,20} to lead to the gate opening at loadings of 18.44 and 22.5 molecules/cage, respectively. For the equimolar adsorbed mixture CO_2/N_2 in ZIF-8 gate opening was found at 10 CO_2 /10 N_2 , i.e., for 20 guest molecules/cage. Thus, gate opening is found for a mixed

loading which is closer to the transition loading of pure N_2 than to that of pure CO_2 . This can probably be explained in terms of the fugacities: a 4 times higher fugacity of N_2 than that of CO_2 is necessary to have an equimolar adsorbed mixture CO_2/N_2 as shown by GEMC at pressures up to 50 bar (see Figure 10). Assuming that also at higher pressures (not accessible for GEMC) the fugacity of N_2 is higher than that of CO_2 , the dominance of N_2 is plausible. Interestingly, also for the 4:1 ratio CO_2/N_2 the gate opening starts at a total loading of about 20 guest molecules/cage. The fugacity of N_2 for the 1:1 ratio of CO_2/N_2 in the gas phase at pressures up to 50 bar is also higher than that of CO_2 , and the difference increases more than linearly with the loading. But for total loadings of 20 molecules/cage the bulk free mixture outside of the ZIF cannot be examined by our GEMC as mentioned.

3.2. Diffusion Coefficients of the CO_2/N_2 Mixture in ZIF-8. The self-diffusion coefficients are shown in Figure 3. All self-diffusion coefficients D_s of CO_2 and N_2 as single-component gas as well as in the mixture CO_2/N_2 were found to be around 10^{-9} to 10^{-12} m^2/s and follow a similar trend. For the single-component gases, D_s did not change significantly at low loadings, but for loadings above 20.0 molecules/cage, respectively, in refs 19 and 20 the D_s values of N_2 and CO_2 drop dramatically down to 10^{-12} m^2/s . The same can be observed for the mixture. These results are interesting in connection with the transition structure and the change of the window size as a function of loading as shown in the above section. Obviously, with increasing loading of gas molecules in ZIF-8, the mutual blocking by molecular collisions has a stronger influence than the gate opening. Interestingly, the radial density functions (RDFs) do not indicate significant changes in the structure of the adsorbed mixture in comparison to single-component CO_2 adsorption. Such changes could be important for diffusion. From the RDFs reported here (for pure CO_2 see Figure S3 of the Supporting Information) and those of Chokbunplam et al.¹⁹ it follows that the maximum height of the first peak for C–C (means carbon atoms of two CO_2 molecules) is 3.2 in the pure gas simulation and 3.5 in the mixture. For C–O (means carbon atom of one and O atom of another CO_2 molecule) it is 2.0 in the pure gas simulation and 2.0 in the mixture. For O–O (means oxygen atoms of two CO_2 molecules) it is also 2.0 in the pure gas simulation and 2.0 in the mixture, and for N–N (means nitrogen atoms of two N_2 molecules) it is 2.0 in the pure gas simulation and 2.3 in the mixture. Significant differences that would indicate structural changes do not appear.

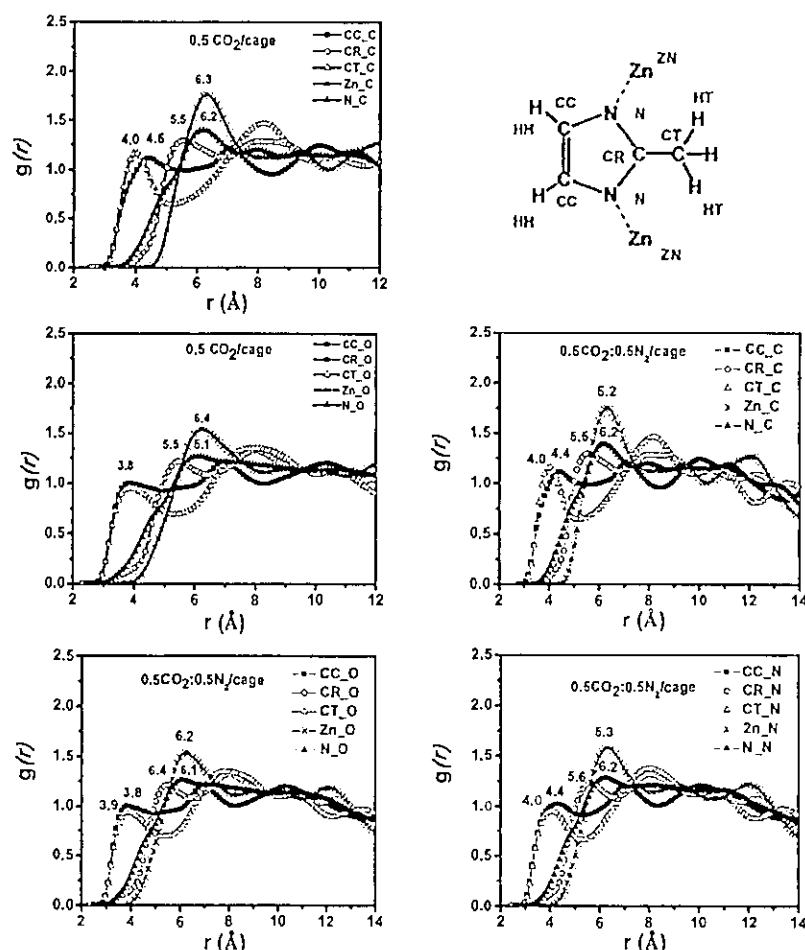


Figure 4. RDFs between atoms of guest molecules with lattice atoms in single-gas CO_2 and CO_2 and N_2 in the mixture $0.5 \text{ CO}_2/0.5 \text{ N}_2$ in ZIF-8 at low loading.

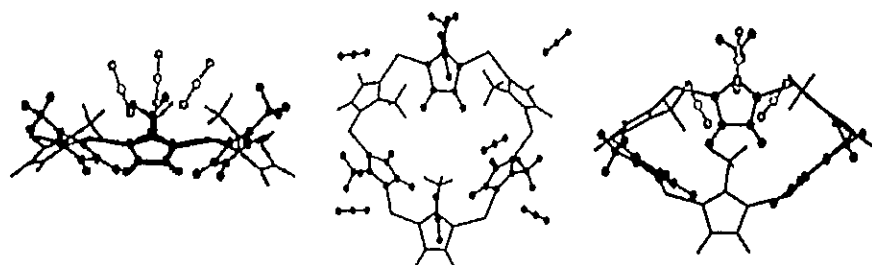


Figure 5. Favorite orientation of CO_2 at adsorption sites inside the ZIF-8 framework.

For the diffusion selectivity it can be seen that N_2 can diffuse a little bit faster than CO_2 at all loadings and temperatures. That means that N_2 can move within the ZIF-8 framework somewhat faster than CO_2 in the mixture of CO_2/N_2 . For numerical values see Table S1 in the Supporting Information. The adsorption selectivity is discussed below.

3.3. Adsorption Sites of the CO_2/N_2 Mixture in ZIF-8. In Figure 4 RDFs between atoms of CO_2 with lattice atoms in single-gas CO_2 and between atoms of CO_2 and N_2 in the mixture $0.5 \text{ CO}_2/0.5 \text{ N}_2$ in ZIF-8 at low loading are given. It

follows from Figure 4 that the favorite adsorption sites of single-gas CO_2 and mixed gas CO_2/N_2 are positions close to atoms of the organic linkers such as CC and CT (for the meaning of these abbreviations see the lattice fragment picture in Figure 4). Moreover, the carbon atom C of the CO_2 molecules as single gas as well as in the CO_2/N_2 mixture has a stronger interaction with the ZIF-8 framework than the O atoms of CO_2 and the N atoms of N_2 . The RDFs of CC–C and CT–C show sharper peaks than CC–O, CT–O, CC–N, and CT–N.

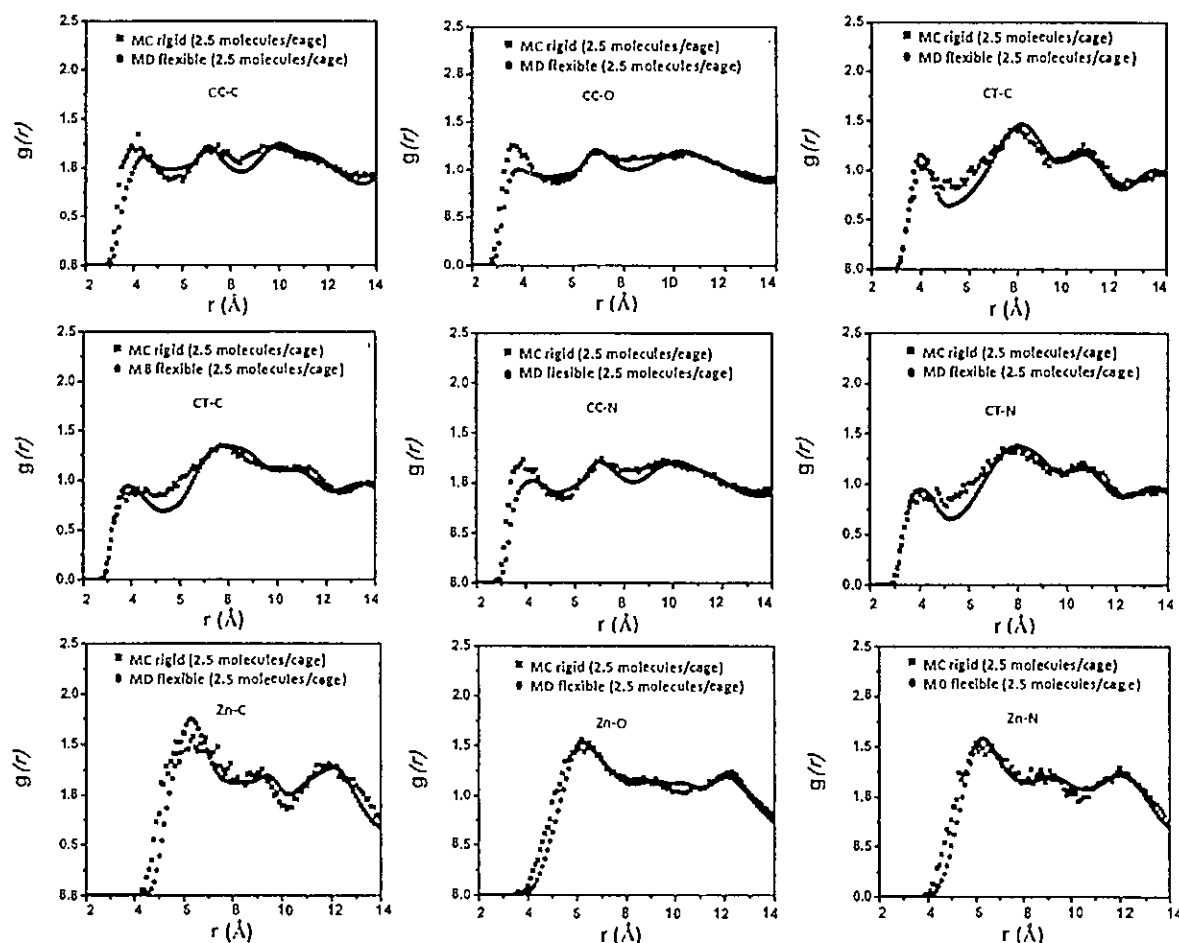


Figure 6. Comparison of the RDF graphs of ZIF-8 (CC, CT, and Zn) and guest molecules (C, O of CO_2 and N of N_2) from flexible MD and rigid MC.

Additional RDF graphs among all atom types of guest molecules and some RDFs with the ZIF-8 lattice are shown in Figures S1–S4 of the Supporting Information. All RDF results support our interpretation.

The main orientations of guest molecules were parallel with CC and CT of the framework as shown in Figure 5.

The RDFs for CO_2/N_2 mixtures at different loading are shown in the Supporting Information. The results give clear evidence for preferential sites and the gate-opening effect because $g(r)$ of guest molecules still remains nearest at CC and CT positions. With increasing loading of guest molecules, sharp peaks are seen around CC, CT, and Zn. Thus, the strong interaction between CO_2 and N_2 with the organic linker at high loading as shown in the RDF can be important for the rotation of the linker.

3.4. Comparison of the RDF from Flexible MD and Rigid MC. For an additional check of the equivalence of flexible MD and rigid MC, the RDFs between the C atom of CO_2 and the lattice CC and the O atom of CO_2 and the lattice CC resulting from the two different simulation methods are compared for the CO_2/N_2 mixture at a loading of 2.5 molecules/cage. The RDF graphs between ZIF-8 (CC, CT, and Zn) and guest molecules (C, O of CO_2 and N of N_2) are

shown in Figure 6. These graphs confirm that the structure of the adsorbed phase is found to be similar in flexible MD and rigid MC.

3.5. Adsorption Isotherm of Pure N_2 from GEMC.

Figure 7 shows a comparison of the adsorption isotherm for N_2 which is the result of our GEMC simulations employing the

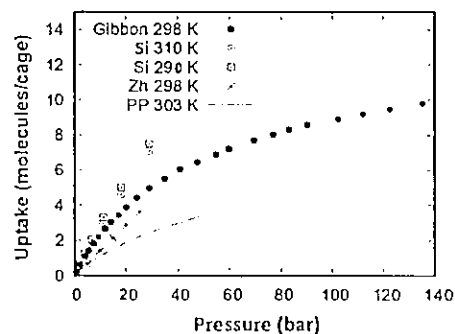


Figure 7. Adsorption isotherms for pure N_2 on ZIF-8. Si means Simmons et al. (ref 24), Zh means Zhang et al. (ref 31), and PP means Pérez-Pellitero et al. (ref 23).

interaction parameters that were also used in the MD simulations of the present paper (full dots), with former combined experimental and simulation results. Two isotherms of Simmons et al.²⁴ obtained at 290 and 310 K show both larger values, whereas the values of Zhang et al.³¹ and Pérez-Pellitero et al.²³ are smaller than the values of the present simulations.

3.6. Adsorption Behavior of the Equimolar Mixture CO₂/N₂ from GEMC. From the low-pressure region of adsorption isotherms published in different papers values of the adsorption constant K as defined in eq 1 for N₂ and CO₂ in ZIF-8 are extracted. They are compared in Table 1 with corresponding values from our simulations, using the Gibbon software.

The low-pressure results of Simmons²⁴ for N₂ at 290 K and at 310 K practically agree with each other and have therefore been used here for the comparison with our 298 K results. Note that, in the case of the mixture, the adsorption constant K has been defined via the partial pressure, not via the total pressure. For the equimolar mixture, the partial pressures at low density are simply half of the total pressure. In the limit of vanishing pressure, the mixture can be regarded as ideal gas and ideal mixture.

From Table 1 it can be seen that large differences between the experimental adsorption results from different papers exist (as stated already by Chokbunpiam et al. for CO₂ in ref 20) and that the Gibbon results using our parameter set, as described above, are near the mean of the scattering experimental values. The values from Zhang et al.³¹ that are shown in Table 1 are averaged over the interval 1–5 bar. The reason is that for very low pressures (<1 bar) the isotherm for pure N₂ given in paper 31 shows a strongly nonlinear behavior (see Figure 1 in ref 31). On the contrary, in the range of 1–5 bar (see Figure 6a in ref 31) the uptake seems to be proportional to the pressure like in all other mentioned papers and like in our simulation results for the interval 0 bar < p < 5 bar. Note that the mixture results of refs 21 and 31 that we used to calculate K in Table 1 have not been measured or simulated, but they are calculated from pure species data by IAST.

Adsorption isotherms at different temperatures for pure CO₂ have been given by Chokbunpiam et al.²⁰ They have been calculated using the same parameters for CO₂ and the lattice atoms that are employed in the present paper.

Figure 8 shows the adsorption isotherms for mixtures CO₂/N₂ at 298 K and at 273 K. Case A means equimolar in the gas phase corresponding to a ratio 4:1 at 298 K and 5:1 at 273 K in

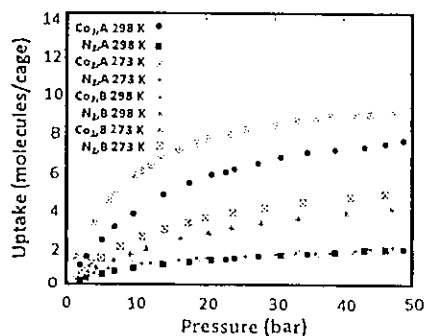


Figure 8. Adsorption isotherms for equimolar mixtures CO₂/N₂. A means equimolar in the gas phase and B means equimolar in the adsorbed phase.

the adsorbed phase. Case B corresponds to equimolar mixture in the adsorbed phase corresponding to a ratio 1:4 at 298 K and 1:5 at 273 K in the gas phase. In case B, the almost equimolar mixture in the adsorbed phase is constructed by trial variations of the CO₂/N₂ ratio in the gas phase. The results can be seen in Figure 8. Interestingly, in case A the adsorption of N₂ in this mixture is not much influenced by the temperature change, while the adsorption of CO₂ is enhanced by about 25% by decreasing the temperature from 298 to 273 K. The resulting CO₂/N₂ adsorption selectivities S_2 can be seen in Figure 9. It

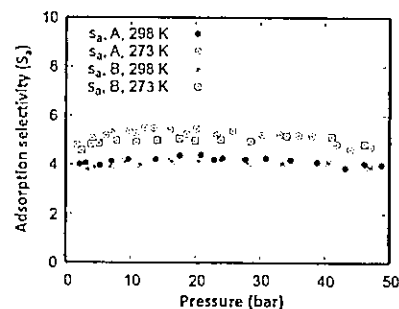


Figure 9. Adsorption selectivity CO₂/N₂ as a function of the gas-phase pressure for equimolar mixtures CO₂/N₂. A means equimolar in the gas phase and B means equimolar in the adsorbed phase.

turns out that the selectivity at 273 K is about 5 and at 298 K it is about 4, while the influence of the loading and also of the ratio of the species in the gas phase does not much influence the selectivity.

In Figure 9 of McEwen et al.,²¹ the adsorption selectivity CO₂/N₂ at 298 K and 1 bar as calculated by IAST from pure species adsorption isotherms is given. The adsorption selectivity is low and does not depend upon the CO₂/N₂ ratio. However, the exact value of the adsorption selectivity is difficult to derive from Figure 9 of ref 21 because of its relatively small value for ZIF-8. The estimated adsorption selectivity in McEwen et al.²¹ is of the order of our value, but it seems to be somewhat larger. This is clearly due to the stronger adsorption of N₂ in our model (see Table 1).

In McEwen et al.,²¹ the adsorption selectivity CO₂/N₂ at 298 K is calculated from pure component adsorption data by IAST as a function of the pressure. A slight decrease of the selectivity with increasing pressure has been found. The average value of the selectivity agrees well with our value. Neither in Zhang et al.³¹ nor in McEwen et al.²¹ have mixture simulations been carried out.

The CO₂/N₂ adsorption selectivity depends much more on the temperature than on the pressure. For both temperatures it seems to be slightly higher for densities around 4×10^{-4} molecules per Å³ than for the other densities, but this difference is still too close to the magnitude of the fluctuations to be sure.

We also calculated a predicted membrane selectivity as proposed in refs 9 and 43–45

$$\alpha_{ij}^{\text{membrane}} = (\alpha_{ij}^{\text{diffusion}})(\alpha_{ij}^{\text{adsorption}})$$

with the diffusion selectivity $\alpha_{ij}^{\text{diffusion}}$ as the ratio of the self-diffusivities of the species i and j and the adsorption selectivity $\alpha_{ij}^{\text{adsorption}}$ as the ratio of the adsorbed amounts of i and j .

We investigated at 298 K the mixture equimolar in ZIF-8 at concentrations of 1.25 and 2.5 guest molecules per cage. These

are the two low-pressure cases in Table S1 of the Supporting Information for which we can do GEMC simulations. For 1.25 molecules per cage (at the pressure of 3.2 bar) we find an adsorption selectivity

$$\alpha_{ij}^{\text{adsorption}} = 3.84$$

with i meaning CO_2 and j meaning N_2 . With the diffusion selectivity (see Table S1 in the Supporting Information)

$$\alpha_{ij}^{\text{diffusion}} = 0.865$$

we find the membrane selectivity $\alpha_{ij}^{\text{membrane}} = (\alpha_{ij}^{\text{diffusion}}) \cdot (\alpha_{ij}^{\text{adsorption}}) = 0.865 \times 3.84 = 3.32$. This value is lower than the value 5.72 found by Pusch et al.³³ in the low-pressure limit but closer to the results of Diestel et al.⁴⁶ who found in mixed gas permeation on a supported ZIF-8 membrane a separation factor $\text{CO}_2/\text{N}_2 \approx 2$ from mixed gas permeation studies.

For 2.5 molecules per cage that corresponds to a pressure of 6.88 bar we find an adsorption selectivity of

$$\alpha_{ij}^{\text{adsorption}} = 3.93$$

With an diffusion selectivity (from Table S1) of

$$\alpha_{ij}^{\text{diffusion}} = 0.742$$

we find the membrane selectivity to be $\alpha_{ij}^{\text{membrane}} = 2.92$. This is in acceptable agreement with results of Diestel et al.⁴⁶ who found the membrane selectivity ≈ 2 as mentioned above.

Figure 10 shows the fugacities of CO_2 and N_2 at 298 K and at 273 K as a function of the gas-phase pressure for both cases A

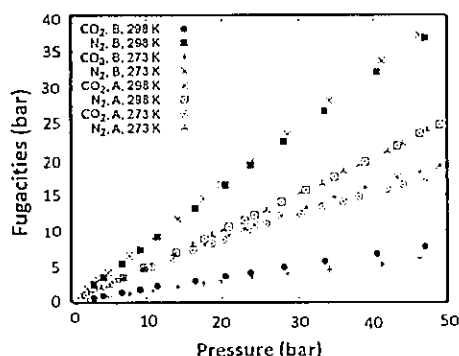


Figure 10. Fugacities of CO_2 and N_2 at 298 K and at 273 K as a function of the gas-phase pressure for equimolar mixtures CO_2/N_2 . A means equimolar in the gas phase and B means equimolar in the adsorbed phase.

and B of the equimolar mixtures CO_2/N_2 . These fugacities are calculated by use of the Peng–Robinson equation⁴² for a mixture from the gas-phase densities and the temperature, respectively. For each species the fugacity in the gas phase and in the adsorbed phase is equal in equilibrium. Hence, the GEMC simulation again provides the possibility to calculate thermodynamic quantities for the adsorbed species easily from the gas phase. The fugacity, that at low pressure agrees with the partial pressure for each species, can help to discuss the thermodynamic impact of each species on the lattice. In case B, in which the mixture is equimolar in the adsorbed phase, the fugacity of N_2 is much larger than that of CO_2 . That means much higher fugacity is necessary to press the same amount of

nitrogen into the pores. This high fugacity that is similar to a kind of partial pressure can explain that the gate opening in case B is dominated by N_2 if we assume that also at the high loadings where gate opening happens (and that cannot be realized in our GEMC) the fugacity of N_2 is still larger than that of CO_2 . Also in case A, although the mixture in the gas phase is equimolar, the fugacities agree only up to about 10 bar, while for higher pressure the fugacity of CO_2 increases more slowly. The difference increases stronger than linearly.

4. CONCLUSIONS

Molecular adsorption and diffusion of the gas mixture N_2/CO_2 in the metal–organic framework ZIF-8 are investigated by using MD and GEMC simulations. The validation of the interaction parameters by comparison with experimental adsorption results shows satisfactory agreement.

While the adsorption of N_2 was found to be in a temperature window from 298 to 273 K almost independent of the temperature, the adsorption of CO_2 shows the clear van't Hoff dependence and decreases with increasing temperature, which results in an increasing CO_2/N_2 adsorption selectivity with decreasing temperature.

Gate-opening effects as investigated before for single-component gas adsorption could also be observed for the CO_2/N_2 mixture in ZIF-8. In the mixture CO_2/N_2 , gate opening of ZIF-8 happens at a total amount adsorbed of 20 molecules/cage, while for single-component CO_2 it happened at 22.5 molecules per cage and for pure N_2 at 18.4 molecules per cage. The stronger influence of N_2 on the start of gate opening can be understood in terms of the fugacity of N_2 that has been found in GEMC for all pressures up to 50 bar for the equimolar mixture in ZIF-8 to be 4 times larger than that of CO_2 . Note, however, that the gate opening was found at larger pressure that cannot be investigated by GEMC as mentioned. Evaluation of the self-diffusion coefficient and diffusion selectivity from MD and adsorption selectivity from GEMC made it possible to calculate membrane selectivities that agree satisfactorily with experiments.

The strong decrease of the self-diffusion coefficient at high loadings, due to the mutual hindrance of the guest molecules at high occupancy, happened in the mixture at about the same total loadings of guest molecules in comparison to single-gas loadings. Obviously the influence of the mutual hindrance could not be compensated by the gate opening.

Investigations of the structure by RDFs of the adsorbed guest molecules do not show remarkable differences to the structure of adsorbed pure CO_2 . Favorite adsorption sites of all guest molecules in single-gas CO_2 and mixed gas CO_2/N_2 are positions close to atoms of the organic linkers.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05506.

Details of the radial distribution functions, self diffusion coefficients, and diffusion selectivities (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tatiya@ru.ac.th. Phone: +6623108400.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

T.C. would like to thank the Thailand Research Fund and Office of the Higher Education Commission (MRG 5980073) and Faculty of Science, Ramkhamhaeng University. The computer center of the Leipzig University are acknowledged for computer resources and other facilities.

REFERENCES

- (1) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, B. S.; Jonnalagadda, B. S. A Review on Contemporary Metal–Organic Framework Materials. *Inorg. Chim. Acta* 2016, 446, 61–74.
- (2) Li, R. J.; Sculley, J.; Zhou, C. H. Metal Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* 2012, 112, 869–932.
- (3) Kwon, H. T.; Jeong, H.; Lee, A. S.; An, H. S.; Lee, J. S. Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented Propylene/Propane Separation Performances. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 12304–12311.
- (4) Krokidas, P.; Castier, M.; Moncho, S.; Sredojevic, D. N.; Brothers, E. N.; Kwon, H. T.; Jeong, H.; Lee, J. S.; Economou, I. G. ZIF-67 Framework: A Promising New Candidate for Propylene/Propane Separation. Experimental Data and Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 8116–8124.
- (5) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2006, 103, 10186–10191.
- (6) Seehamart, K.; Nanok, T.; Kärger, J.; Chmelik, C.; Krishna, R.; Fritzsche, S. Investigating the Reasons for the Significant Influence of Lattice Flexibility on Self-Diffusivity of Ethane in Zn(Tbip). *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 130, 92–96.
- (7) Seehamart, K.; Nanok, T.; Krishna, R.; Baten, J. M. v.; Remsungnen, T.; Fritzsche, S. A Molecular Dynamics Investigation of the Influence of Framework Flexibility on Self-Diffusivity of Ethane in Zn(Tbip) Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 125, 97–100.
- (8) Sarkisov, L.; Martin, R. L.; Haranczyk, M.; Smit, B. On the Flexibility of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 2228–2231.
- (9) Hertäg, L.; Bux, H.; Caro, J.; Chmelik, C.; Remsungnen, T.; Knauth, M.; Fritzsche, S. Diffusion of CH₄ and H₂ in ZIF-8. *J. Membr. Sci.* 2011, 377, 36–41.
- (10) Haldoupis, E.; Watanabe, T.; Nair, S.; Sholl, D. S. Quantifying Large Effects of Framework Flexibility on Diffusion in MOFs: CH₄ and CO₂ in ZIF-8. *ChemPhysChem* 2012, 13, 3449–3452.
- (11) Zhang, L.; Wu, G.; Jiang, J. Adsorption and Diffusion of CO₂ and CH₄ in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effect of Structural Flexibility. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 8788–8794.
- (12) Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6638–6646.
- (13) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. Dreiding: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8897–8909.
- (14) Güciyener, C.; van den Bergh, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal–Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 17704–17706.
- (15) van den Bergh, J.; Güciyener, C.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Understanding the Anomalous Alkane Selectivity of ZIF-7 in the Separation of Light Alkane/Alkene Mixtures. *Chem. - Eur. J.* 2011, 17, 8832–8840.
- (16) Zheng, B.; Pan, Y.; Lai, Z.; Huang, K.-W. Molecular Dynamics Simulations on Gate Opening in ZIF-8: Identification of Factors for Ethane and Propane Separation. *Langmuir* 2013, 29, 8865–8872.
- (17) Chokbunpiam, T.; Chanajaree, R.; Saengsawang, O.; Reimann, S.; Chmelik, C.; Fritzsche, S.; Caro, J.; Remsungnen, T.; Hannongbua, S. The Importance of Lattice Flexibility for the Migration of Ethane in ZIF-8: Molecular Dynamics Simulations. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 174, 126–134.
- (18) Bux, H.; Chmelik, C.; van Baten, J. M.; Krishna, R.; Caro, J. Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling. *Adv. Mater.* 2010, 22, 4741–4743.
- (19) Chokbunpiam, T.; Chanajaree, R.; Remsungnen, T.; Saengsawang, O.; Fritzsche, S.; Chmelik, C.; Caro, J.; Janke, W.; Hannongbua, S. N₂ in ZIF-8: Sorbate Induced Structural Changes and Self-Diffusion. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 187, 1–6.
- (20) Chokbunpiam, T.; Fritzsche, S.; Chmelik, C.; Caro, J.; Janke, W.; Hannongbua, S. Gate Opening Effect for Carbon Dioxide in ZIF-8 by Molecular Dynamics – Confirmed, but at High CO₂ Pressure. *Chem. Phys. Lett.* 2016, 648, 178–181.
- (21) McEwen, J.; Hayman, J.-D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chem. Phys.* 2013, 412, 72–76.
- (22) Pantatosaki, E.; Megariotis, G.; Pusch, A.-K.; Chmelik, C.; Stallmach, F.; Papadopoulos, G. K. On the Impact of Sorbent Mobility on the Sorbed Phase Equilibria and Dynamics: A Study of Methane and Carbon Dioxide within the Zeolite Imidazolate Framework-8. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 201–207.
- (23) Pérez-Pellitero, J.; Amrouche, H.; Siperstein, F. R.; Pirngruber, G.; Nieto-Draghi, C.; Chaplais, G.; Simon-Masseron, A.; Bazer-Bachi, D.; Peralta, D.; Bats, N. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations. *Chem. - Eur. J.* 2010, 16, 1560–1571.
- (24) Simmons, J. M.; Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. Carbon Capture in Metal-Organic Frameworks-a Comparative Study. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 2177–2185.
- (25) Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; Park, T.-H.; Koh, K.; Liu, J.; LeVan, M. D.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Lanuza, M.; Galloway, D. B.; et al. Screening of Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 18198–18199.
- (26) Moggach, S. A.; Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa. *Angew. Chem.* 2009, 121, 7221–7223.
- (27) Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8900–8902.
- (28) Zhang, L.; Hu, Z.; Jiang, J. Sorption-Induced Structural Transition of Zeolitic Imidazolate Framework-8: A Hybrid Molecular Simulation Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3722–3728.
- (29) Fairen-Jimenez, D.; Galvelis, R.; Torrisi, A.; Gellan, A. D.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Mellot-Draznics, C.; Düren, T. Flexibility and Swing Effect on the Adsorption of Energy-Related Gases on ZIF-8: Combined Experimental and Simulation Study. *Dalton Trans.* 2012, 41, 10752–10762.
- (30) Venna, S. R.; Carreon, M. A. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 76–78.
- (31) Zhang, Z.; Xian, S.; Xia, Q.; Wang, H.; Li, Z.; Li, J. Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 Via Postsynthetic Modification. *AIChE J.* 2013, 59, 2195–2206.
- (32) Liu, D.; Wu, Y.; Xia, Q.; Li, Z.; Xi, H. Experimental and Molecular Simulation Studies of CO₂ Adsorption on Zeolitic Imidazolate Frameworks: ZIF-8 and Amine-Modified ZIF-8. *Adsorption* 2013, 19, 25–37.
- (33) Pusch, A.-K.; Splith, T.; Moschkowitz, L.; Karmakar, S.; Biniwale, R.; Sant, M.; Suffritti, G. B.; Demontis, P.; Cravillon, J.; Pantatosaki, E.; et al. NMR Studies of Carbon Dioxide and Methane Self-Diffusion in ZIF-8 at Elevated Gas Pressures. *Adsorption* 2012, 18, 359–366.
- (34) Battisti, A.; Taioli, S.; Garberoglio, G. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Separation of Binary Mixtures of CO₂, CH₄, N₂ and

H₂: A Computer Simulation Investigation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, 143, 46–53.

(35) Chmelik, C. Characteristic Features of Molecular Transport in MOF ZIF-8 as Revealed by IR Microimaging. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 216, 138–145.

(36) Verploegh, R. J.; Nair, S.; Sholl, D. S. Temperature and Loading-Dependent Diffusion of Light Hydrocarbons in ZIF-8 as Predicted Through Fully Flexible Molecular Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 15760–15771.

(37) Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Jobic, H. Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by ²H NMR: Saloon Doors for the Guests. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 27512–27520.

(38) Casco, M. E.; Cheng, Y. Q.; Daemen, L. L.; Fairen-Jimenez, D.; Ramos-Fernandez, E. V.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Silvestre-Albero, J. Gate-opening effect in ZIF-8: the first Experimental Proof Using Inelastic Neutron Scattering. *Chem. Commun.* 2016, 52, 3639–3642.

(39) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.* 2001, 47, 1676–1682.

(40) Panagiotopoulos, A. Z. Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation in a New Ensemble. *Mol. Phys.* 2002, 100, 237–246.

(41) Schierz, P.; Fritzsche, S.; Janke, W.; Hannongbua, S.; Saengsawang, O.; Chmelik, C.; Kärger, J. MD Simulations of Hydrogen Diffusion in ZIF-11 With a Force Field Fitted to Experimental Adsorption Data. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 203, 132–138.

(42) Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 59–64.

(43) Keskin, S.; Liu, J.; Johnson, J. K.; Sholl, D. S. Atomically Detailed Models of Gas Mixture Diffusion through Cu-BTC Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 125, 101–106.

(44) Krishna, R.; van Baten, J. M. Using Molecular Simulations for Screening of Zeolites for Separation of CO₂/CH₄ Mixtures. *Chem. Eng. J.* 2007, 133, 121–131.

(45) van de Graaf, J. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Modeling Permeation of Binary Mixtures Through Zeolite Membranes. *AIChE J.* 1999, 45, 497–511.

(46) Diestel, L.; Liu, X. L.; Li, Y. S.; Yang, W. S.; Caro, J. Comparative Permeation Studies on Three Supported Membranes: Pure ZIF-8, Pure Polymethylphenylsiloxane, and Mixed Matrix Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 189, 210–215.



8. ประวัตินักวิจัย (VTAE)

NAME: Ms. Tatiya Chokbunpiam

DATE AND PLACE OF BIRTH: 3 April 1984 in Bangkok, Thailand

ELEMENTARY SCHOOL:

1991-1997 Sriwittayapaknam School, Samutprakan

SECONDARY SCHOOL:

1997-2003 Samutprakan School, Samutprakan

EDUCATION:

2003-2007 B. Sc. in General Science, Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Science, Kasetsart University, Kamphaeng Saen Campus

2007-2009 M. Sc. in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok

2009-2014 Ph.D. in Petrochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok

ACADEMICAL EXPERIENCE

Researcher (2014)

University of Leipzig, Institute of Theoretical Physics, Faculty of Physics and Geosciences, Postfach 100920, Leipzig 04009, Germany

Postdoctoral Fellow (2014)

Computational Chemistry Unit Cell, Department of Chemistry, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand



University Lecture (2015-present)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand

PUBLICATIONS

1. T. Chokbunpiam, P. Thamyongkit, O. Saengsawang, and S. Hannongbua “Molecular Structure and Electronic Properties of Porphyrin–Thiophene–Perylene using Quantum Chemical Calculation” *International Journal of Photoenergy*, (2010) 1-9.
2. T. Chokbunpiam, R. Chanajaree, O. Saengsawang, S. Reimann, C. Chmelik, S. Fritzsche, J. Caro, T. Remsungnen and S. Hannongbua “The Importance of Lattice Flexibility for the Migration of Ethane in ZIF-8: Molecular Dynamics Simulations” *Microporous and Mesoporous Material*, 174 (2013) 126-134.
3. T. Chokbunpiam, R. Chanajaree, T. Remsungnen, O. Saengsawang, S. Fritzsche, C. Chmelik, J. Caro, W. Janke and S. Hannongbua “N₂ in ZIF-8: Sorbate Induced Structural Changes and Self-Diffusion” *Microporous and Mesoporous Material*, 187 (2014) 1-6.
4. T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, C. Chmelik, J. Caro, W. Janke and S. Hannongbua “Gate Opening Effect for Carbon Dioxide in ZIF-8 by Molecular Dynamics-Confirmed, But at High CO₂ Pressure” *Chemical Physics Letters*, 648 (2016), 178-181.
5. P. T. Vo, T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, T. Remsungnen, C. Chmelik, J. Caro, S. Hannongbua. “Methane in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90: Adsorption and Diffusion by Molecular Dynamics and Gibbs Ensemble Monte Carlo”, *Microporous and Mesoporous Material*, 235 (2016), 69-77.
6. T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, C. Chmelik, J. Caro, W. Janke and S. Hannongbua “Gate opening, Diffusion and Adsorption of CO₂ and N₂ mixtures in ZIF-8”, *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (41), (2016), 23458-23468.
7. P. Pongsajanukul, V. Parasuk, S. Fritzsche, S. Wongsakulphasatch, T. Bovornratanaraks, S. Assabumrungrat, T. Chokbunpiam, “Theoretical Study of Carbon Dioxide Adsorption



and Diffusion in MIL-127(Fe) Metal Organic Framework”, Chemical Physics, 491, (2017), 118-125.

8. T. Chokbunpiam, S. Fritzsche, C. Chmelik, , J. Caro, W. Janke and S. Hannongbua “Importance of ZIF-90 Lattice Flexibility on Diffusion, Permeation and Lattice Structure for an adsorbed H₂/CH₄ Gas Mixture – A Re-Examination by Gibbs Ensemble Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations”, Journal of Physical Chemistry C, 121 (19), (2017), 10455-10462.

9. Pavee Pongsajanukul, Tatiya Chokbunpiam, Siegfried Fritzsche, Suttichai Assabumrungrat, Vudhichai Parasuk* “Computational calculation of carbon dioxide capture in Metal Organic Framework “, The 23rd PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 8th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology, Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand (May 23, 2017)