



รายงานการวิจัย

การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในวัสดุรูพรุนระดับนาโนเมตร
เพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

**Nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ into Nanoporous Materials for
Reversible Hydrogen Storage System in Fuel Cells**

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในวัสดุรูพรุนระดับนาโนเมตร
เพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

**Nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ into Nanoporous Materials for
Reversible Hydrogen Storage System in Fuel Cells**

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ระพี โกศลวิตร

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวสุกัญญา มีถม

นางสาวประภัสสร เพลิดสระน้อย

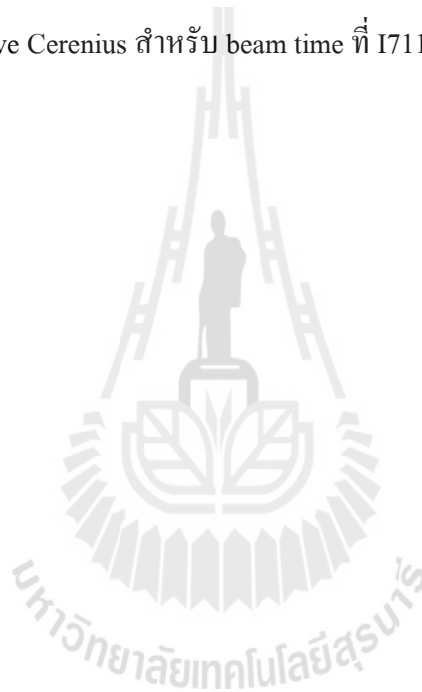
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

เมษายน/พ.ศ. 2557

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ภายใต้โปรเจก Development of materials for sustainable environment and energy, SUT1-102-54-12-20) สำหรับการสนับสนุนในด้านทุนวิจัยในหัวข้อนี้ และโปรเจก Development, Upscaling, and Testing of Nanocomposite Materials for Hydrogen Storages จาก เครือข่ายของ German National Innovation Program on Hydrogen and Fuel Cell Technology สำหรับการสนับสนุนในการใช้เครื่องมือเฉพาะสำหรับการวิเคราะห์บางส่วน นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณความร่วมมือในด้านการอำนวยความสะดวกและการให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ที่มีความจำเป็นสำหรับงานวิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Dr. Yngve Cerenius สำหรับ beam time ที่ I711 beamline, Max-lab, Lund, Sweden)

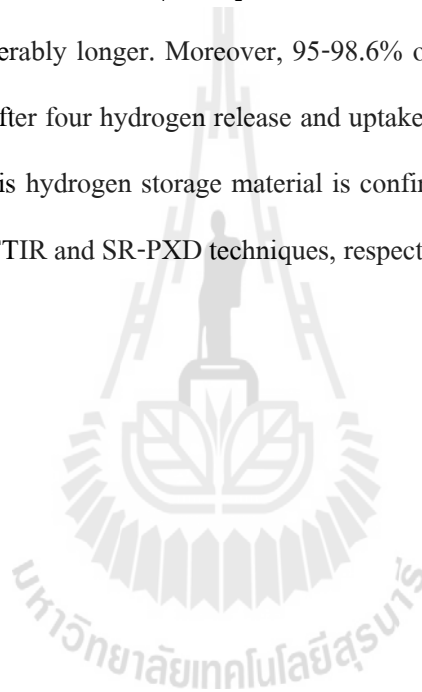


บทคัดย่อภาษาไทย

สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรเพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ถูกเสนอในโครงการวิจัยฉบับนี้ 1.6 wt. % TiCl_3 ถูกห่อหุ้มด้วย RF-CAS โดยวิธีการแช่ นอกจากนี้มันยังถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรกับ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยผ่านการหลอมให้ซึมเข้าไป ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดได้เร็วขึ้นหลังจากที่มีการเติม TiCl_3 เข้าไป สำหรับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตร การปลดปล่อยปริมาณไฮโดรเจน 95 % ของปริมาณไฮโดรเจนทั้งหมดจะใช้เวลาประมาณ 1 และ 4.5 ชั่วโมง ในการเกิดปฏิกิริยาครั้งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ในขณะที่สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรใช้เวลาตั้ง 2.5 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ ส่วนวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใช้เวลาตั้ง 23 และ 22 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งเป็นการใช้เวลานานมาก นอกจากนี้การปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตร หลังจากรอบที่ 4 แล้วยังได้ตั้ง 95-98.6% ของทฤษฎีความจุของไฮโดรเจน ซึ่งก็คือ 3.6-3.75 wt. % H_2 การเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของวัสดุนี้ถูกยืนยันจากการก่อตัวของ LiBH_4 และ MgH_2 หลังการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (rehydrogenation) ซึ่งจะตรวจสอบได้โดย FTIR และ SR-PXD ตามลำดับ

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ in resorcinol-formaldehyde carbon aerogel scaffold (RF-CAS) for reversible hydrogen storage applications is proposed. RF-CAS is encapsulated with approximately 1.6 wt. % TiCl_3 by solution impregnation technique, and it is further nanoconfined with bulk $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ via melt infiltration. Faster dehydrogenation kinetics is obtained after TiCl_3 impregnation, for example, nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ requires ~1 and 4.5 h, respectively, to release 95% of the total hydrogen content during the 1st and 2nd cycles, while nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (~2.5 and 7 h, respectively) and bulk material (~23 and 22 h, respectively) take considerably longer. Moreover, 95-98.6% of the theoretical H_2 storage capacity (3.6-3.75 wt. % H_2) is reproduced after four hydrogen release and uptake cycles of the nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$. The reversibility of this hydrogen storage material is confirmed by the formation of LiBH_4 and MgH_2 after rehydrogenation using FTIR and SR-PXD techniques, respectively.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	4
บทที่ 2 วิธีดำเนินงานวิจัย	
วัสดุ/ สารเคมี	5
วิธีการดำเนินงาน	5
1. การเตรียมตัวอย่าง	5
1.1. การเตรียมสารประกอบคอมโพสิตคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ โดยการบดละเอียด	5
1.2. การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุ พอลิเมอร์ชนิด Resorcinol – formaldehyde (RF)	5
1.3. การตรึงตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 และการบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ เข้าไปในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (RF-CAS) โดยวิธีการตรึงด้วยสารละลาย (solution impregnation) และการหลอมเหลว (melt infiltration) ตามลำดับ	6
2. การวิเคราะห์คุณสมบัติ	6

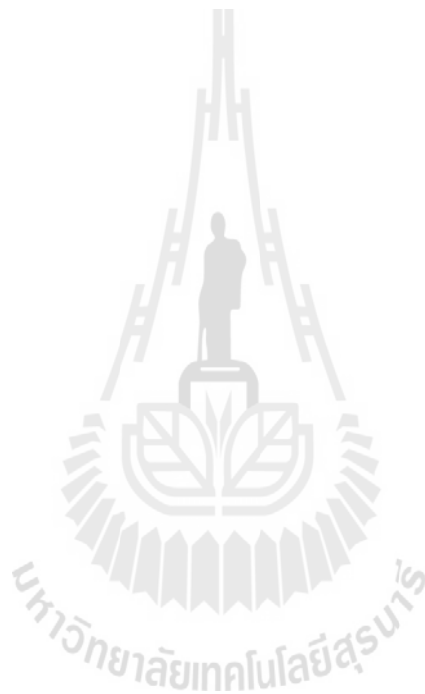
สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1. การบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 ในรูปุนระดับนาโนเมตรวัสดุคาร์บอน (RF-CAS)	9
3.2. ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน	12
3.3. คุณสมบัติจลศาสตร์และความสามารถในการปลดปล่อย และเก็บกักไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร	13
3.4. กลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้	16
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการทดลอง	19
บรรณานุกรม	20
ประวัติผู้วิจัย	23



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.	พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับรูพรุนของ RF-CAS, TiCl_3 -RF-CAS และ nanoconfined 2LiBH_4 - MgH_2 - TiCl_3	9
2.	ปริมาณองค์ประกอบในสารตัวอย่าง อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง LiBH_4 : MgH_2 และค่าทฤษฎีที่ตัวอย่างสามารถเก็บกักไฮโดรเจนได้	11



สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. รูป SEM และกราฟ elemental analysis (EDS) ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ บนพื้นที่ผิว (A) และ (B) ตามลำดับ และภายในตัวอย่าง (ในกรอบสีแดง) (C) และ (D) ตามลำดับ	10
2. การวิเคราะห์ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Coupled manometric-calorimetric ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A) และ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ (B)	12
3. วัฏจักรการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$	14
4. กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียด, nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$	15
5. สเปกตรัม SR-PXD ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ หลังการหลอมเหลว (a) หลังการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (b) และหลังการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (c)	16
6. กราฟ FTIR ของ LiBH_4 บริสุทธิ์ (a) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ หลังเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน (b)	18

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

การลดขนาดอนุภาคของแข็งโลหะหรือสารประกอบไฮไดรด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนสำหรับใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก มีนักวิจัยหลายกลุ่มแสดงให้เห็นว่าผลของการลดขนาดอนุภาคให้อยู่ในระดับนาโนเมตรเป็นวิธีที่จะปรับปรุงและพัฒนาคุณสมบัติทั้งด้านจลนพลศาสตร์ (Kinetics) และอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ของวัสดุไฮไดรด์ได้อย่างดี [1-5] เทคนิคการใช้ลูกบดที่มีรอบการหมุนและพลังงานสูง (high energy ball milling) ถูกนำมาใช้เพื่อลดขนาดอนุภาคผลึกของสารประกอบโลหะไฮไดรด์ [3, 6] อนุภาคในระดับนาโนเมตรของวัสดุไฮไดรด์ชนิดต่างๆ ทั้งที่มีและไม่มีสารเติมแต่ง ได้แก่ โลหะไฮไดรด์ (MgH_2-TiH_2) [7,8] สารประกอบเชิงซ้อนไฮไดรด์ ($LiBH_4$ -oxide additives [9] และ $LiBH_4-Mg$ [10]) และสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ ($2LiBH_4-MgH_2$ [3,11] และ $2LiBH_4-MgH_2$ -transition metal chlorides [12]) ถูกบดสำหรับใช้เป็นแหล่งเก็บกักเก็บไฮโดรเจนชนิดของแข็ง (solid-state hydrogen storages) ที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ แต่อย่างไรก็ตามผลของการลดขนาดอนุภาคให้อยู่ในระดับนาโนเมตรจะลดลง เมื่อมีการหลอมรวมและเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค (agglomeration) ของวัสดุไฮไดรด์ชนิดต่างๆ ในระหว่างวัฏจักรของการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจน [13] ดังนั้น เพื่อที่จะควบคุมขนาดอนุภาคของสารประกอบไฮไดรด์ให้อยู่ในระดับนาโนเมตรระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร ได้มีการนำวัสดุคาร์บอนที่มีความพรุนระดับนาโนเมตรมาใช้เพื่อบรรจุสารประกอบไฮไดรด์ โดยวัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีความเนื้อต่อปฏิกิริยาเคมีกับสารประกอบไฮไดรด์เคมีน้ำหนักเบา และสามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้

การบรรจุในระดับนาโนเมตรของของแข็งโลหะ-ไฮไดรด์ เช่น MgH_2 ในวัสดุคาร์บอนที่มีความพรุนระดับนาโนเมตรถูกดำเนินการด้วยหลายวิธีที่แตกต่างกัน เช่น (i) การหลอมเหลวโลหะ Mg เข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่มีถูกเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni หรือ Cu หลังจากนั้นจึงทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) ให้กับ Mg เพื่อเกิดเป็น MgH_2 [14] (ii) การบรรจุสารตั้งต้นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปเป็น MgH_2 (นั่นคือ แมกนีเซียม ไดบูทิล (MgBu₂)) เข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน โดยการแช่ในสารละลาย MgBu₂ แล้วจึงทำปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนที่เหมาะสม ($p(H_2) = 50 \text{ bar}$ and $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$) เพื่อเปลี่ยน MgBu₂ ให้เป็น MgH_2 [15, 16] จากการบรรจุในระดับนาโนเมตรของ MgH_2 วัสดุรูพรุนคาร์บอน พบว่าประสิทธิภาพการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับ MgH_2 ที่เตรียมโดยการบดละเอียด เช่น MgH_2 ที่ถูกบรรจุในรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่เคลือบด้วย Ni จะปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาด้วยอัตราเฉลี่ย 25 wt.% h⁻¹ ในขณะที่ MgH_2 ที่บดละเอียดปลดปล่อย

ออกมาในอัตราเพียง 0.12 wt.% h⁻¹ [14] นอกจากโลหะ-ไฮไดรด์แล้ว สารประกอบเชิงซ้อนไฮไดรด์ยังถูกพัฒนาประสิทธิภาพโดยวิธีการบรรจุในระดับนาโนเมตรในวัสดุพูนคาร์บอนเช่นเดียวกัน ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของสารประกอบเชิงซ้อนไฮไดรด์ถูกพัฒนาขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเช่นเดียวกัน เมื่อถูกบรรจุในระดับนาโนเมตร เช่น การบรรจุ NaAlH₄ ในระดับนาโนเมตรในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนโดยการหลอมและการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่เดียวกันปฏิกิริยาการกักเก็บไฮโดรเจนก็สามารถเกิดที่สภาวะอุณหภูมิและความดันที่ไม่สูงมาก (24 bar H₂ at 150 °C) [17] นอกจากนี้แล้ว LiBH₄ ก็เป็นหนึ่งในสารประกอบเชิงซ้อนไฮไดรด์ที่ได้รับความสนใจ และถูกนำมาบรรจุในระดับนาโนเมตรในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเช่นกัน เนื่องจาก LiBH₄ มีค่าความจุไฮโดรเจนสูง (18.5 wt. %) [5] พร้อมกันนี้ การบรรจุในระดับนาโนเมตรของสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ (2LiBH₄-MgH₂ [4, 18, 19], 2NaBH₄-MgH₂ [20] และ LiBH₄-Ca(BH₄)₂ [21]) ในวัสดุพูนคาร์บอนยังถูกศึกษาด้วย เช่น การบรรจุในระดับนาโนของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์เจลชนิด Resorcinol-formaldehyde (RF-CAS) มีการปลดปล่อยไฮโดรเจนเร็วกว่าสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดละเอียดถึง 10 เท่า ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบแรก [4] นอกจากนี้แล้ว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ถูกพัฒนาให้ดีขึ้น [4, 18] นอกจากนี้ยังมีการเติมตัวเร่งเข้าไปในสารประกอบไฮไดรด์ที่การบรรจุในระดับนาโนเมตรในวัสดุพูนคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนด้วย เช่น Nielsen และคณะ [22] รายงานการบรรจุ NaAlH₄ ในระดับนาโนเมตรใน RF-CAS ที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl₃ ปริมาณ 3.0 wt. % ซึ่งพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยพัฒนาวัสดุดังกล่าวได้ดียิ่งขึ้นไปอีก

บนพื้นฐานของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น TiCl₃, ZrCl₄, VCl₃ [12, 13], TiO₂ [24] และ Nb₂O₅ [25] ถูกเติมเข้าไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจน แต่ยังไม่มียานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับทั้งการบรรจุในระดับนาโนเมตรและการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนที่จะบรรจุสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ เข้าไปในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่เตรียมจากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด resorcinol-formaldehyde (RF-CAS) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด titanium (III) chloride (TiCl₃) ถูกตรึงเข้าไปในรูพรุนของ RF-CAS โดยแช่ RF-CAS ในสารละลาย TiCl₃ แล้วจึงระเหยตัวทำละลายออกให้หมด การบรรจุในระดับนาโนเมตรของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ทั้งที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาถูกยืนยันโดยเทคนิค N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) และ energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) การวิเคราะห์คุณสมบัติการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรและกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุใน RF-CAS ทั้งที่เติมและ

ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาด้วยเทคนิค *situ* synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), coupled manometric calorimetric measurements และ titration experiments

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- เพื่อสังเคราะห์วัสดุพูนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด resorcinol-formaldehyde (RF-CAS)
- เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยการบดละเอียด
- เพื่อตรึงตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 เข้าไปในรูพรุนของ RF-CAS โดยเทคนิคการแช่ RF-CAS ในสารละลาย TiCl_3 และทำให้แห้งโดยการระเหยตัวทำละลาย
- เพื่อบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยการบดละเอียด เข้าไปใน RF-CAS ทั้งที่ถูตรึงด้วย TiCl_3 ด้วยวิธีการหลอมเหลวที่จุดหลอมเหลวของ LiBH_4
- เพื่อศึกษาการกระจายตัวของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ใน RF-CAS
- เพื่อศึกษาอุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการเก็บกัก และปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ
- เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเก็บกัก และปลดปล่อยไฮโดรเจน
- เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร

ขอบเขตของการวิจัย

- การเตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในระดับนาโนเมตรโดยการบรรจุใน RF-CAS ทำที่ glove box ในสำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- การวิเคราะห์และการศึกษาสมบัติบางประเภท เช่น การกระจายตัวของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ในรูพรุนของ RF-CAS ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX) และ การวัดอุณหภูมิที่ปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetric analysis (TGA)
- การศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจน สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค *in situ* synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD)
- การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร ที่เกี่ยวข้องกับ การศึกษาอุณหภูมิ ความดัน และปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกเก็บกักและปล่อยออกมา ทำได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า carefully calibrated Sievert's-type apparatus

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่นศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
- บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Int. J. Hydrogen Energy (2013) 38, 3275-3282 (IF = 3.55)



บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

วัสดุ/ สารเคมี

- Resorcinol (99%, Aldrich)
- 37 wt.% Formaldehyde in a water solution stabilized by 10-15 wt. % methanol (Merck)
- Sodium carbonate (Na_2CO_3) (99.999 %, Aldrich)
- Lithium borohydride (LiBH_4) (90+ % hydrogen-storage grade, Aldrich)
- Magnesium hydride (MgH_2) (hydrogen-storage grade, Aldrich)
- Titanium (III) chloride (TiCl_3) (>99.99 % hydrogen-storage grade, Aldrich)
- Dried acetone (>99.9 %, Aldrich)

วิธีการดำเนินงาน

1. การเตรียมตัวอย่าง

1.1. การเตรียมสารประกอบคอมโพสิตคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ โดยการบดละเอียด

สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ บดละเอียดสามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิค ball milling ด้วยการผสม LiBH_4 4.52 กรัม และ MgH_2 2.67 กรัม (คิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{LiBH}_4 : \text{MgH}_2$ เป็น 2:1) ของผสมถูกบดโดยใช้อัตราส่วนโดยมวลระหว่าง ball: powder เป็น 10:1 ระยะเวลาในการทำการบด นาน 5 ชั่วโมง และรอบการหมุนของเครื่องบดเป็น 400 rpm ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ใน glove box

1.2. การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด Resorcinol – formaldehyde (RF)

การสังเคราะห์วัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด Resorcinol – formaldehyde (RF) ทำได้โดยนำ resorcinol 41.4286 กรัมผสมกับน้ำที่ปราศจากไอออน (DI water) 56.64 มิลลิลิตร formaldehyde 56.92 มิลลิลิตร และ Na_2CO_3 0.0337 กรัม ในบีกเกอร์ คนอย่างต่อเนื่องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นถ่ายสารละลายดังกล่าวลงในขวดโพลีสไตรีน และปิดฝาให้แน่น นำสารละลายไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง ตามด้วยที่ 50°C นาน 24 ชั่วโมง และที่ 90°C นาน 72 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำของแข็งที่ได้ไปแช่ใน Acetone เป็นเวลา 3-

4 วัน แล้วนำออกมาผึ่งให้แห้งในตู้ดูดควัน ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ ประมาณ 0.4 เซนติเมตร นำไปเผาภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 °C (heating rate 2.6 °C/min) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จะได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร จากพอลิเมอร์ชนิด resorcinol-formaldehyde (RF-CAS)

1.3. การตรึงตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 และการบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (RF-CAS) โดยวิธีการตรึงด้วยสารละลาย (solution impregnation) และการหลอมเหลว (melt infiltration) ตามลำดับ

เตรียมสารละลาย 5.4 wt. % ของ TiCl_3 โดยการละลาย TiCl_3 0.0406 กรัม ใน dried acetone 30 มิลลิลิตร จากนั้นนำ RF-CAS 1.1636 กรัม แช่ในสารละลาย TiCl_3 และนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องใน glove box นานหลายวัน เพื่อให้ตัวทำละลายระเหยออกไปให้หมดจะจนได้ RF-CAS ที่ถูกตรึงด้วย TiCl_3 ($\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$) จากนั้นผสม $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ กับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดโดยใช้โกรบคตสาร ในอัตราส่วนโดยมวลเป็น 2:1 ($\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}: 2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$) จากนั้น นำของผสมที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 310 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจน 60 bar เป็นเวลา 30 นาที จะได้สารตัวอย่าง สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุระดับนาโนเมตรใน $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ และให้ชื่อว่า nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ และในส่วนของกระบวนการบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใน RF-CAS แบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$) ถูกเตรียมโดยวิธีการหลอมเหลวที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันกับตัวอย่างที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้เปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

2 การวิเคราะห์คุณสมบัติ

วัสดุคาร์บอน RF-CAS, $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption ด้วยเครื่อง Nova 2200e surface – area and pore – size analyzer ก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างถูกทำให้แห้งโดยการไล่ความชื้นและแก๊สต่างๆ (degasification) ที่อุณหภูมิ 200 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลาหลายชั่วโมง ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายจะถูกรวบรวมในช่วง 0 ถึง 1 (p/p_0) ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับ หลังจากนั้น ข้อมูลที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย t – plot method, Brunner Emmet Teller (BET) method และ Barrett Joyner Halenda (BJH) method และปริมาตรโดยรวมจะถูกคำนวณจากจุดเดียวที่ $p/p_0 \sim 1$

การวิเคราะห์โดยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X – ray spectroscopy (EDS) ทำโดยใช้เครื่อง Auriga จาก Zeiss ประเทศเยอรมนี และเครื่องมือจาก EDAX Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ตามลำดับ โปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง คือ Smart SEM และ EDS Genesis ตามลำดับ โดยตัวอย่างจะถูกติดลงบน sample holder โดยใช้กาวเงิน (silver glue) และถูกนำไปเคลือบด้วยโลหะแพลลาเดียม – โลหะทองคำ ด้วยกระแสไฟฟ้า 30 mA เป็นเวลา 30 วินาที ในสภาวะสุญญากาศ สำหรับการวิเคราะห์พื้นผิวและธาตุด้านใน ตัวอย่างจะถูกตัดด้วยลำแสงไอออนของธาตุแกเลียมที่มีพลังงาน 30 kV. โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า focused ion beam technique (FIB)

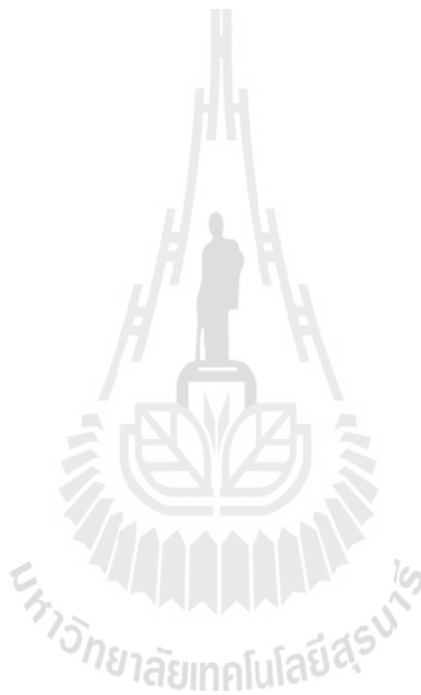
การวิเคราะห์ตัวอย่างโดยเทคนิค Coupled manometric-calorimetric ทำได้โดยชั่งตัวอย่าง 13-25 มิลลิกรัม ใส่ในเครื่อง calorimeter ที่ต่อกับเครื่อง Sievert-type apparatus (PCTPro-2000, Setaram & Heynergy) สำหรับวัดปริมาณแก๊สที่ปล่อยออกมาจากสารตัวอย่าง โดยการเตรียมตัวอย่างต้องทำภายใต้บรรยากาศอาร์กอนใน glove box การวิเคราะห์ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง 500 °C (5 °C/min) ภายใต้ความดันไฮโดรเจนที่ 3 bar

การวิเคราะห์คุณสมบัติการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร ทำการศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert – type apparatus (PCTPro – 2000 จาก Hyenergy LLC) โดยนำตัวอย่าง (~120 mg) ใส่ลงในหลอดใส่ตัวอย่างและต่อเข้ากับเครื่อง Sievert – type apparatus การทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ทำโดยให้ความร้อนไปที่ อุณหภูมิ 425 °C (5 °C/min) ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 3-4 bar ในกรณีของปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน ดำเนินการที่อุณหภูมิ 425 °C (5 °C/min) และความดันช่วง 130-145 bar เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สำหรับ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ก็ถูกนำมาวิเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิและความดันเดียวกันเพื่อใช้เปรียบเทียบ

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค *In situ* synchrotron radiation powder X – ray diffraction (SR – PXD) สารตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์ที่ MAX II Synchrotron, beamline I711 ใน research laboratory of MAX – Lab, Lund, ประเทศสวีเดน โดยตัวอย่างจะถูกวัดโดยใช้ MAR165 CCD detector และรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่น 0.99917 Å การเตรียมตัวอย่างจะทำใน glove box โดยสารตัวอย่างจะถูกบรรจุในหลอดขนาดเล็ก sapphire capillary ที่สามารถป้องกันออกซิเจนและความชื้นในอากาศได้ ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ หลัง (i) การหลอมเหลวของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, (ii) การปลดปล่อยไฮโดรเจนและ (iii) การเก็บกักไฮโดรเจน ถูกศึกษาโดยใช้ single scan X-ray diffraction การวิเคราะห์ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (dehydrogenation) ทำโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปจนถึง 435 °C (3 °C/min) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 3.5 bar และให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ส่วนการวิเคราะห์ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน (rehydrogenation) ทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างที่ผ่านขั้นตอนการปลดปล่อย

ไฮโดรเจนไปจนถึง 435°C ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 100-120 bar และให้อุณหภูมิคงที่ที่ 435°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง

การยืนยันการผันกลับได้ของปฏิกิริยาการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนทำได้โดยใช้เทคนิค Fourier transform infrared (FTIR) (เครื่อง Bruker Equinox 55) ซึ่งตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์คือ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ หลังจากเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนและ LiBH_4 บริสุทธิ์ วิธีการวิเคราะห์คือ ผสมสารตัวอย่างเข้ากับกับผง KBr ที่ปราศจากความชื้น (anhydrous KBr) โดยการบดให้เข้ากันด้วยโรงแบดสาร ในอัตราส่วน 10:1 (KBr : ตัวอย่าง) จากนั้นอัดของผสมให้เป็นแผ่นแล้วทำการวัดสเปกตรัมของตัวอย่างในช่วง $3000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$



บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1. การบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 ในรูพรุนระดับนาโนเมตร วัสดุคาร์บอน (RF-CAS)

ตารางที่ 1. พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับรูพรุนของ RF-CAS, $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$

ตัวอย่าง	S_{BET} (m^2/g)	D_{max} (nm)	V_{micro} (mL/g)	V_{meso} (mL/g)	V_{total} (mL/g)
RF-CAS	659.0	26.0	0.19	1.10	1.30
$\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$	629.6	30.3	0.17	1.17	1.35
Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$	43.5	30.1	0	0.45	0.41

เพื่อที่จะยืนยันว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 ถูกบรรจุในโครงสร้างระดับนาโนเมตรของวัสดุคาร์บอน RF-CAS เทคนิค N_2 adsorption-desorption ถูกนำมาใช้ในการพิสูจน์ทราบ จากตารางที่ 1 พบว่า RF-CAS ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุน เป็น $659 \text{ m}^2/\text{g}$, 26 nm และ $1.30 \text{ mL}/\text{g}$ ตามลำดับ หลังจากตรึงด้วย TiCl_3 พบว่า $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนแบบไมโคร (pore size $<2 \text{ nm}$) ของ RF-CAS ลดลงเหลือ $629.6 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.17 \text{ mL}/\text{g}$ ตามลำดับ ในขณะที่ขนาดรูพรุนและปริมาตรของรูพรุนแบบมีโซ ($2 \text{ nm} < \text{pore size} < 50 \text{ nm}$) ของ $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ ลดลงเหลือ 30.34 nm และ $1.17 \text{ mL}/\text{g}$ ตามลำดับ จากการลดลงของขนาดรูพรุนนี้สามารถสรุปได้ว่า TiCl_3 ส่วนมากถูกตรึงและบรรจุเข้าไปในรูพรุนแบบไมโครเพียงอย่างเดียวในโครงสร้างของ RF-CAS ในกรณีของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนลดลงถึง $43.5 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.41 \text{ mL}/\text{g}$ ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปใน $\text{TiCl}_3\text{-RF-CAS}$ จริง

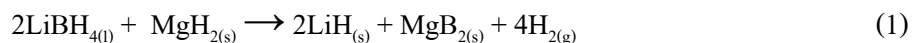


รวมทั้ง Mg และแกเลียม จาก MgH_2 และแกเลียมไอออน ตามลำดับ (รูปที่ 1 (D)) และยังพบสัญญาณของ คลอรีนและไทเทเนียมอีกด้วย ทำให้สามารถสรุปได้ว่า $TiCl_3$ ได้เข้าไปในรูพรุนของ RF-CAS เรียบร้อยแล้ว จากรูปที่ 1(B) และ 1(D) พบว่า MgH_2 กระจายตัวอยู่ทั้งภายในและบนพื้นผิวของ RF-CAS นอกจากนี้ด้วยข้อจำกัดของเทคนิค EDS ซึ่งไม่ไวต่อธาตุที่มีน้ำหนักเบา ดังนั้นธาตุลิเทียมและโบรอนของ $LiBH_4$ จึงไม่สามารถตรวจพบได้ อย่างไรก็ตามการบรรจุในระดับนาโนเมตรของ $LiBH_4$ ใน RF-CAS จะสามารถยืนยันด้วยเทคนิค SR-PXD (รูปที่ 5) ต่อไป

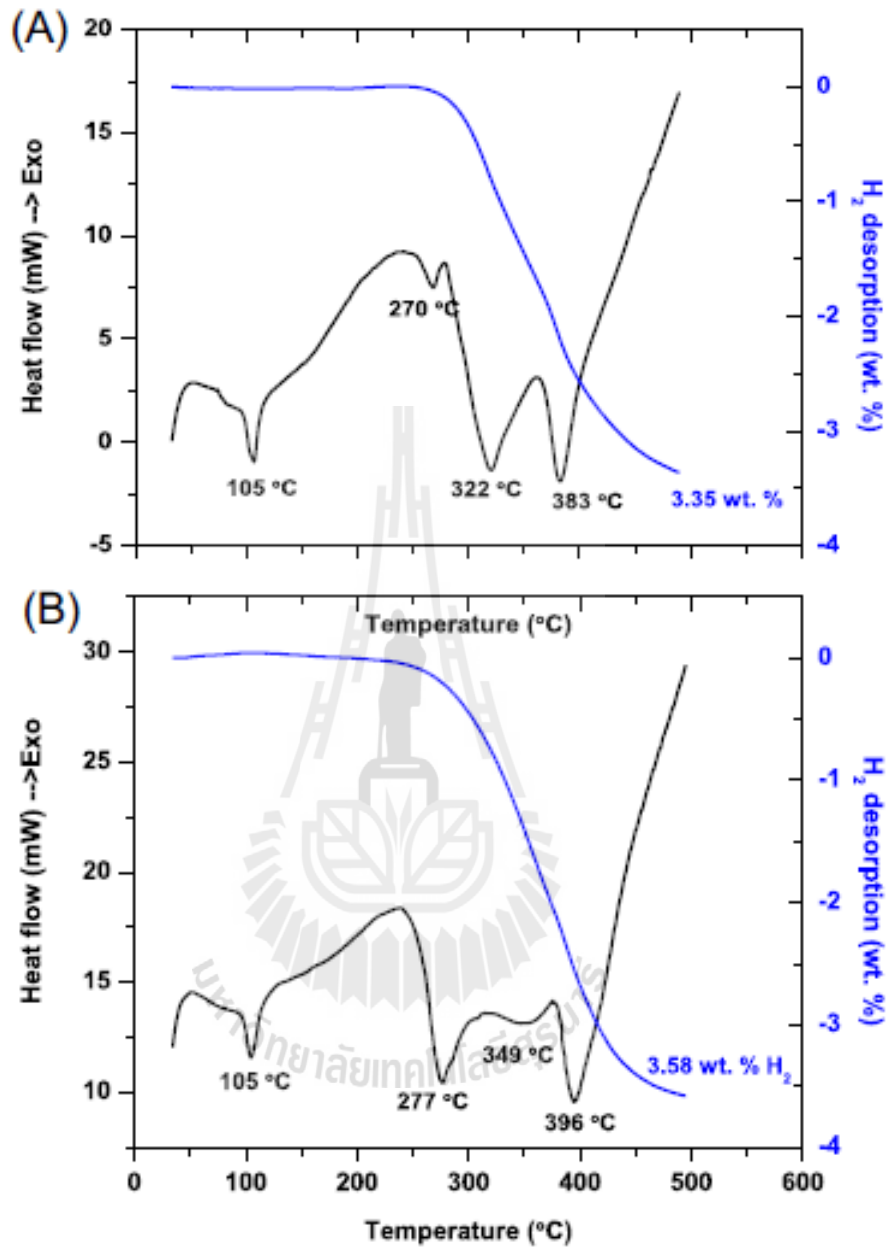
ตารางที่ 2. ปริมาณองค์ประกอบในสารตัวอย่าง อัตราส่วน โดยโมลระหว่าง $LiBH_4:MgH_2$ และค่าทฤษฎีที่เก็บตัวอย่างสามารถเก็บกักไฮโดรเจนได้

ตัวอย่างที่บรรจุใน ระดับนาโนเมตร (nanoconfinement)	ปริมาณองค์ประกอบในสารตัวอย่าง (wt. %)				อัตราส่วนโดย โมลของ $LiBH_4:MgH_2$	ค่าทฤษฎีที่เก็บ กักไฮโดรเจน (wt. % H_2)
	RF-CAS	$LiBH_4$	MgH_2	$TiCl_3$		
$2LiBH_4-MgH_2-RF$	66.5	20.7	12.8	-	2:1	3.83
$2LiBH_4-MgH_2-TiCl_3$	65.1	21.0	12.3	1.6	2:1	3.80

ตารางที่ 2 แสดงปริมาณขององค์ประกอบแต่ละชนิดของตัวอย่างทั้งที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา $TiCl_3$ ซึ่งจะถูกลำดับจากความแตกต่างของน้ำหนักก่อนและหลังการบรรจุใน RF-CAS ตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4-MgH_2$ ประกอบด้วย RF-CAS, $LiBH_4$ และ MgH_2 อยู่ 66.5, 20.7 และ 12.8 wt.% ตามลำดับ ในขณะที่ nanoconfined $2LiBH_4-MgH_2-TiCl_3$ มี RF-CAS, $LiBH_4$, MgH_2 และ $TiCl_3$ อยู่ 65.1, 21.0, 12.3, และ 1.6 wt. % ตามลำดับ และอัตราส่วนโดยโมลของ $LiBH_4:MgH_2$ ของทั้งสองตัวอย่างคิดเป็น 2:1 เมื่อพิจารณาจากกลไกปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ $2LiBH_4-MgH_2$ เป็นตัวอ้างอิงตามสมการที่ 1 ซึ่งมีค่าความจุไฮโดรเจนตามทฤษฎีเป็น 11.43 wt. % H_2 ดังนั้นค่าความจุไฮโดรเจนตามทฤษฎีที่คำนวณได้จากตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4-MgH_2$ และ nanoconfined $2LiBH_4-MgH_2-TiCl_3$ ก็คือ 3.83 และ 3.80 wt. % H_2 ตามลำดับ



3.2. ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน



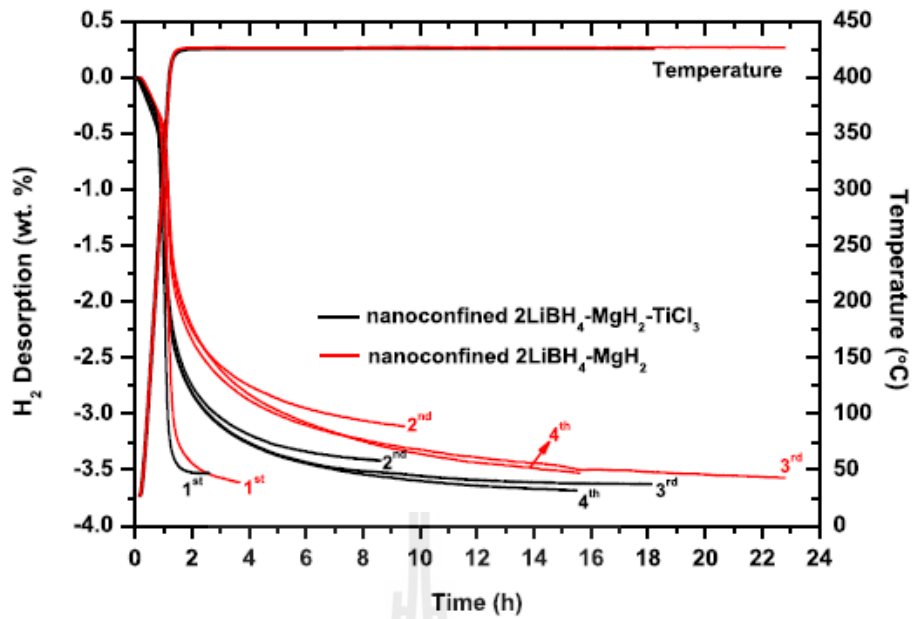
รูปที่ 2. การวิเคราะห์ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยเทคนิค Coupled manometric-calorimetric ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ (A) และ 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ (B)

พฤติกรรมการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างทั้งที่เติมและไม่เติม TiCl₃ ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค coupled manometric-calorimetric รูปที่ 2 (A) และ (B) แสดงการเปลี่ยนเฟสของ LiBH₄ (α - ไปเป็น β -LiBH₄) ที่อุณหภูมิ 105 °C สำหรับจุดหลอมเหลวของ β -LiBH₄ ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ แสดง

พิกัดความร้อน (endothermic peak) ที่ 270 °C ปฏิบัติการปลดปล่อยไฮโดรเจนถูกพบในช่วงอุณหภูมิ 275-383 °C (รูปที่ 2 (A)) ในกรณีตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ (รูปที่ 2 (B)) พบว่าที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ประมาณ 250 °C ไม่เพียงแต่แสดงจุดหลอมเหลวของ β-LiBH₄ เท่านั้น แต่ยังแสดงถึงการปลดปล่อยไฮโดรเจนบางส่วนอีกด้วย (จากการลดลงของสัญญาณ manometric) โดยปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิ 396 °C จากผลของสัญญาณ manometric พบว่าปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจนของทั้งสองตัวอย่างเกิดขึ้นตอนเดียว ตามรูปที่ 2(A) และ (B) ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ใน RF-CAS ที่มีขนาดรูพรุน 31 นาโนเมตร [4] เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ (250 °C) กับ สารประกอบ 2LiBH₄-MgH₂-1 mol % TiCl₃ ที่บดละเอียด (300 °C) [12] พบว่าเมื่อบรรจุสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ และตัวเร่งปฏิริการ TiCl₃ ใน RF-CAS อุณหภูมิที่เป็นจุดเริ่มต้นของปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจนลดลง 50 °C ต่อมาเมื่อพิจารณาปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ และ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ พบว่ามีค่า 3.35 and 3.58 wt. % H₂ ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความจุไฮโดรเจนตามทฤษฎีที่คำนวณได้ (ตารางที่ 2) นอกจากนี้จะสังเกตว่าเมื่อพิจารณาช่วงอุณหภูมิที่มีการปลดปล่อยไฮโดรเจน (อุณหภูมิห้องถึง 500 °C) ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ ปล่อยออกมา 94.2 % ของค่าทฤษฎีที่กักเก็บไฮโดรเจน ในขณะที่ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ปล่อยออกมาเพียงแค่ 87.5 % แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิริการ TiCl₃ ช่วยเพิ่มอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนให้กับ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂

3.3. คุณสมบัติจลนศาสตร์และความสามารถในการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร

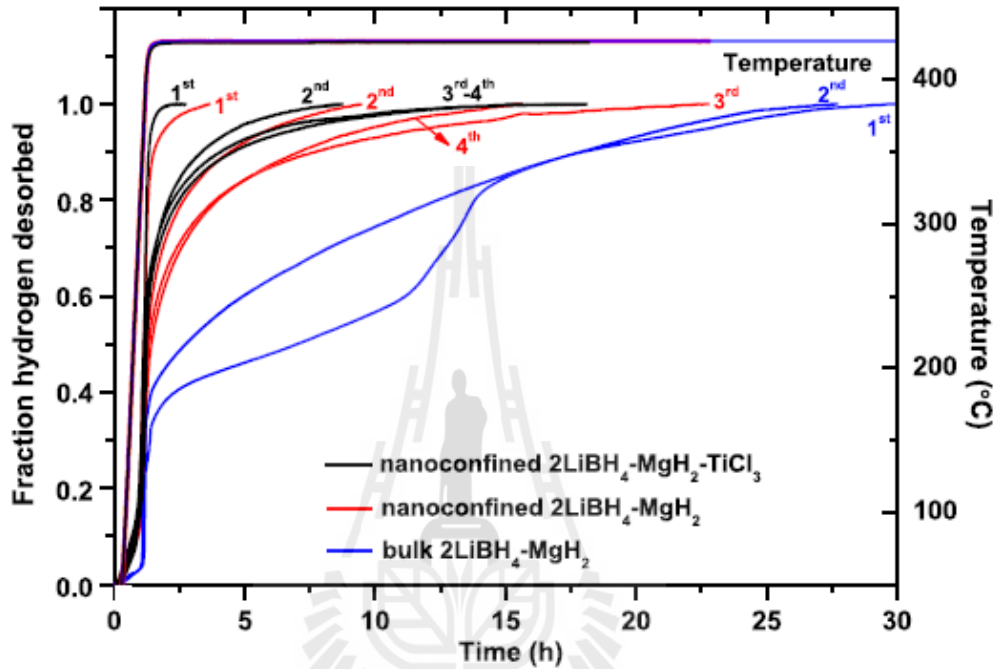
คุณสมบัติจลนศาสตร์และความสามารถในการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร ถูกศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus ปฏิบัติการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนของ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ และ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ ถูกศึกษาที่อุณหภูมิ 425 °C ภายใต้อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน 3.4 bar (ปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจน) และที่อุณหภูมิ 425 °C ความดันไฮโดรเจน 130-145 bar (ปฏิริการเก็บกักไฮโดรเจน) ความดันไฮโดรเจนที่ใช้ระหว่างปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจนนั้น เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดสารประกอบ Li₂B₁₂H₁₂ ซึ่งมีความเสถียรสูงและไม่เกิดปฏิริการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบผันกลับได้เป็นวัฏจักร นอกจากนี้ความดันไฮโดรเจนที่ให้กับระบบในระหว่างปฏิริการปลดปล่อยไฮโดรเจนยังส่งเสริมให้เกิดสารประกอบ MgB₂ ซึ่งถือว่าเป็นสารประกอบที่ช่วยให้ 2LiBH₄-MgH₂ สามารถเกิดปฏิริการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ ตามปฏิริการในสมการที่ 1 [32]



รูปที่ 3. วัฏจักรการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$

รูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่า ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก ตัวอย่างทั้งสองมีความจุไฮโดรเจนประมาณ 3.6 wt.% H_2 โดย nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างสมบูรณ์ภายใน 2 ชั่วโมง ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ต้องใช้เวลามากกว่าประมาณ 2 เท่า (4 ชั่วโมง) ต่อมาตัวอย่างทั้งสองถูกนำมาทำให้เกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนซึ่งดำเนินการที่อุณหภูมิ 425 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 130 bar นาน 12 ชั่วโมง จากปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่สองพบว่า nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าและให้ปริมาณไฮโดรเจนที่มากกว่าภายในช่วงเวลาเดียวกัน เช่น เมื่อเวลาผ่านไป 8 ชั่วโมง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมา 3.25 wt. % H_2 ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาน้อยกว่า 3 wt. % H_2 (รูปที่ 3) เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาในรอบที่สองน้อยกว่ารอบแรก ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนที่จะปลดปล่อยออกมาในรอบที่สาม ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจนในรอบที่สองจึงถูกดำเนินการภายใต้ความดันไฮโดรเจนที่มากขึ้น (145 bar) ในรอบที่สามและสี่ ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ปลดปล่อยไฮโดรเจนประมาณ 3.6-3.75 wt.% H_2 ภายใน 15 ชั่วโมง ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ปลดปล่อยออกมาประมาณ 3.3-3.4 wt.% H_2 ภายในช่วงเวลาเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่างานโครงสร้างของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกปรับปรุงได้ดีขึ้นหลังจากมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 ในงานวิจัยนี้ถึงแม้ปริมาณ TiCl_3 จะไม่มากนัก (1.6 wt. %) แต่ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนถูกพัฒนาให้ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มากนักเอง ส่งผลให้ค่า

ความจุไฮโดรเจนของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ยังคงมีค่ามาก (ใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา อ้างอิงค่าทางทฤษฎีที่คำนวณได้ในตารางที่ 2) ประมาณ 3.6-3.75 wt.% H_2 (95-98.6 % ของค่าทฤษฎีที่เก็บกักไฮโดรเจน) ถึงแม้ว่าจะทำการทดสอบเป็นวัฏจักรถึงสี่รอบ ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ สามารถเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรได้ ~3.5 wt. % H_2 (91.4 % ของค่าทฤษฎีที่เก็บกักไฮโดรเจน)

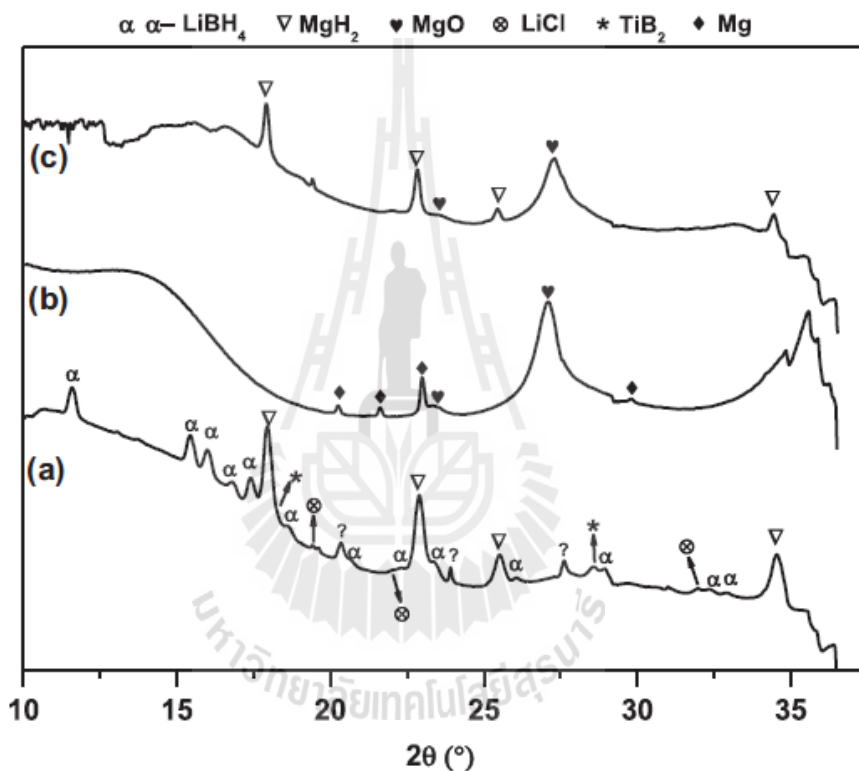


รูปที่ 4. กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียด, nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$

รูปที่ 4 เป็นกราฟมาตรฐานแสดงการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร ซึ่งคำนวณได้จากสัดส่วนปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมาในแต่ละช่วงเวลาต่อปริมาณไฮโดรเจนสูงสุดในแต่ละรอบ โดยใช้ข้อมูลจากรูปที่ 3 ในการคำนวณ จากรูปที่ 4 nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ แสดงอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนดีที่สุดทั้งสี่รอบเมื่อเทียบกับ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดและ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เช่น nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ จะใช้เวลาประมาณ 2 และ 4.5 ชั่วโมง ในการปล่อยไฮโดรเจนออกมาอย่างสมบูรณ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาในรอบที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียด ต้องใช้เวลานานถึง 3 กับ 8 และ 30 กับ 27 ชั่วโมง ตามลำดับ จากรายงานที่ผ่านมา [12] พบว่า สารประกอบ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-1 mol\% TiCl}_3$ ที่บดละเอียด ต้องใช้เวลาประมาณ 5 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$ เพื่อที่จะปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมา 95 % ดังนั้น

nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า และใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ($425\text{ }^\circ\text{C}$) ส่วนการเกิดปฏิกิริยาในรอบที่สามและสี่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ใช้เวลาประมาณ 17 ชั่วโมง เพื่อที่จะปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาอย่างสมบูรณ์ แต่ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยาในรอบที่สามของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ต้องใช้เวลาถึง 22.5 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่สามและสี่ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ มีความเร็วใกล้เคียงกัน

3.4. กลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้



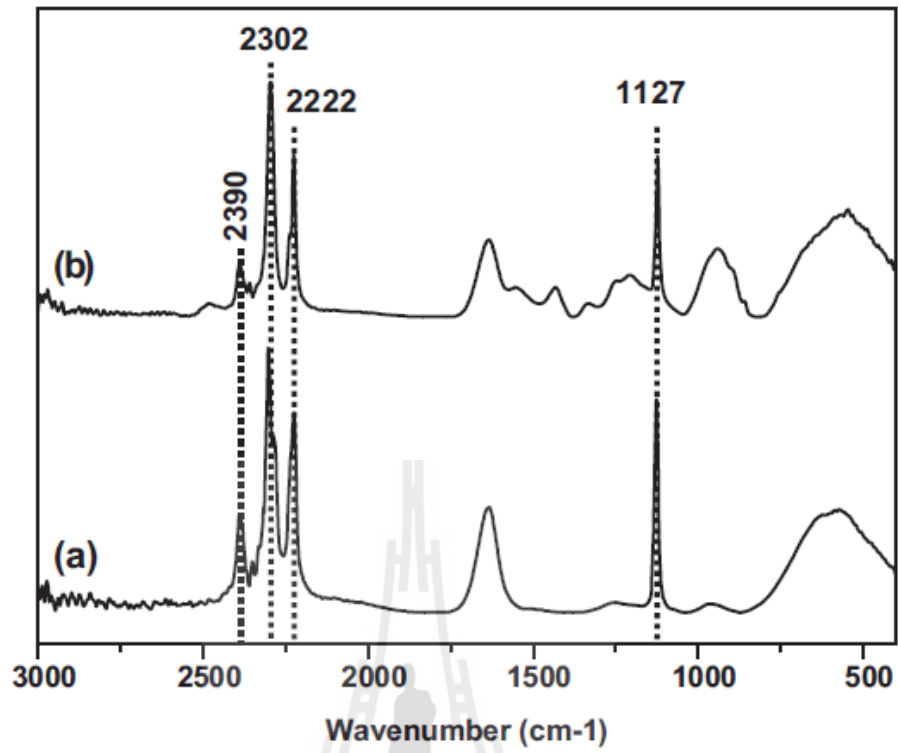
รูปที่ 5. สเปกตร้า SR-PXD ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ หลังการหลอมเหลว (a) หลังการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (b) และหลังการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (c)

กลไกเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค in situ synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD) และ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ตัวอย่างที่ถูกนำมาทำการวิเคราะห์ได้แก่ ตัวอย่างหลังการหลอมเหลว หลังการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน และหลังการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน จากรูปที่ 5 (a) กราฟฐานกว้าง (broad area) ที่พบในช่วง $2\theta=10\text{-}15^\circ$ เป็นลักษณะโครงสร้างแบบ graphite ของ RF-CAS [4, 33] นอกจากนี้

ยังพบฟิสิกเฉพาะของ α -LiBH₄, MgH₂, TiB₂ และ LiCl แต่ไม่พบฟิสิกของ TiCl₃ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในระหว่างการหลอมเหลวมี LiBH₄ บางส่วนทำปฏิกิริยากับ TiCl₃ ทั้งหมดแล้วเกิดเป็น TiB₂ และ LiCl ในขณะที่ MgH₂ ไม่เกิดปฏิกิริยาอะไรเลย เมื่อพิจารณาผล SEM-EDS ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ (รูปที่ 1 (C) และ (D)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า TiCl₃ ถูกหลอมเข้าไปใน RF-CAS อย่างสมบูรณ์แล้ว ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LiBH₄ และ TiCl₃ (ใน RF-CAS) จะช่วยยืนยันได้ว่า LiBH₄ ก็ถูกบรรจุเข้าไปใน RF-CAS เช่นเดียวกัน

หลังจากนั้นได้มีการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง 435 °C ภายใต้ความดัน 3.5 bar ไฮโดรเจน นาน 1 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน ตัวอย่างหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนแสดงฟิสิก Mg และ MgO รวมถึงลักษณะของโครงสร้าง graphite ใน RF-CAS ดังแสดงในรูปที่ 5 (b) จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่า MgH₂ เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและให้ผลิตภัณฑ์เป็น Mg สำหรับ MgO อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง Mg หรือ MgH₂ กับก๊าซ O₂ หรือความชื้นในอากาศ ในกรณีของ LiBH₄ สามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วย (i) การหายไปของฟิสิก LiBH₄ หลังปฏิกิริยา และ (ii) ปริมาณไฮโดรเจน (3.6 wt. % H₂) ที่ถูกปลดปล่อยออกในรอบที่หนึ่ง (รูปที่ 3) มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีมาก (ตารางที่ 2) ดังนั้นปริมาณไฮโดรเจนดังกล่าวจึงสื่อถึงการปลดปล่อยไฮโดรเจนของทั้ง MgH₂ และ LiBH₄ จากปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH₄ ควรได้ LiH เป็นผลิตภัณฑ์ แต่เนื่องจาก LiBH₄ ถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรภายในรูพรุนของ RF-CAS ดังนั้น LiH ที่ได้หลังจากปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนก็ยังคงอยู่ในรูพรุนของ RF-CAS ทำให้ไม่สามารถตรวจพบและพิสูจน์ทราบด้วยเทคนิค SR-PXD [18]

ต่อมาการวิเคราะห์ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน ทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง 435°C (3 °C/min) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 100-120 bar และให้อุณหภูมิคงที่ที่ 435 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จากรูปที่ 5 (c) พบฟิสิกของ MgH₂ พร้อมกับฟิสิกของ MgO การตรวจพบ MgH₂ หลังจากปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน แสดงว่า Mg เกิดปฏิกิริยากับ H₂ และให้ MgH₂ กลับมาในส่วนของ LiBH₄ เนื่องจากถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรภายในรูพรุนของ RF-CAS จึงไม่สามารถถูกตรวจพบด้วยเทคนิค SR-PXD ดังนั้นเทคนิค FTIR จึงถูกนำมาใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างหลังการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน เพื่อพิสูจน์การผันกลับได้ของ LiBH₄ รูปที่ 6 (a) แสดงฟิสิกเฉพาะของ LiBH₄ บริสุทธิ์ที่ 2390, 2302, 2222 cm⁻¹ (BH₄⁻ stretching) และ 1127 cm⁻¹ (BH₄⁻ bending) [34, 35] และจากรูปที่ 6 (b) ตัวอย่างแสดงลักษณะฟิสิกที่เหมือนกับ LiBH₄ บริสุทธิ์ทั้งหมด ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่า LiBH₄ สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้



รูปที่ 6. กราฟ FTIR ของ LiBH₄ บริสุทธิ์ (a) และ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ หลังเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน (b)

บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการทดลอง

nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ซึ่งใช้เป็นวัสดุเก็บกักไฮโดรเจนถูกเตรียมขึ้นจากการบรรจุระดับนาโนเมตรของ (i) 1.6 wt. % ตัวเร่งปฏิกิริยา TiCl_3 (ด้วยวิธีการแช่ในสารละลาย TiCl_3 และระเหยตัวทำละลายออกไป) และ (ii) สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (ด้วยวิธีการหลอมเหลว) เข้าไปในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรที่เตรียมจากพอลิเมอร์ชนิด resorcinol formaldehyde (RF-CAS) ความสำเร็จในการบรรจุในระดับนาโนเมตรของ TiCl_3 และสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกยืนยันด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption และ SEM-EDS ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ถูกยืนยันด้วยเทคนิค SR-PXD และ FTIR ในกรณีอัตราการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน พบว่า nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ ใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมงในการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาอย่างสมบูรณ์ในรอบแรก ในขณะที่ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดต้องใช้เวลานานถึง 4 และมากกว่า 25 ชั่วโมง ตามลำดับ นอกจากนี้ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยและเก็บกักหลังจากการเกิดปฏิกิริยาเป็นวัฏจักร (4 รอบ) ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ มีค่าอยู่ในช่วง 3.6-3.75 wt.% H_2 (95-98.6 % ของค่าทฤษฎีที่เก็บกักไฮโดรเจน) ซึ่งสูงกว่าของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (3.5 wt.% H_2 คิดเป็น 91.4% ของค่าทฤษฎีที่เก็บกักไฮโดรเจน) ที่อุณหภูมิเดียวกัน จากการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่าการเติม TiCl_3 เข้าไปใน nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของระบบได้อย่างมีนัยสำคัญ และช่วยคงปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมาให้มีค่าใกล้เคียงกับการปลดปล่อยในรอบแรกๆ แม้ว่าจะทำการทดสอบหลายวัฏจักร

บรรณานุกรม

- [1] Fang ZZ, Kang XD, Wang P. Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 by mechanical milling with various carbon additives. *Int J Hydrog Energy* 2010; 35: 8247-52.
- [2] Xu J, Cao J, Yu X, Zou Z, Akins DL, Yang H. Enhanced catalytic hydrogen release of LiBH_4 by carbon-supported Pt nanoparticle. *J Alloys Compd* 2010; 490: 88-92.
- [3] Bösenberg U, Doppiu S, Mosegaard L, Berkhardarian G, Eigen N, Borgschulte A, et al. Hydrogen sorption properties of MgH_2 - LiBH_4 composites. *Acta Materialia* 2007; 55: 3951-8.
- [4] Gosalawit-Utke R, Nielsen TK, Saldan I, Laipple D, Cerenius Y, Jensen TR, et al. Nanoconfined 2LiBH_4 - MgH_2 prepared by direct melt infiltration into nanoporous materials. *J Phys Chem C* 2011; 115: 10903-10.
- [5] Gross AF, Vajo JJ, Van Atta SL, Olson GL. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous scaffold. *J Phys Chem C* 2008; 112: 5651-7.
- [6] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999; 288: 217-25.
- [7] Lu J, Choi YJ, Fang ZZ, Sohn HY, Rönnebro E. Hydrogen storage properties of nanosized MgH_2 - 0.1TiH_2 prepared by ultrahigh-energy-high-pressure milling. *J Am Chem Soc* 2009; 131: 15843-52.
- [8] Hao S, Sholl DS. Effect of TiH_2 -induced strain on thermodynamics of hydrogen release from MgH_2 . *J Phys Chem C* 2012; 116: 2045-50.
- [9] Yu XB, Grant DM, Walker GS. Dehydrogenation of LiBH_4 destabilized with various oxides. *J Phys Chem C* 2009; 113: 17945-9.
- [10] Mao JF, Wu Z, Chen TJ, Weng BC, Xu NX, Huang TS, et al. Improved hydrogen storage of LiBH_4 catalyzed magnesium. *J Phys Chem C* 2007; 111: 12495-8.
- [11] Yu XB, Grant DM, Walker GS. A new dehydrogenation mechanism for reversible multicomponent borohydride systems and the role of Li-Mg alloys. *Chem Commun* 2006; 37: 3906-8.
- [12] Sridechprasat P, Suttisawat Y, Rangsunvigit P, Kitiyana B, Kulprathipanja S. Catalyzed LiBH_4 and MgH_2 mixture for hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy* 2011; 36: 1200-5.
- [13] Liu BH, Zhang BJ, Jiang Y. Hydrogen storage performance of $\text{LiBH}_4+1/2\text{MgH}_2$ composites improved by Ce-based additive. *Int J Hydrog Energy* 2011; 36: 5418-24.
- [14] Gross AF, Ahn CC, Van Atta SL, Liu P, Vajo JJ. Fabrication and hydrogen sorption behavior of nanoparticulate MgH_2 incorporated in a porous carbon host. *Nanotechnology* 2009; 20: 204005.

- [15] Paskevicius M, Tian HY, Sheppard DA, Webb CJ, Pitt MP, Gray EM, et al. Magnesium hydride formation within carbon aerogel. *J Phys Chem C* 2011; 115: 1757-66.
- [16] Nielsen TK, Manickam K, Hirscher M, Besenbacher F, Jensen TR. Confinement of MgH_2 nanocluster within nanoporous aerogel scaffold materials. *ACS Nano* 2009; 3: 3521-8.
- [17] Gao J, Adelhelm P, Verkuijlen MHW, Rongeat C, Herrich M, van Bentum PJM, et al. Confinement of NaAlH_4 in nanoporous carbon: impact on H_2 release, reversibility, and thermodynamics. *J Phys Chem C* 2010; 114: 4675-82.
- [18] Gosalawit-Utke R, Nielsen TK, Pranzas K, Saldan I, Pistidda C, Karimi F, et al. $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ in a resorcinol-furfural carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *J Phys Chem C* 2011; 116: 1526-34.
- [19] Nielsen TK, Bösenberg U, Gosalawit R, Dornheim M, Cerenius Y, Besenbacher F, et al. Reversible nanoconfined chemical reaction. *ACS Nano* 2010; 4: 3903-8.
- [20] Mulas G, Campesi R, Garroni S, Napolitano E, Milanese C, Dolci F, et al. Hydrogen storage in $2\text{NaBH}_4\text{-MgH}_2$ mixtures: destabilization by additives and nanoconfinement. *J Alloys Compd* 2012; 536: S236-40.
- [21] Lee HS, Lee YS, Suh JY, Kim M, Yu JS, Cho YW. Enhanced desorption and absorption properties of eutectic $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ infiltrated into mesoporous carbon. *J Phys Chem C* 2011; 115: 20027-35.
- [22] Nielsen TK, Polanski M, Zasada D, Javadian P, Besenbacher F, Bystrzycki J, et al. Improved hydrogen storage kinetics of nanoconfined NaAlH_4 catalyzed with TiCl_3 nanoparticles. *ACS Nano* 2011; 5: 4056-64.
- [23] Bösenberg U, Vainio U, Pranzas PK, von Colbe JMB, Goerigk G, Weiter E, et al. On the chemical state and distribution of Zr and V-based additives in reactive hydride composites. *Nanotechnology* 2009; 20: 204003.
- [24] Deprez E, Munoz-Marquez MA, Roldan MA, Prestipino C, Palomares FJ, Minella CB, et al. Oxidation state and local structure of Ti-based additives in the reactive hydride composite $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$. *J Phys Chem C* 2010; 114: 3309-17.
- [25] Fan MQ, Sun LX, Zhang Y, Xu F, Zhang J, Chu HL. The catalytic effect of additive Nb_2O_5 on the reversible hydrogen storage performance of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite. *Int J Hydrog Energy* 2008; 33: 74-80.
- [26] Li WC, Lu AH, Weidenthaler C, Schüth F. Hard-templating pathway to create mesoporous magnesium oxide. *Chem Mater* 2004; 16: 5676-81.

- [27] Halsey G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J Chem Phys* 1948; 16: 931-8.
- [28] de Boer JH, Linsen BG, Plas Th, Zondervan GJ. Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimension of carbon blacks by the t method. *J Catal* 1969; 4: 649-53.
- [29] Brunauer S, Emmet P, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1939; 60: 309-19.
- [30] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc* 1951; 73: 373-80.
- [31] Cerenius Y, Ståhl K, Svelsson LA, Ursby T, Oskarsson Å, Albertsson J, et al. The crystallography beamline I711 at MAX II. *J Synchrotron Rad* 2000; 7: 203-8.
- [32] Yan Y, Li HW, Maekawa H, Miwa K, Towata S, Orimo S. Formation of intermediate compound $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ during the dehydrogenation process of the $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ system. *J Phys Chem C* 2011; 115: 19419-23.
- [33] Li J, Wang X, Huang Q, Gamboa S, Sebastian PJ. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *J Power Sources* 2006; 158: 784-8.
- [34] Wan X, Shaw LL. Novel dehydrogenation properties derived from nanoscale LiBH_4 . *Acta Mater* 2011; 59: 4606-15.
- [35] Wu X, Wang X, Cao G, Li S, Ge H, Chen L, et al. Hydrogen storage properties of $\text{LiBH}_4\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ composites. *J Alloys Compd* 2012; 517: 127-31.

ประวัติผู้วิจัย

- ชื่อ (ภาษาไทย) ระบุ ราพี โกศลวิตร-อุทเคอ
(ภาษาอังกฤษ) Rapee Gosalawit-Utke
- เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3416 01161 044
- ตำแหน่งปัจจุบัน ผศ.ดร.
- หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail
สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-224-654 โทรสาร 044-224-185
Email: rapee.g@sut.ac.th
- ประวัติการศึกษา
พ.ศ. 2545 ว.ท.บ. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 (3.91) มหาวิทยาลัยขอนแก่น
พ.ศ. 2550 Ph.D. (Polymer Science) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Proton exchange membranes, fuel cells, solid-state metal hydrides, hydrogen storage systems
- ผลงานวิจัย
 - R. Gosalawit-Utke*, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisopa, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Destabilization of LiBH₄ by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. . *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 5019. (IF=4.054)
 - R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. Laipple, J. Puzkiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. 2LiBH₄-MgH₂-0.13TiCl₄ confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 599, 78. (IF=2.390)
 - J. Puzkiel*, F. Gennari, P. A. Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Clobe, T. Klassen, M. Dornheim. Sorption behavior of

- the MgH₂-Mg₂FeH₆ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 14618. (IF=4.054)
4. I. Saldan*, M. Schulze, C. Pistidda, T. Gosalawit-Utke, O. Zavarotynska, L. H. Rude, J. Skibsted, D. Hasse, Y. Cerenius, T.R. Jensen, G. Spoto, M. Baricco, K. Taube, M. Dornheim. Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB₂ System. *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 17360. (IF=4.805)
 5. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puszkeil, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 3275. (IF=4.054)
 6. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 1932. (IF=4.054)
 7. I. Saldan*, R. Gosalawit-Utke, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klasen. Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB₂ System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7010-7015. (IF=4.805)
 8. R. Gosalawit-Utke*, T. K. Nielsen, K. Pranzas, I. Saldan, C. Pistidda, F. Karimi, D. Laipple, J. Skibsted, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim. 2LiBH₄-MgH₂ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 1526-1534. (IF=4.805)
 9. R. Gosalawit-Utke*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann. Ca(BH₄)₂-MgF₂ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 3762-3768. (IF=4.805)

10. R. Gosalawit-Utke*, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 10903-10910. (IF=4.805)
11. C. Bonatto Minella*, G. Barkhordarian, S. Garroni, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, C. Rongeat, O. Gutfleisch, T. R. Jensen, Y. Cerenius, M. D. Baro, R. Bormann, T. Klassen, M. Dornheim. Effect of Transition Metal Fluorides on Reversible Formation of Ca(BH₄)₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 2497-2504. (IF=4.805)
12. J. Yana, P. Nimmanpipug*, S. Chirachanchai, R. Gosalawit, S. Dokmaisrijan, S. Vannarat, T. Vilaithong, V. S. Lee. Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes. *Polymer* 2010, 51, 4631-4638. (IF=3.438)
13. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolores Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner. Synthesis of amorphous Mg(BH₄)₂ from MgB₂ and H₂ at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508, 212-215. (IF=2.289)
14. R. Gosalawit*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann. LiF-MgB₂ System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 10291-10296. (IF=4.805)
15. T. K. Nielsen*, U. Bösenburg, R. Gosalawit, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T. R. Jensen. A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 2010, 4, 2903-3908. (IF=11.421)
16. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Figoli. Physicochemical and Electrochemical Characterizations of Organically Montmorillonite (OMMT)/Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Composite Membranes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering on Membrane Reactors* 2010, 5, 60-65. (IF=0.758)
17. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Basile, A. Iulianelli. Thermo and electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes and Krytox-Si-Nafion composite membrane. *Desalination* 2009, 235, 293-305. (IF=2.590)

18. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Sulfonated montmorillonite (SMMT)/sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Membrane Science* 2008, 323, 337-346. (IF=3.850)
19. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Krytox-Montmorillonite-Nafion nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid State Ionics* 2007, 178, 1627-1635. (IF=2.646)
20. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, H. Manuspiya, E. Traversa. Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. *Catalysis Today* 2006, 118, 259-265. (IF=3.407)

* Corresponding author

