



รายงานการวิจัย

การปรับปรุงประสิทธิภาพการบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร โดยกระบวนการบดก่อนบรรจุ เพื่อเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนชนิดผันกลับได้
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

Improvement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined into nanoporous carbon aerogel scaffold by premilling technique for reversible hydrogen storage application in fuel cells

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การปรับปรุงประสิทธิภาพการบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร โดยกระบวนการบดก่อนบรรจุ เพื่อเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนชนิดผันกลับได้

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

Improvement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined into nanoporous carbon aerogel scaffold by premilling technique for reversible hydrogen storage application in fuel cells

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวโสภิตา เทียงวิริยะ

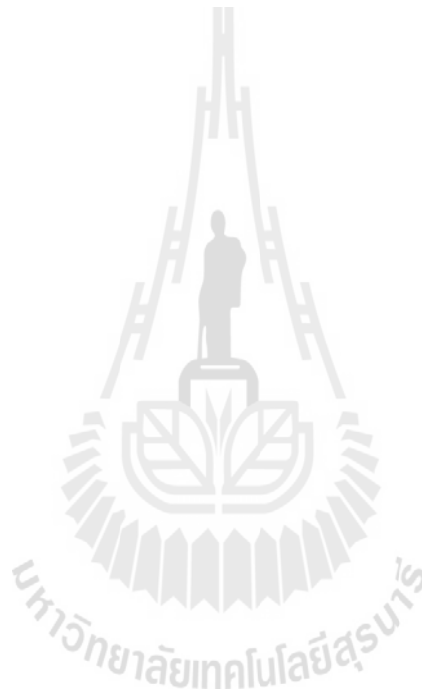
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม/พ.ศ. 2558

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (โครงการ SUT1-102-56-12-42) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (โครงการ TRG5680094) สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณ ดร. Yngve Cerenius (beam line I711, The Max-II synchrotron, Lund, Sweden) สำหรับการอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค in situ synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD) และ ดร. Yangling Hua (ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี) สำหรับคำแนะนำและช่วยเหลือในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Solid state magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR)



บทคัดย่อภาษาไทย

เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 และ MgH_2 ในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS) โดยวิธีการลดขนาดอนุภาคของ MgH_2 ด้วยการบด MgH_2 ก่อนการบรรจุ โดย MgH_2 ถูกบดก่อนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วบดผสมกับ LiBH_4 และทำการบรรจุระดับนาโนเมตร (nanoconfinement) ในรูพรุนของ CAS ได้เป็นตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 เทคนิค N_2 adsorption-desorption และ SEM-EDS-mapping ยืนยันว่าประสิทธิภาพการบรรจุระดับนาโนเมตรของสารประกอบไฮโดรเจนขึ้นเมื่อมีการบด MgH_2 ก่อนการบรรจุ กลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 พบว่าเกิดเพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ 345°C ในขณะที่ตัวอย่างที่ไม่ได้บด MgH_2 ก่อนการบรรจุ เกิดปฏิกิริยาหลายขั้นตอนที่อุณหภูมิสูงถึง 430°C และยังปล่อยก๊าซ B_2H_6 ออกมาด้วยในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการบด MgH_2 ก่อนการบรรจุ ($\Delta E_A = 31.9$ และ 55.8 kJ/mol ของ LiBH_4 และ MgH_2 ตามลำดับ) ซึ่งส่งผลให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาดังกล่าวเพิ่มขึ้นประมาณสองเท่า เมื่อดำเนินปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ 320°C ความดันไฮโดรเจน 3-4 บาร์ พบว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 ปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมาถึง 4.96 wt. % ในขณะที่ตัวอย่างที่ไม่ได้บด MgH_2 ก่อนปล่อยก๊าซออกมาเพียง 4.30 wt. % ซึ่งเป็นปริมาณของก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและ B_2H_6 ดังนั้นตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 นอกจากจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแล้วยังยับยั้งการปลดปล่อยก๊าซ B_2H_6 ด้วย รวมถึงสามารถเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำ ($T = 320^\circ\text{C}$) กว่าระบบ 2LiBH_4 - MgH_2 ระบบอื่นๆ ที่มีการพัฒนาก่อนหน้านี้

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

To improve nanoconfinement of LiBH_4 and MgH_2 in carbon aerogel scaffold (CAS), particle size reduction of MgH_2 by premilling technique before melt infiltration is proposed. MgH_2 is premilled for 5 h prior to milling with LiBH_4 and nanoconfinement in CAS to obtain nanoconfined 2 LiBH_4 -premilled MgH_2 . Significant confinement of both LiBH_4 and MgH_2 in CAS, confirmed by SEM-EDS-mapping results, is achieved due to MgH_2 premilling. Due to effective nanoconfinement, enhancement of CAS:hydride composite weight ratio to 1:1, resulting in increase of hydrogen storage capacity, is possible. Nanoconfined 2 LiBH_4 -premilled MgH_2 reveals a single-step dehydrogenation at 345 °C with no B_2H_6 release, while dehydrogenation of nanoconfined sample without MgH_2 premilling performs in multiple steps at elevated temperatures (up to 430 °C) together with considerable amount of B_2H_6 release. Activation energy (E_A) for the main dehydrogenation of nanoconfined 2 LiBH_4 -premilled MgH_2 is considerably lower than those of LiBH_4 and MgH_2 of bulk 2 LiBH_4 - MgH_2 ($\Delta E_A = 31.9$ and 55.8 kJ/mol with respect to LiBH_4 and MgH_2 , respectively). Approximately twice faster dehydrogenation rate are accomplished after MgH_2 premilling. Three hydrogen release ($T=320$ °C, $P(\text{H}_2)=3-4$ bar) and uptake ($T=320-325$ °C, $P(\text{H}_2)=84$ bar) cycles of nanoconfined 2 LiBH_4 -premilled MgH_2 reveal up to 4.96 wt. % H_2 (10 wt. % H_2 with respect to hydride composite content), while the 1st desorption of nanoconfined sample without MgH_2 premilling gives 4.30 wt. % of combined B_2H_6 and H_2 gases. It should be remarked that not only kinetic improvement and B_2H_6 suppression are obtained by MgH_2 premilling, but also the lowest dehydrogenation temperature ($T=320$ °C) among other modified 2 LiBH_4 - MgH_2 systems is acquired.

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	
1. วัสดุและสารเคมี	5
2. การเตรียมตัวอย่าง	5
2.1. การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS)	5
2.2. การเตรียมวัสดุคอมโพสิต 2LiBH ₄ -premilled MgH ₂	6
2.3. การบรรจุวัสดุคอมโพสิต 2LiBH ₄ -MgH ₂ ใน CAS โดยวิธีการหลอมเหลว	6
3. การวิเคราะห์คุณสมบัติ	6
3.1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N ₂ adsorption-desorption	6
3.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS-elemental mapping	7
3.3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค simultaneous DSC-TG-MS	7
3.4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค <i>In situ</i> synchrotron radiation powder X – ray diffraction	8
3.5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	8
3.6. การวิเคราะห์อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน	8

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.7. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค solid-state ^{11}B และ ^1H magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR)	9
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	10
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการทดลอง	27
บรรณานุกรม	28
ประวัติผู้วิจัย	32



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1. คุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของ CAS, nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$	10



สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. รูป SEM และ elemental analysis (ผลจาก EDS) ที่บริเวณผิวของตัวอย่าง (\times) และบริเวณภายในชิ้นตัวอย่างที่ถูกเจียน (+) ของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A, C, และ F ตามลำดับ) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ (B, D และ F ตามลำดับ)	11
2. รูป SEM และ elemental (B และ Mg) mapping ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A, C, และ E) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ (B, D, และ F)	13
3. กราฟความร้อน DSC-TG-MS ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ (B)	14
4. ภาพแสดงการกระจายตัวของ MgH_2 และ LiBH_4 หลังการหลอมเหลว เข้าไปในรูพรุนของ CAS ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ (B)	16
5. สเปกตรัม in situ SR-PXD ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน (อุณหภูมิห้องถึง $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C/นาท}$) ความดันไฮโดรเจน 5 บาร์)	18
6. สเปกตรัม FTIR ของ LiBH_4 (a) และ ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ หลังการหลอมเหลว (b), หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (c), และหลังทำปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (d)	19
7. สเปกตรัม solid-state $^1\text{H MAS NMR}$ ของ MgH_2 , LiBH_4 และ ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ หลังปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (* spinning side band)	20

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
8. กราฟความร้อน DSC ระหว่างเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ heating rate 2, 5, 10, และ 15 °C/min (A) และ Kissinger plot (B) ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH ₄ -premilled MgH ₂	21
9. ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและการผันกลับได้ ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH ₄ -premilled MgH ₂ เทียบกับตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH ₄ -MgH ₂	23
10. กราฟ simultaneous DSC-MS ระหว่างเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน รอบที่ 2 ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH ₄ -premilled MgH ₂	24
11. สเปกตรัม solid-state ¹¹ B (A) และ ¹ H (B) MAS NMR ของ LiBH ₄ , MgH ₂ และ nanoconfined 2LiBH ₄ -premilled MgH ₂ หลังปฏิกิริยาปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรก (a) และหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 (ที่ 300 °C นาน 1 ชั่วโมง) (b) (* = spinning sideband)	26

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

สารไฮไดรด์เชิงซ้อนของโลหะเบาที่มีประจุบวก เช่น Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} และ Na^+ และ โบโรไฮไดรด์ (BH_4)⁻ ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางสำหรับประยุกต์ใช้งานทางด้านการกักเก็บไฮโดรเจน เนื่องจากสารเหล่านี้มีความจุไฮโดรเจนสูง (มากกว่า 10 wt. % H_2) [1] แต่อย่างไรก็ตามพันธะ B-H เป็นพันธะโควาเลนต์ที่เสถียรและแข็งแรงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน (dehydrogenation and rehydrogenation) ได้ยาก ตัวอย่างเช่นลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4) ต้องการอุณหภูมิที่ใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนสูงมากกว่า 400 °C และสภาวะที่ใช้ในการกักเก็บไฮโดรเจนสูงถึง 600 °C ที่ความดัน 35 MPa ซึ่งถือเป็นสภาวะที่รุนแรงมาก [1, 2] ดังนั้นเพื่อที่จะแก้ไขปัญหาดังกล่าวการเตรียมสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ (Reactive hydride composite, RHC) จึงถูกดำเนินการ แมกนีเซียมไฮไดรด์ (Magnesium hydride, MgH_2) เป็นที่นิยมนำมาเตรียมเป็นสารประกอบคอมโพสิตกับ LiBH_4 เนื่องจาก MgH_2 จะช่วยลดความเสถียร (destabilization) ของ LiBH_4 โดยการเกิดเป็นแมกนีเซียมไดโบไรด์ (Magnesiumdiboride, MgB_2) ระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนดังสมการที่ (1) ซึ่งเมื่อกลไกเกิดตามสมการนี้จะช่วยลดค่าพลังงานการสลายพันธะ (enthalpy) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนลง 25 kJ/mol H_2 [4,5]



แต่อย่างไรก็ตามระบบนี้ก็ยังใช้เวลานานถึง 25 ชั่วโมงและอุณหภูมิสูงมากกว่า 400 °C สำหรับการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์[4] นอกจากนี้เมื่อเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรพบว่าสารประกอบคอมโพสิตดังกล่าวจะเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (agglomeration) ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนลดลง [6] ดังนั้นการบรรจุระดับนาโนเมตร (nanoconfinement) ของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใน

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffolded, CAS) ซึ่งเตรียมโดยวิธีการแช่ในสารละลายของไฮโดรเจน (solution impregnation) และวิธีการหลอมเหลวโดยตรง (direct melt infiltration) จึงถูกดำเนินการเพื่อคงขนาดอนุภาคให้อยู่ในระดับนาโนเมตรตลอดการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยา และเป็นการลดระยะเวลาแพร่ผ่านของไฮโดรเจนเพื่อเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบคอมโพสิต [8-10] จากการทดลองพบว่า $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุใน CAS ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาที่อุณหภูมิค่อนข้างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่บดละเอียด โดยอุณหภูมิที่ปลดปล่อยไฮโดรเจนอยู่ในช่วง $326\text{-}332\text{ }^\circ\text{C}$ ในขณะที่ตัวอย่างที่บดละเอียดจะเกิดที่อุณหภูมิ $364\text{ }^\circ\text{C}$ [7-9] นอกจากนี้การปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างที่บรรจุใน CAS จะเกิดเร็วกว่าตัวอย่างที่บดละเอียดถึง 10 เท่า แม้ว่าหลังการบรรจุระดับนาโนเมตรของสารประกอบไฮไดรด์จะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ แต่ก็ยังใช้อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดได้อย่างสมบูรณ์ เช่น ตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บรรจุใน CAS ที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมเหลวโดยตรงและด้วยวิธีการแช่ในสารละลายใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ $425\text{ }^\circ\text{C}$ และ $390\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ [7, 9] และจากตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุใน CAS ด้วยวิธีการหลอมเหลวโดยตรง พบว่าการบรรจุ MgH_2 เข้าไปใน CAS ทำได้ยากเนื่องจาก MgH_2 มีจุดหลอมเหลวสูง [9]

ในงานวิจัยนี้การพัฒนาประสิทธิภาพการบรรจุระดับนาโนเมตรของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใน CAS ทำได้โดยการบด MgH_2 ให้ละเอียดก่อนที่จะนำมาบดผสมกับ LiBH_4 แล้วจึงบรรจุเข้าไปในรูพรุนของ CAS โดยการหลอมเหลว แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าการบด MgH_2 เป็นเวลานานๆ จะช่วยลดขนาดอนุภาคซึ่งส่งผลให้การบรรจุง่ายขึ้น แต่ในระหว่างการบดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนสามารถเกิดขึ้นได้ทำให้ความจุไฮโดรเจนลดลง ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงบด MgH_2 เพียง 5 ชั่วโมงเท่านั้น เพื่อลดขนาดอนุภาคและป้องกันไม่ให้เกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจนมากเกินไปในระหว่างบด และเพื่อให้ได้ค่าความจุไฮโดรเจนที่สูงขึ้นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CAS: $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ จึงถูกเพิ่มจาก 2:1 (ในงานที่ผ่านมา) เป็น 1:1 การยืนยันผลการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 และ MgH_2 ดำเนินการโดยใช้เทคนิค N_2 adsorption-desorption และ scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy-elemental mapping (SEM-EDS-mapping) ในส่วนของอุณหภูมิ

และปริมาณไฮโดรเจนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยถูกศึกษาด้วยเทคนิค simultaneous differential scanning calorimetry-thermogravimetry-mass spectroscopy (DSC-TG-MS) กลไกระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค in situ synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และ solid-state ^1H and ^{11}B magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_A) ในระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนและอัตราเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจนถูกศึกษาด้วยเทคนิค DSC และ titration ตามลำดับ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS) จากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด resorcinol-formaldehyde
2. เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยการบด MgH_2 ก่อน (premilled MgH_2) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (เพื่อลดขนาดอนุภาคของ MgH_2 และเพิ่มประสิทธิภาพการบรรจุใน CAS) แล้วจึงนำไปผสมกับ LiBH_4
3. เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิตตามข้อ 2 ให้อยู่ในระดับนาโนเมตรโดยการบรรจุสารประกอบคอมโพสิตดังกล่าวใน CAS ด้วยวิธีการหลอมเหลว
4. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจนเบื้องต้นระหว่างระบบที่บด MgH_2 ก่อนผสมกับ LiBH_4 และระบบที่ผสมปกติ
5. เพื่อศึกษาอุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ
6. เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจน
7. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS) จากวัสดุพอลิเมอร์ชนิด resorcinol-formaldehyde พร้อมทั้งวัดความเป็นรูพรุนของวัสดุดังกล่าวด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption

2. เตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยการบด MgH_2 ก่อน (premilled MgH_2) นาน 5 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปบดผสมกับ LiBH_4 โดยใช้เทคนิค ball-milling
3. การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปใน CAS สามารถทำได้โดยใช้ test station ที่คณะผู้วิจัยประกอบขึ้นเอง ณ ห้องปฏิบัติการ สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
4. ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคไฮโดรเจนใน CAS ด้วยเทคนิค SEM-EDS-mapping
5. การวิเคราะห์และการศึกษาสมบัติบางประเภท เช่น การวัดอุณหภูมิและกลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยเทคนิค DSC-TGA
6. การศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจน ทำได้ด้วยเทคนิค XRD, FTIR และ solid state MAS NMR สำหรับการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิต่างๆ ดำเนินการด้วยเทคนิค in-situ SR-PXD
7. การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัฏจักรทำได้โดยใช้เครื่อง carefully calibrated Sievert's-type apparatus

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่น ศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Int. J. Hydrogen Energy (2014) 39, 15614-15626 (IF = 3.31)

บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

1. วัสดุและสารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง มีดังนี้

- เรโซซินอล (Resorcinol) 99%, Sigma-Aldrich
- สารละลายฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) 37 wt.% ในน้ำที่มีเมทานอล 10-15 wt. %, QrëC™
- โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3) 99.999 %, Sigma-Aldrich
- ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4) 95.0%, Acros
- แมกนีเซียมไฮไดรด์ (Magnesium hydride, MgH_2) 95.0%, Acros
- อะซิโตน (Acetone) Labscan

2. การเตรียมตัวอย่าง

2.1. การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS)

นำ resorcinol (20.0000 g), formaldehyde (27.40 mL), น้ำปราศจากไอออน (DI water) (14.20 mL) และ Na_2CO_3 (0.0960 g) ใส่ลงในบีกเกอร์ คนอย่างต่อเนื่องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นถ่ายสารละลายลงในขวดโพลีสไตรีน ปิดฝาให้แน่น นำไปบ่ม (age) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และที่ 90 °C อีก 72 ชั่วโมงตามลำดับ แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำเจลที่ได้ไปแช่ในอะซิโตน 3 ครั้งภายในเวลา 2 วัน ทิ้งไว้ให้แห้งในตู้ดูดควัน แล้วตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ ก่อนนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C (heating rate 2.6 °C/นาที) ภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องก็จะได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS) ก่อนนำ CAS ไปใช้งานต้องทำการไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนต่างๆ ออกก่อนโดยการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2.2. การเตรียมวัสดุคอมโพสิต 2LiBH_4 -premilled MgH_2

บด MgH_2 โดยใช้เทคนิค high energy ball milling เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ความเร็วรอบ 1725 รอบ/นาที และอัตราส่วนน้ำหนักลูกบอลกับสารประกอบไฮโดรไดร เป็น 10:1 จะได้ตัวอย่าง MgH_2 ที่บดก่อน (premilled MgH_2) จากนั้นนำ premilled MgH_2 มาบดรวมกับ LiBH_4 อีกครั้งในอัตราส่วนโดยโมลเป็น 2:1 (LiBH_4 : MgH_2) โดยใช้ความเร็วรอบ เวลาในการบด และอัตราส่วนน้ำหนักลูกบอลกับกับสารประกอบไฮโดรไดรเหมือนกับ premilled MgH_2 จะได้วัสดุคอมโพสิต 2LiBH_4 -premilled MgH_2 นอกจากนี้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวอย่างที่ไม่ได้บด MgH_2 ก่อน สารประกอบคอมโพสิตของ 2LiBH_4 - MgH_2 ก็ถูกเตรียมขึ้นเช่นเดียวกัน

2.3. การบรรจุวัสดุคอมโพสิต 2LiBH_4 - MgH_2 ใน CAS โดยวิธีการหลอมเหลว

บดผสมวัสดุคอมโพสิต 2LiBH_4 -premilled MgH_2 กับ CAS ในโถรงบดสาร โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็น 1: 1 (2LiBH_4 -premilled MgH_2 : CAS) จากนั้นนำของผสมระหว่าง 2LiBH_4 -premilled MgH_2 กับ CAS ที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $310\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{นาที}$) ภายใต้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจน 64 บาร์ เป็นเวลา 30 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จะได้ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 สำหรับตัวอย่าง 2LiBH_4 - MgH_2 ที่ไม่ได้บด MgH_2 ก่อน ก็ถูกบรรจุเข้าไปใน CAS ที่สภาวะเดียวกันกับตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 ทำให้ได้ตัวอย่างเป็น nanoconfined 2LiBH_4 - MgH_2

3. การวิเคราะห์คุณสมบัติ

3.1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption

CAS ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติการดูดซับและการคายแก๊สเพื่อหาปริมาณพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเครื่อง Nova 2200e surface-area and pore-size analyzer โดยก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างจะถูก degas ที่อุณหภูมิ $120\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลาหลายชั่วโมง ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายจะถูกวัดในช่วง 0 ถึง 1 (p/p_0) ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับ หลังจากนั้นข้อมูลที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย t-plot method [12, 13], Brunner Emmet Teller (BET) method [14] และ Barrett Joyner Halenda (BJH) method [15] และปริมาตรโดยรวมจะถูกคำนวณจากจุดเดียวที่ $p/p_0 \sim 1$

3.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS-elemental mapping

ตัวอย่างถูกติดลงบน sample holder โดยใช้กาวเงิน (silver glue) จากนั้นนำไปฉายด้วยโลหะแพลทินัม (Pt) ใช้กระแสไฟฟ้า 30 mA เป็นเวลา 30 วินาทีในสภาวะสุญญากาศ แล้วจึงนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) (Auriga instrument from Zeiss, Germany) สำหรับการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและธาตุภายในชิ้นตัวอย่าง เทคนิค focused ion beam technique (FIB) ถูกนำมาใช้ โดยตัวอย่างจะถูกตัดด้วยลำไอออนของธาตุแกลเลียม (Ga) ที่มีพลังงาน 30 kV นอกจากนี้เรายังทำการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุที่อยู่ในตัวอย่างด้วยโดยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (an EDAX Inc, USA) โปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง คือ EDS Genesis

3.3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค simultaneous DSC-TG-MS

การวิเคราะห์ตัวอย่าง (nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$) ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetric analysis (TG) เพื่อศึกษาการสลายตัวของสารถูกดำเนินการโดยใช้เครื่อง Netzsch STA 449F3 Jupiter สารตัวอย่างหนักประมาณ 10-15 มิลลิกรัมถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง $500\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C/นาท}$) ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไดโบรเจน (diborane, B_2H_6) ที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างขณะทำการวิเคราะห์จะถูกตรวจวัดด้วยเครื่อง Netzsch QMS 403C mass spectrometer (MS) การคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_A) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนสามารถทำได้จากการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างจนถึง $500\text{ }^\circ\text{C}$ ที่ heating rate ต่างกันคือ 2, 5, 10, และ $15\text{ }^\circ\text{C/นาท}$ แล้วนำค่า peak temperature ของแต่ละ heating rate มาทำ curve fitting เพื่อหาตำแหน่งที่แน่นอนโดยใช้โปรแกรม Magic Plot แล้วใช้สมการ Kissinger คำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(k_0/E_A) \quad (2)$$

โดย β = heating rate, T_p = peak temperature ของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนได้จากกราฟ DSC, R = ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), และ k_0 = ค่าคงที่

3.4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค *In situ* synchrotron radiation powder X – ray diffraction

การวิเคราะห์โดยเทคนิค *In situ* synchrotron radiation powder X – ray diffraction (SR – PXD) สารตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์ที่ MAX II Synchrotron, beamline I711, MAX – Lab, Lund, ประเทศสวีเดน ตัวอย่างจะถูกวัดโดยใช้ MAR 165 CCD detector และรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.94608 และ 1.072 Å การเตรียมตัวอย่างทำใน glove box โดยสารตัวอย่างถูกบรรจุลงในหลอด sapphire capillary ที่สามารถป้องกันอากาศได้ ในระหว่างการทดลองสารตัวอย่างถูกให้ความร้อนโดยขดลวดทังสเตนที่วางอยู่ด้านล่างของหลอด capillary ซึ่งถูกควบคุมอุณหภูมิโดย PID regulator การวิเคราะห์เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง 450 °C (10 °C/min) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 3 – 4 บาร์และให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ส่วนการวิเคราะห์ปฏิกิริยาการกักเก็บไฮโดรเจนทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง 450 °C (10 °C/min) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 130 บาร์ และให้อุณหภูมิคงที่ที่ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง

3.5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) สารตัวอย่าง LiBH_4 และ nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 หลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR ยี่ห้อ Bruker รุ่น T27/Hyp 2000 ตัวอย่างถูกบดผสมกับ anhydrous KBr ในโรงแบบสารด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ KBr:สารตัวอย่างเป็น 10:1 จากนั้นนำสารตัวอย่างที่บดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ไปอัดให้เป็นเม็ดบางโดยใช้เครื่องอัดไฮโดรริก แล้วนำเม็ด KBr ไปใส่ในเครื่อง FTIR เพื่อทำการวิเคราะห์ โดยใช้เลขคลื่น (wavenumber) ในช่วง $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ และจำนวน scan เท่ากับ 64

3.6. การวิเคราะห์อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน

การศึกษาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนรวมถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversibility) ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 ถูกดำเนินการโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus (ยี่ห้อ PCTPro-2000 รุ่น Hy-Energy LLC) ตัวอย่างหนักประมาณ 200 มิลลิกรัม ถูกบรรจุใน sample holder ที่ทนต่อความดันและอุณหภูมิสูง แล้วนำไปประกอบเข้ากับเครื่อง Sievert-type apparatus สำหรับปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนดำเนินการที่ 320

°C (5 °C/นาที) ภายใต้อุณหภูมิไฮโดรเจน 3-4 บาร์ ส่วนปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ 320-325 °C (5 °C/นาที) ภายใต้อุณหภูมิไฮโดรเจน 84 บาร์ สำหรับตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ก็ถูกวิเคราะห์ด้วยสภาวะเดียวกันกับตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ เพื่อเปรียบเทียบ

3.7. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค solid-state ¹¹B และ ¹H magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR)

เทคนิค solid-state ¹¹B และ ¹H MAS NMR ดำเนินการโดยใช้เครื่อง Bruker รุ่น ASCEND™ 500 ใช้ probe BL4 ขนาด 4 มิลลิเมตร ตัวอย่างถูกบรรจุในหลอดเซอโคโรเนีย (Zirconia) ที่มีฝาปิดแน่น อุณหภูมิที่ใช้วิเคราะห์คือ 302 K spinning speed 10 kHz จำนวน scan คือ 2000 และ 50 สำหรับ ¹¹B และ ¹H MAS NMR ตามลำดับ excitation pulse lengths เท่ากับ 5.0 และ 4.0 μs สำหรับ ¹¹B และ ¹H MAS NMR ตามลำดับ relaxation delay ของ LiBH₄ และ MgH₂ คือ 5.0 และ 20 s ตามลำดับ scanning width ของ ¹¹B MAS NMR อยู่ในช่วง 250 ถึง -250 ppm และ ¹H MAS NMR อยู่ในช่วง 100 ถึง -100 และ 18 ถึง -2 ppm (LiBH₄ และ MgH₂ ตามลำดับ) ค่า chemical shift จะถูกวัดในหน่วย ppm เทียบกับ กรดบอริก (boric acid, H₂BO₃) และ tetramethylsilane (Si(CH₃)₄) สำหรับ ¹¹B และ ¹H MAS NMR ตามลำดับ

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการบรรจุของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ตลอดจนคุณภาพของการบรรจุ MgH_2 ต่อการบรรจุระดับนาโนเมตรใน CAS สารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption และ SEM-EDS-mapping จากตารางที่ 1 CAS มีพื้นที่ผิว (S_{BET}), ขนาดรูพรุน (D_{max}) และ ปริมาตรรูพรุนรวม (V_{tot}) เป็น $575 \text{ m}^2/\text{g}$, 8.73 นาโนเมตร และ 0.71 cc/g ตามลำดับ เมื่อ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกบรรจุเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของ CAS พบว่าทั้งพื้นที่ผิว และปริมาตรรวมของรูพรุน ลดลงเป็น $102 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 0.22 cc/g ตามลำดับ ดังนั้นจากผลนี้จึงบอกได้ว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกบรรจุเข้าไปใน CAS เรียบร้อยแล้ว ในกรณีของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรวมของรูพรุน ($15 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 0.06 cc/g ตามลำดับ) ลดลงมากกว่าตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ดังจึงสามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพของการบรรจุระดับนาโนเมตรจะเพิ่มขึ้นเมื่อเราทำการบรรจุ MgH_2 ก่อนการหลอมเหลวเข้าไปในรูพรุนของ CAS

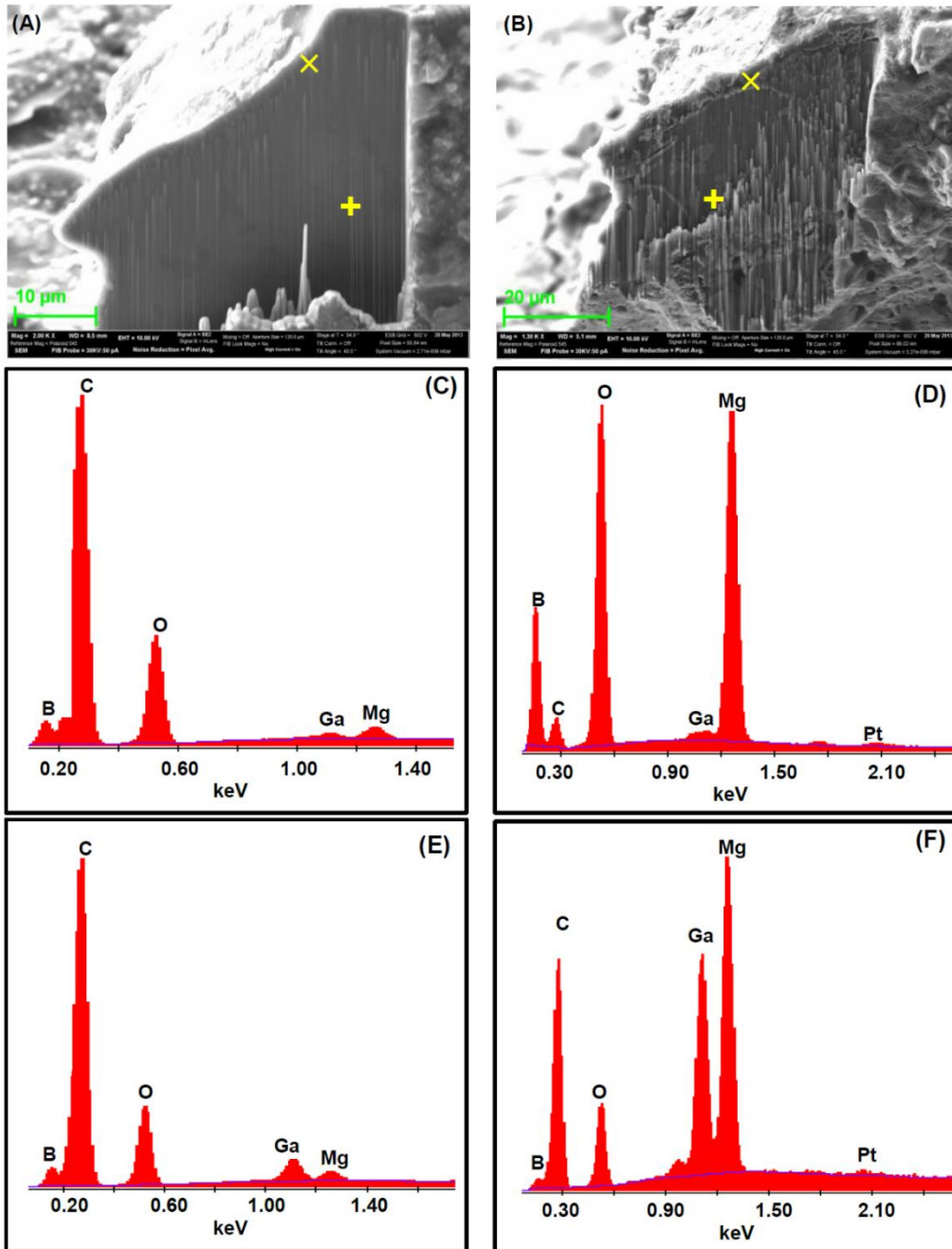
ตารางที่ 1. คุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของ CAS, nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	D_{max} (nm)	V_{tot} (cc/g)
CAS	575	0.12	0.58	8.73	0.71
nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$	102	0	0.22	8.66	0.22
nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$	15	0	0.08	5.98	0.06

นอกจากนี้ประสิทธิภาพการบรรจุของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ยังถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS-mapping โดยตัวอย่างจะถูกเชื่อมด้วยลำของไอออน Ga โดยใช้เทคนิค focus ion beam (FIB) เพื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่อยู่ภายใน CAS หลังการบรรจุด้วย สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$

Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂

Nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂

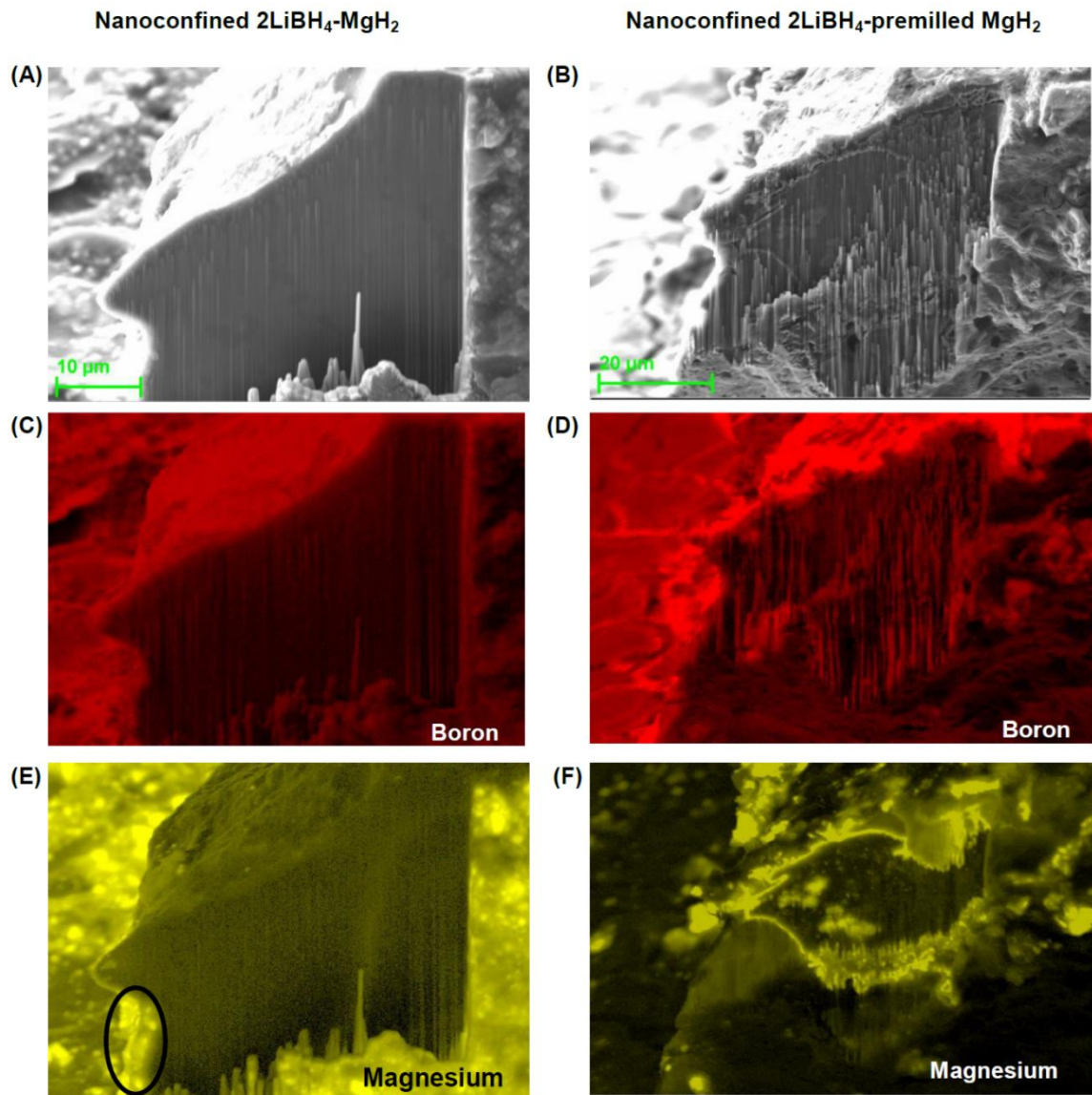


รูปที่ 1 รูป SEM และ elemental analysis (ผลจาก EDS) ที่บริเวณผิวของตัวอย่าง (×) และบริเวณภายในชิ้นตัวอย่างที่ถูกเชื่อม (+) ของ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ (A, C, และ F ตามลำดับ) และ nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ (B, D และ F ตามลำดับ)

ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ถูกเชื่อมด้วยลำไอออน Ga ทำให้ผิวหน้าของตัวอย่างถูกทำลายไป จึงเห็นพื้นที่ด้านในของตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 1 (A) และ (B) ตามลำดับ จากรูป SEM ของทั้งสองตัวอย่างที่ (×) และ (+) แทนตำแหน่งที่ผิวด้านนอกและบริเวณด้านในของตัวอย่าง ตามลำดับ โดยตำแหน่งเหล่านี้ถูกวิเคราะห์หาชนิดของธาตุองค์ประกอบ (elemental analyses) แสดงในรูปที่ 1 (C)-(F) สำหรับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ รูปที่ 1 (C) และ (E) คือผลการวิเคราะห์หาชนิดของธาตุในรูปที่ 1(A) ที่ตำแหน่ง (×) และ (+) ตามลำดับ พบว่าธาตุส่วนใหญ่คือ คาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) จาก CAS และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบคอมโพสิตไฮโดรคาร์บอเนก และยังมีสัญญาณของธาตุ Ga ด้วยเล็กน้อยจากการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิค FIB ในกรณีของธาตุ Mg และ B จาก MgH_2 และ LiBH_4 จะพบในปริมาณใกล้เคียงกันทั้งที่บริเวณภายนอกและภายในตัวอย่าง (รูปที่ 1 (C) และ (E) ตามลำดับ) สำหรับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ธาตุที่พบจะเหมือนกับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และพบธาตุแพลทินัม (Pt) จากกระบวนการเคลือบผิวตัวอย่างก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ (รูปที่ 1 (D) และ (F)) จากรูปที่ 1 (D) ที่บริเวณผิวด้านนอกของตัวอย่างพบทั้งธาตุ Mg และ B เท่ากับที่พบในตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แต่จากรูปที่ 1 (F) ที่บริเวณด้านในของตัวอย่างจะสังเกตเห็นสัญญาณของ Mg (จาก MgH_2) มากกว่ากรณีตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ จึงสรุปได้ว่าการบด MgH_2 ก่อนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการบรรจุระดับนาโนเมตรได้เป็นอย่างดี

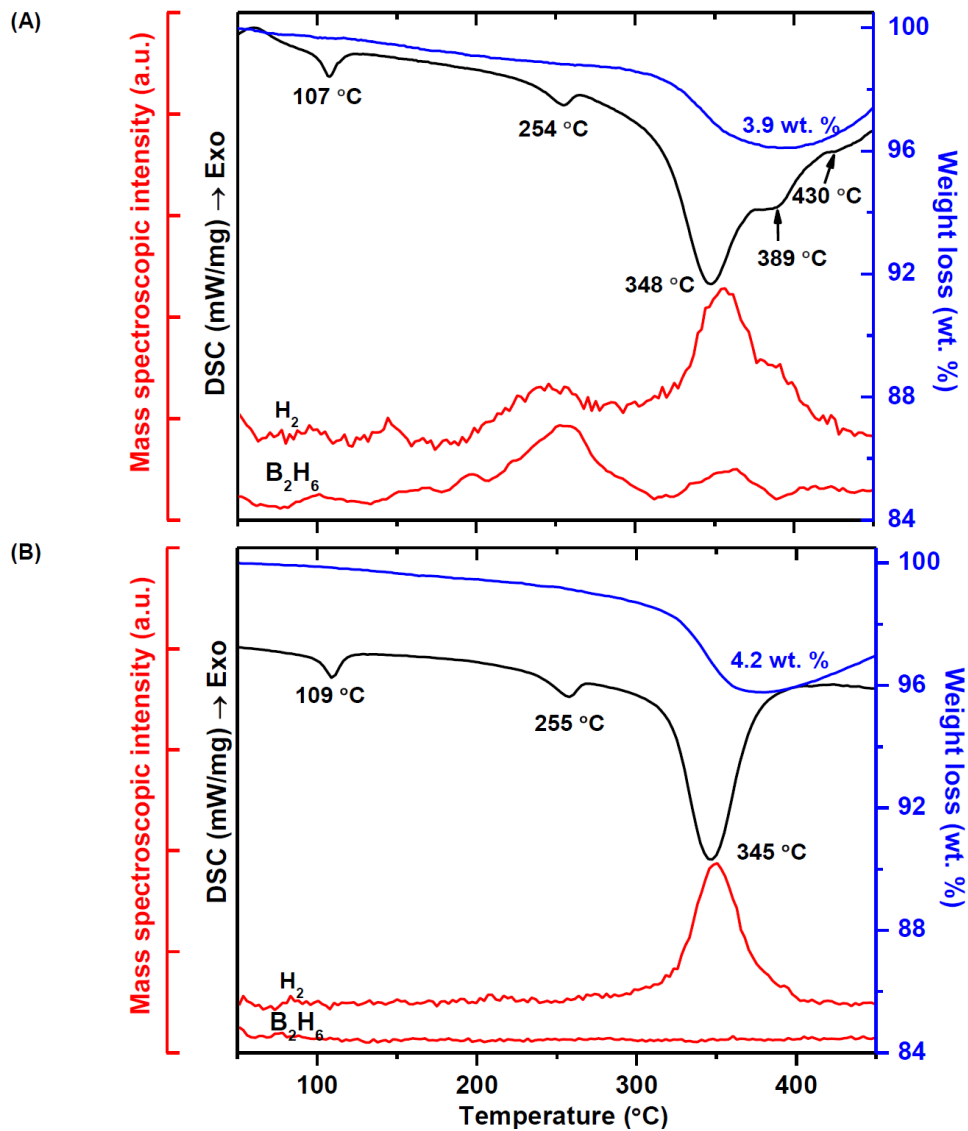
นอกจากนี้การกระจายตัวของธาตุทั้งภายในและภายนอกโครงสร้างของ CAS ในตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ยังถูกศึกษาเพิ่มเติมที่ รูปที่ 2 (C) และ (D) เป็นผล boron (B)-mapping (จาก LiBH_4) ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ตามลำดับ พบว่าทั้งสองตัวอย่างมีการกระจายตัวของ B ที่ทั้งบริเวณด้านนอกและด้านใน CAS ในกรณีของ magnesium (Mg)-mapping (จาก MgH_2) (รูปที่ 2 (E) และ (F)) พบว่าตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ มีขนาดอนุภาคของ MgH_2 ทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ โดยอนุภาคขนาดเล็กจะกระจายตัวอยู่ใน CAS แต่อนุภาคขนาดใหญ่จะอยู่ด้วยนอกของ CAS และบางบริเวณยังเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่อีกด้วย (จุดสว่างสีเหลืองในรูปที่ 2 (E)) สำหรับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ พบว่าอนุภาคของ MgH_2 ได้ถูกบรรจุเข้าไปใน

โครงสร้างของ CAS ได้ดีกว่าดังจะเห็นจุดสีเหลืองกระจายอยู่ภายใน CAS และมีบางส่วนที่รวมตัวเป็นก้อนอยู่ที่ผิวของตัวอย่าง (รูปที่ 2 (F)) ดังนั้นประสิทธิภาพการบรรจุของทั้ง LiBH_4 และ MgH_2 ถูกพัฒนาให้ดีขึ้นได้หลังจากการบด MgH_2 ก่อนบรรจุใน CAS



รูปที่ 2 แสดงรูป SEM และ elemental (B และ Mg) mapping ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ (A, C, และ E) และ nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ (B, D, และ F)

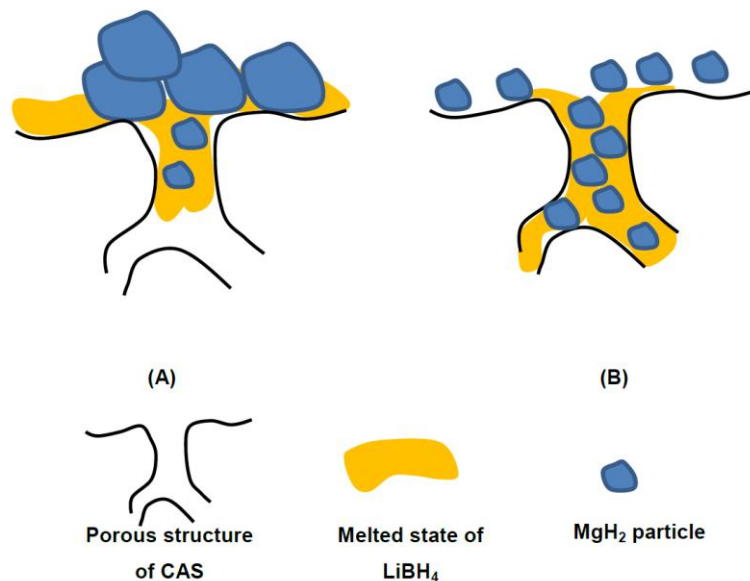
สำหรับการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ถูกดำเนินการโดยใช้เทคนิค simultaneous DSC-TG-MS เมื่อพิจารณาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CAS: hydride composite (1:1) และค่าความจุไฮโดรเจนตามสมการที่ (1) (11.4 wt. %) ค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ จะมีค่าเป็น 5.7 wt. % H_2



รูปที่ 3 กราฟความร้อน DSC-TG-MS ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (A) และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ (B)

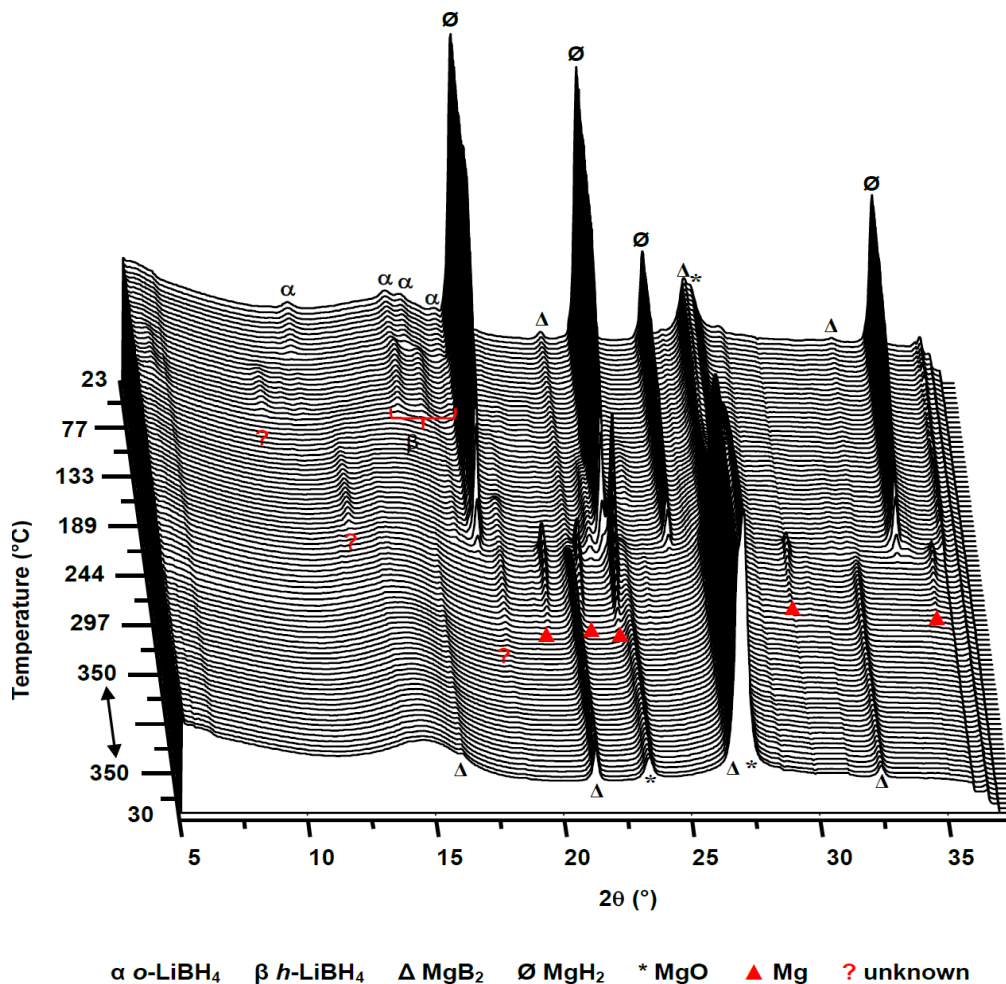
จากผล DSC ของตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (รูปที่ 3 (A)) จะเห็นพีคแสดงการเปลี่ยนเฟส จาก *o*- เป็น *h*- LiBH_4 และพีคจุดหลอมเหลวของ *h*- LiBH_4 ที่อุณหภูมิ 107 และ $254\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ เมื่อให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างจนถึง $450\text{ }^\circ\text{C}$ จะมีพีคดูดความร้อน (endothermic) ขึ้นซ้อนกันอีกหลายพีคที่ 348, 389 และ $430\text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งพีคเหล่านี้จะแสดงถึงการสลายตัว (decomposition) ของสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ จากผล TG พบว่าปริมาณน้ำหนักที่หายไปคือ 3.9 wt. % นอกจากนี้ยังมีผลการตรวจวัดชนิดของก๊าซที่ปลดปล่อยออกมาระหว่างการสลายตัว (กราฟ MS) พบว่าก๊าซที่ปลดปล่อยออกมา นอกจากก๊าซไฮโดรเจนแล้วยังมีก๊าซไดโบเรน (B_2H_6) ด้วย ดังนั้นปริมาณของของก๊าซที่คายออกจากผลของ TG (3.9 wt.%) ไม่ใช่ปริมาณของไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวแต่ยังเป็นของ B_2H_6 ผสมอยู่ด้วย ก๊าซ B_2H_6 ที่ปลดปล่อยออกมามากกว่าจะทำให้ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงเสียสภาพแล้วยังทำให้สูญเสียปริมาณของ B ในระบบด้วยซึ่งส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมาในวัฏจักรถัดไปน้อยลง และจากผล DSC จะเห็นว่าเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (รูปที่ 3 (A)) มีหลายขั้นตอนและยังเกิดที่อุณหภูมิสูงมากกว่า $430\text{ }^\circ\text{C}$ สำหรับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ รูปที่ 3 (B) จากผล DSC จะเห็นพีคการเปลี่ยนเฟส *o*- เป็น *h*- LiBH_4 และ พีคจุดหลอมเหลวของ *h*- LiBH_4 ที่อุณหภูมิ 109 และ $255\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งผลจะเหมือนกันกับตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ สำหรับปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ แสดงพีคดูดความร้อนเพียงพีคเดียวที่ $345\text{ }^\circ\text{C}$ สัญญาณนี้ขึ้นตรงกับสัญญาณของไฮโดรเจนที่คายออกมาจาก (ผล MS) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ไปมีก๊าซ B_2H_6 ปล่อยออกมา และปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเสร็จสมบูรณ์ภายในอุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ต่ำกว่าตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$) ดังนั้นจากผล TG ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ปลดปล่อยไฮโดรเจนคายออกมา 4.2 wt.% จากหลายๆ งานวิจัยที่รายงานเกี่ยวกับการบรรจุ LiBH_4 ในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตร ($<2\text{ nm}$) พบว่าช่วยลดการปลดปล่อย B_2H_6 ในระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน [18-20] ในงานนี้แม้ว่า CAS ($D_{\text{max}} = 8.73\text{ nm}$ แสดงในตารางที่ 1) จะมีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 2 nm แต่ลดการปลดปล่อย B_2H_6 ได้เช่นกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะการบด MgH_2 ก่อนการหลอมเหลวเข้าไปในรูพรุนของ CAS

เมื่อพิจารณาผล N_2 adsorption-desorption, SEM-EDS-mapping, และ simultaneous DSC-TG-MS เราสามารถวาดภาพจำลองลักษณะการกระจายตัวของ $2LiBH_4$ - MgH_2 และ $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 ใน CAS หลังการบรรจุ (รูปที่ 4) จากรูปที่ 4 (A) พบว่าตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ - MgH_2 มีอนุภาคขนาดเล็กของ MgH_2 ในรูพรุนของ CAS โดย $LiBH_4$ ที่หลอมเหลวเป็นตัวพาเข้าไป ในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปได้และอุดรูพรุนของ CAS ไว้ ทำให้ $LiBH_4$ หลอมเหลวไม่สามารถไหลเข้าไปในรูพรุนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจากผล DSC จึงเห็นตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ - MgH_2 เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนหลายขั้นตอนที่อุณหภูมิสูงและยังปล่อยก๊าซ B_2H_6 ด้วย ในกรณีของตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 การบด MgH_2 ก่อนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อเป็นการลดขนาดอนุภาคส่งผลให้ทั้ง $LiBH_4$ และ MgH_2 สามารถถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของ CAS ได้เป็นอย่างดี (รูปที่ 4 (B))



รูปที่ 4 ภาพแสดงการกระจายตัวของ MgH_2 และ $LiBH_4$ หลังการหลอมเหลวเข้าไปในรูพรุนของ CAS ของตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ - MgH_2 (A) และ nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 (B)

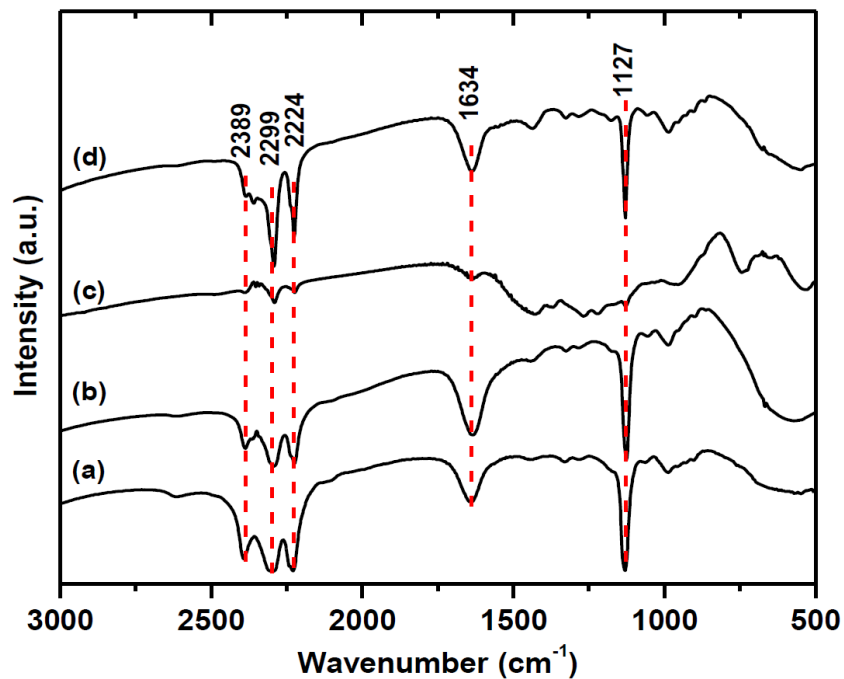
เพื่อที่จะศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 ตัวอย่างหลังทำการบรรจุเข้าไปในรูพรุนของ CAS ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค in situ SR-PXD โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปถึง $350\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 5 บาร์ และคงที่ไว้ที่ $350\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที แล้วปล่อยให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้องดังแสดงในรูปที่ 5 จากรูปจะเห็นพีคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ของ $o\text{-LiBH}_4$, MgH_2 , MgO และ MgB_2 ที่อุณหภูมิห้อง พีค MgB_2 เกิดจาก LiBH_4 บางส่วนเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนแล้วทำปฏิกิริยากับ MgH_2 ในระหว่างการบรรจุระดับนาโนเมตรเข้าไปใน CAS ซึ่งผลคล้ายกับงานก่อนหน้านี้นี้ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 - MgH_2 [9] การที่มี MgB_2 เกิดขึ้นเป็นสาเหตุที่ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาน้อย (4.2 wt. % ผลจาก TG รูปที่ 3 (B)) เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎี (5.7 wt. % H_2) และเมื่อให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปที่ 82 และ $146\text{ }^\circ\text{C}$ จะพบพีคการเปลี่ยนสถานะของสารและจุดหลอมเหลวของ LiBH_4 ตามลำดับ (รูปที่ 5) ซึ่งจะเห็นว่าทั้งสองปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเทียบกับผลจาก DSC ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค in situ SR-PXD ใช้ตัวอย่างปริมาณน้อยมากในการวิเคราะห์ทำให้สารเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC สำหรับปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 แสดงให้เห็นจากการพบพีค Mg และ MgB_2 จากรูปที่ 5 พีค Mg และ MgB_2 เริ่มถูกตรวจพบพร้อมกันอุณหภูมิ $270\text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้พบว่าปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าคือ $336\text{ }^\circ\text{C}$ และ Mg ไปทำปฏิกิริยากับ LiBH_4 เกิดเป็น MgB_2 ที่อุณหภูมิ $390\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 60$ และ $120\text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อเทียบกับอุณหภูมิมีการสลายตัวของ MgH_2 และการเกิดเป็น MgB_2 ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 ตามลำดับ [9]) ที่อุณหภูมิ $339\text{ }^\circ\text{C}$ พีคของ MgH_2 หายไปขณะที่พีคของ MgO และ MgB_2 ค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่า Mg ที่หายไปเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศและ LiBH_4 ตามลำดับ แต่หลังจากให้อุณหภูมิคงที่ที่ $350\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาทีแล้วทิ้งไว้ให้เย็นลงจึงพบพีคของ MgO และ MgB_2 เช่นเดิม ซึ่งแสดงให้เห็นว่า LiBH_4 และ MgH_2 ได้ทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์เกิดเป็น MgB_2



รูปที่ 5 สเปกตรานี้ in situ SR-PXD ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ ระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน (อุณหภูมิห้องถึง 350 °C (5 °C/นาที) ความดันไฮโดรเจน 5 บาร์)

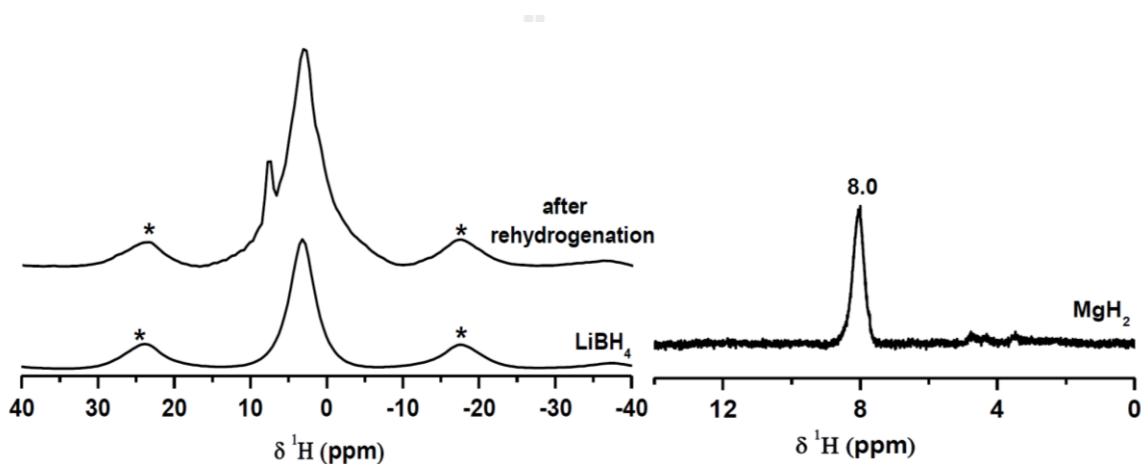
เนื่องจากข้อจำกัดของเทคนิค in situ SR-PXD ที่ไม่สามารถตรวจวัดสารที่มีโครงสร้างอสัณฐานได้ ดังนั้นถ้าจะพิสูจน์ทราบการผันกลับได้ของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน (reversibility) ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ เทคนิค FTIR และ solid-state ¹H MAS NMR จึงถูกนำมาใช้ สำหรับ LiBH₄ จะมีพีคการสั่นของพันธะ B-H ที่ 2389, 2299, และ 2224 cm⁻¹ (stretching) และที่ 1127 cm⁻¹ (bending) (รูปที่ 6 (a)) และพีคที่ 1634 cm⁻¹ แสดงการสั่นของ -OH bending ซึ่งเกิดจาก

ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบคอมโพสิตไฮโดรด์กับออกซิเจนในอากาศ จากรูปที่ 6 (b) ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ หลังการหลอมเหลวแสดงลักษณะของพีคทั้งหมดเหมือนกับพีค LiBH₄ ในกรณีของตัวอย่างหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ พบว่าพีคการสั่นทั้งหมดของ LiBH₄ หายไป แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 6 (c)) และในสเปกตรัมของตัวอย่างหลังทำปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน พบพีคการสั่นทั้งหมดของ LiBH₄ กลับคืนมา จึงสรุปได้ว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้และยังพบอีกว่าหลังเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน ไม่พบพีคการสั่นของ [B₁₂H₁₂]²⁻ ที่ 2480 cm⁻¹ ซึ่งสารประกอบที่ไม่ต้องการเนื่องจากเสถียรต่อความร้อน และไม่เกิดปฏิกิริยาผันกลับ แต่ในงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวกับ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ [10, 21, 22] พบพบสารประกอบดังกล่าว (รูปที่ 6 (d))



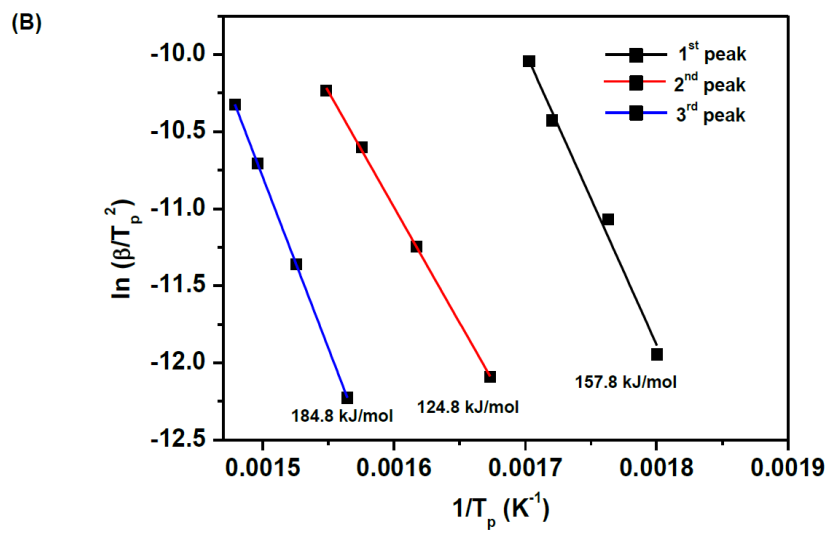
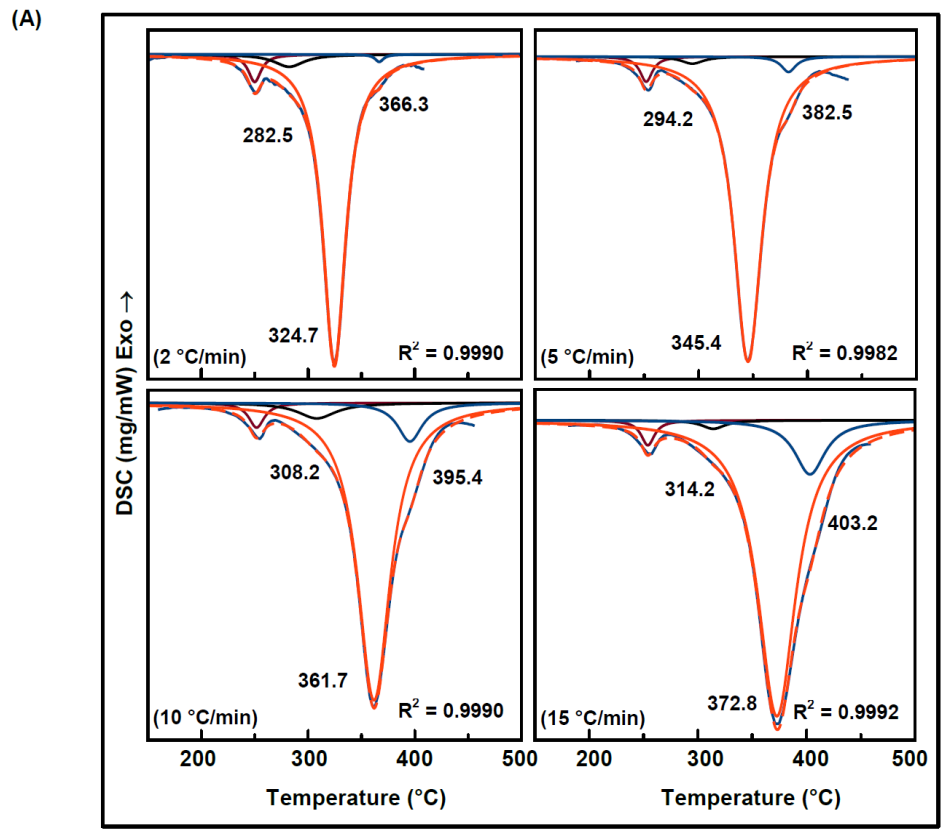
รูปที่ 6 สเปกตรัม FTIR ของ LiBH₄ (a) และ ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ หลังการหลอมเหลว (b), หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (c), และหลังทำปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน (d)

สำหรับ MgH_2 การเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ของตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 ถูกพิสูจน์ทราบโดยใช้เทคนิค solid state 1H MAS NMR รูปที่ 7 แสดงพีค 1H MAS NMR ของ $LiBH_4$ และ MgH_2 ที่ 2.8 และ 8.0 ppm ตามลำดับ [23-25] สำหรับตัวอย่างหลังปฏิกิริยากับไฮโดรเจน พีค 1H MAS NMR ที่ตำแหน่งเดียวกันกับทั้ง $LiBH_4$ และ MgH_2 ถูกตรวจพบ ดังนั้นจากผล FTIR รูปที่ 6 (d) และ 1H MAS NMR ก็ยืนยันได้ว่าตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 สามารถเกิดปฏิกิริยาการกักเก็บไฮโดรเจนแบบผันกลับได้



รูปที่ 7 สเปกตรา solid-state 1H MAS NMR ของ MgH_2 , $LiBH_4$ และ ตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 หลังปฏิกิริยากับไฮโดรเจน (* spinning side band)

นอกจากนี้ตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 ยังถูกนำมาวิเคราะห์หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_A) ของการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยเทคนิค DSC จากรูปที่ 8 (A) แสดงพีคจุดความร้อนของการหลอมเหลวของ $LiBH_4$ (พีคเล็กพีคแรกในรูป DSC) และพีคจุดความร้อนของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (หลายพีครวมกันในรูป DSC) ที่ heating rate 2, 5, 10, และ 15 $^{\circ}C/นาท$ โดยพบพีคจุดความร้อนที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน 3 พีค มีพีคเล็กสองพีคด้านข้างและพีคใหญ่เป็นพีคหลักตรงกลาง

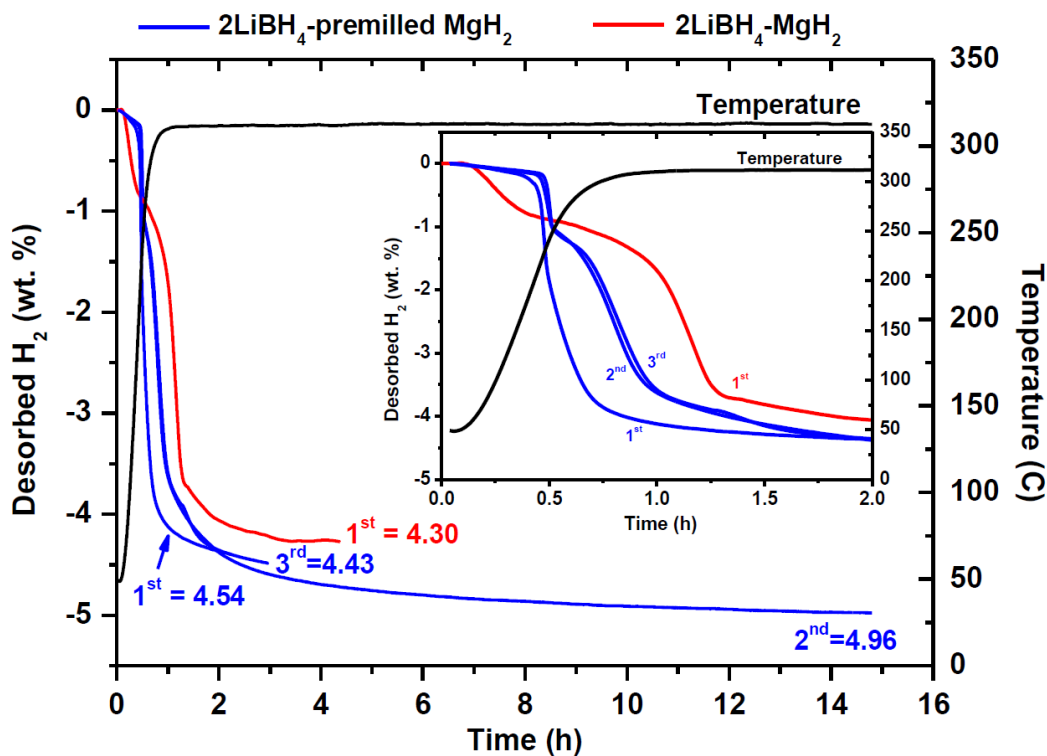


รูปที่ 8 กราฟความร้อน DSC ระหว่างเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ heating rate 2, 5, 10, และ 15 °C/min (A) และ Kissinger plot (B) ของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂

เช่นที่ heating rate 2 °C/นาที มีพีคหลักที่ 324.7 °C และอีก 2 พีคเล็กที่ 282.5 และ 366.3 °C (รูปที่ 8 (A)) หลังจากได้ค่าอุณหภูมิของทุกพีค (T_p) ในแต่ละ heating rate แล้วจึงนำมาพลอตกราฟตามสมการ Kissinger (สมการที่ (2)) ระหว่าง $\ln(\beta/T_p^2)$ กับ $1/T_p$ (รูปที่ 8 (b)) เพื่อคำนวณหาค่า E_A จากค่าความชัน (slope) ของกราฟเส้นตรงที่ได้ พบว่าค่า E_A ที่คำนวณได้เป็น 157.8, 124.8, และ 184.8 kJ/mol สำหรับพีคปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน พีคที่ 1, 2, และ 3 ตามลำดับ (เรียงจากอุณหภูมิต่ำไปสูง) แต่พีคหลักของปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนคือพีคที่ 2 ดังนั้นตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ ต้องการพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับเกิดการปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเท่ากับ 124.8 kJ/mol ซึ่งต่ำกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของ LiBH₄ (156.7 kJ/mol) และ MgH₂ (180 kJ/mol) ในตัวอย่าง 2LiBH₄-MgH₂ [26]

การเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ อัตรารวดในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของ nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ ถูกพิสูจน์ทราบโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus ในระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 1 ($T = 320$ °C และ $P(H_2) = 3-4$ บาร์) พบว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ ให้ก๊าซไฮโดรเจนออกมา 4.54 wt. % H₂ ภายในเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 9) นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าสนใจว่า nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ สามารถเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำ (320 °C) ในขณะที่ระบบ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เคยมีการรายงานมาก่อนต่างใช้อุณหภูมิที่สูงกว่านี้ เช่น ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เตรียมโดยการบดผสม LiBH₄ กับ MgH₂ และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ (SiO₂, VCl₃ [17], MoS₂ [27], NbF₅ [28], MgO, Al [29], และ activated carbon [30]) ถูกดำเนินการที่ 400 °C และความดันไฮโดรเจน 3-5 บาร์ และตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ใน CAS ทั้งที่เตรียมด้วยวิธีการหลอมเหลวโดยตรงของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดผสมกัน [9] และโดยการแช่ในสารละลายตั้งต้นของ MgH₂ (magnesium dibutyl) และหลอมเหลว LiBH₄ เข้าไปที่หลัง [7] ต้องการอุณหภูมิ 380-425 °C และความดันไฮโดรเจน 3-4 บาร์ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรกของตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ ทำโดยนำตัวอย่างที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรกเสร็จแล้วอัดความดันไฮโดรเจนที่ 84 บาร์ โดยใช้อุณหภูมิ 320-325 °C ที่ เป็นเวลา 42 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 พบว่าหลังจาก 12 ชั่วโมง ปริมาณไฮโดรเจน 4.96 wt. % ถูก

ปลดปล่อยออกมา (รูปที่ 9) จากนั้นนำตัวอย่างมาอัดไฮโดรเจนที่ความดันและอุณหภูมิเดิม แต่ลดเวลา
ลงเหลือ 12 ชั่วโมง พบว่าในรอบที่ 3 ปริมาณไฮโดรเจน 4.43 wt. % ถูกปลดปล่อยออกมาภายใน 3
ชั่วโมง

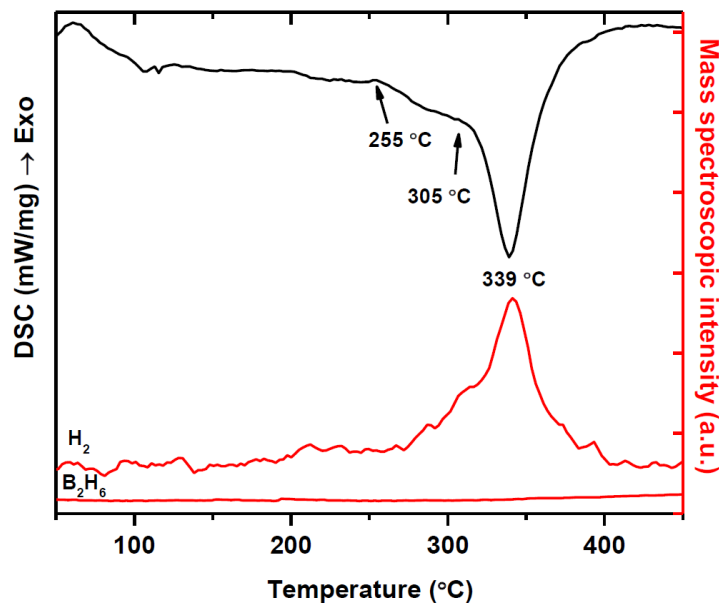


รูปที่ 9 ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของตัวอย่าง
nanoconfined 2LiBH₄-premilled MgH₂ เทียบกับตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂

นอกจากนี้เมื่อนำผลในรูปที่ 9 มาขยาย จะสังเกตเห็นว่าปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 และ 3
เกิดปฏิกิริยาขึ้น 2 ขั้นตอนในขณะที่รอบแรกเกิดเพียงขั้นตอนเดียวซึ่งก็เหมือนกับงานวิจัยงานอื่นที่
รายงานไว้แล้ว [9,10] นอกจากนี้เพื่อที่จะเปรียบเทียบอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน
ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ถูกนำมาวิเคราะห์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน
จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างที่ nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ปล่อยก๊าซออกมา 4.30 wt. % ในรอบ
แรก และจากผล MS (รูปที่ 3 (A)) พบว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ ไม่ได้ปล่อยเฉพาะก๊าซ

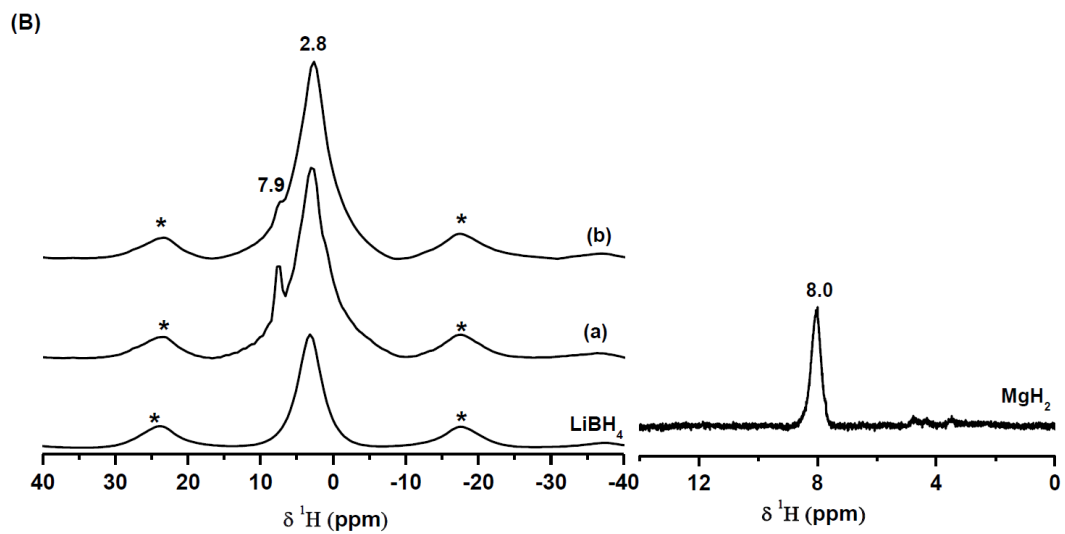
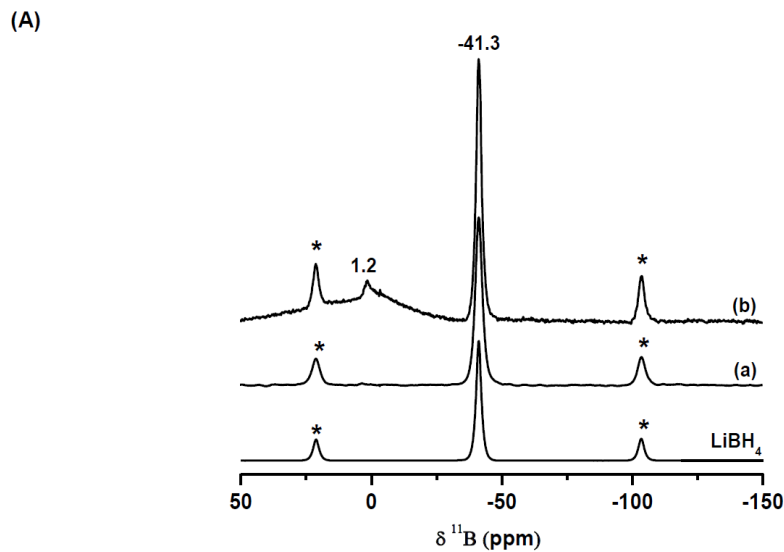
ไฮโดรเจนอย่างเดี่ยวแต่ยังปล่อยก๊าซ B_2H_6 ออกมาด้วย ดังนั้นค่า 4.30 wt. % เป็นค่าของก๊าซสองชนิดรวมกัน (H_2 และ B_2H_6) นอกจากนี้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ยังช้ากว่าตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 ถึงสองเท่า

เพื่อที่จะศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 และ 3 ซึ่งมี 2 ขั้นตอน เทคนิค simultaneous DSC-MS ถูกนำมาใช้ โดยนำตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2 หลังปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรกมาวิเคราะห์ พบว่าพีคที่แสดงการเปลี่ยนเฟสของ $LiBH_4$ เกิดไม่สมบูรณ์ ในขณะที่พีคที่เป็นจุดหลอมเหลวของ $h-LiBH_4$ หายไปเนื่องจากการบรรจุระดับนาโนเมตรของ $LiBH_4$ เข้าไปในรูพรุนของ CAS ทำให้มีความเป็นอสัณฐานมากยิ่งขึ้น กราฟ DSC-MS แสดงปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 255-380 °C โดยสังเกตเห็นว่ามีพีค 2 พีคเกิดขึ้นทับกันอยู่ โดยมีอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 255 และ 305 °C ตามลำดับ (รูปที่ 10) และไม่พบสัญญาณก๊าซ B_2H_6 ปล่อยออกมาอีกด้วย



รูปที่ 10 กราฟ simultaneous DSC-MS ระหว่างเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน รอบที่ 2 ของตัวอย่าง nanoconfined $2LiBH_4$ -premilled MgH_2

ดังนั้นเพื่อพิสูจน์ทราบว่าขั้นที่ 1 และ 2 ของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนจากผล DSC-MS (รูปที่ 10) เกี่ยวข้องกับสารประกอบใดบ้าง ตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 หลังปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรก และหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 (แต่ให้ความร้อนถึง 300°C นาน 1 ชั่วโมง) ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค solid-state ^1H และ ^{11}B MAS NMR ดังแสดงในรูปที่ 11 (A) จากรูปจะเห็นพีค ^{11}B MAS NMR ของ LiBH_4 ที่ -41.3 ppm [31] สำหรับตัวอย่างหลังปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรกพบพีค ^{11}B MAS NMR ของ LiBH_4 ที่ -41.3 ppm เช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 สามารถเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (รูปที่ 11 (A) (a)) สำหรับตัวอย่างหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 (ที่ 300°C นาน 1 ชั่วโมง) (รูปที่ 11 (A) (b)) พบสัญญาณของ LiBH_4 ที่ -41.3 ppm และ tetrahedral BO_4 ที่ 1.2 ppm [32] ซึ่งการที่พบสัญญาณของ BO_4 แสดงว่า LiBH_4 บางส่วนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ ดังนั้นจากผลนี้พบว่าธาตุที่เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นตอนแรก (255 - 300°C) น่าจะเป็น MgH_2 เพื่อที่จะยืนยันสมมติฐานนี้ตัวอย่างชุดดังกล่าวจึงถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค solid-state ^1H MAS NMR จากรูปที่ 11 (B) ^1H MAS NMR ของ LiBH_4 และ MgH_2 พบที่ตำแหน่ง 8.8 และ 2.8 ppm ตามลำดับ[23-25] จากรูปที่ 11(B) (a) การพบพีค ^1H MAS NMR ของทั้ง LiBH_4 และ MgH_2 บอกได้ว่าตัวอย่าง nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 สามารถเกิดปฏิกิริยาการกักเก็บไฮโดรเจนแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ สำหรับตัวอย่างหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 (ที่ 300°C นาน 1 ชั่วโมง) มีสัญญาณ ^1H MAS NMR ของทั้ง LiBH_4 และ MgH_2 แต่สัญญาณของ MgH_2 ลดลงไปเมื่อเทียบกับ LiBH_4 (รูปที่ 11(B) (b)) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นตอนแรก (255 - 300°C) เป็น MgH_2 ส่วนใหญ่และ LiBH_4 บ้างส่วน และปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้น 2 (หลัง 300°C) เป็นของ MgH_2 ที่ยังเหลือและส่วนใหญ่เป็น LiBH_4



รูปที่ 11 สเปกตรัม solid-state ^{11}B (A) และ ^1H (B) MAS NMR ของ LiBH_4 , MgH_2 และ nanoconfined 2LiBH_4 -premilled MgH_2 หลังปฏิกิริยาปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนในรอบแรก (a) และหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 (ที่ 300°C นาน 1 ชั่วโมง) (b) (* = spinning sideband)

บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการทดลอง

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร (carbon aerogel scaffold, CAS) ซึ่งเตรียมได้จากการเผาพอลิเมอร์ resorcinol-formaldehyde ที่อุณหภูมิสูง (800 °C) ถูกบรรจุด้วยสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ด้วยวิธีการหลอมเหลวที่จุดหลอมเหลวของ LiBH_4 เพื่อที่จะได้ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และ nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ ตามลำดับ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ CAS: สารประกอบคอมโพสิตเป็น 1:1 ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนหลายชั้นที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 430 °C) และยังคงปล่อยก๊าซ B_2H_6 ออกมาด้วย ในขณะที่ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ เกิดปฏิกิริยาเพียงชั้นตอนเดียวและปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 400 °C โดบปราศจาก B_2H_6 นอกจากนี้ การบด MgH_2 ก่อนการบรรจุระดับนาโนเมตรยังช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ($\Delta E_A = 31.9$ และ 55.8 kJ/mol สำหรับ LiBH_4 และ MgH_2 ตามลำดับ) และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นประมาณสองเท่าหลังการบด MgH_2 ก่อนการบรรจุระดับนาโนเมตรอีกด้วย นอกจากนี้ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-premilled MgH}_2$ มีค่าความจุไฮโดรเจนมากถึง 4.96 wt. % ในขณะที่ตัวอย่าง nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ มีค่าเพียง 4.30 wt. % และเป็นก๊าซผสมระหว่างไฮโดรเจนและ B_2H_6 อีกด้วย ดังนั้นจากผลทั้งหมดของงานวิจัยนี้สรุปได้ว่า ด้วยการบด MgH_2 ก่อนการบรรจุระดับนาโนเมตรทำให้ประสิทธิภาพการบรรจุของสารประกอบไฮไดรใน CAS ดีขึ้น เพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน และยับยั้งการปลดปล่อยก๊าซ B_2H_6 ออกมาด้วย

บรรณานุกรม

- [1] Orimo SI, Nakamori Y, Eliseo JR, Züttel A, Jensen CM. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Rev* 2007; 107: 4111–32.
- [2] Züttel A, Rentsch S, Fischer P, Wenger P, Sudan P, Mauron Ph, et al. Hydrogen storage properties of LiBH_4 . *J Alloys Compd* 2005; 356–357: 515–20.
- [3] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, et al. Dehydrogenating and rehydrogenating of LiBH_4 . *J Alloys Compd* 2005; 404–406: 427–30.
- [4] Vajo JJ, Skeith SL. Reversible Storage of Hydrogen in Destabilized LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2005; 109: 3719–22.
- [5] Barkhordarian G, Klassen T, Dornheim M, Bormann R, Unexpected kinetic effect of MgB_2 in reactive hydride composite containing borohydrides. *J Alloys Compd* 2007; 440: L18–21.
- [6] Liu BH, Zhang BJ, Jiang Y. Hydrogen storage performance of $\text{LiBH}_4 + 1/2\text{MgH}_2$ composites improved by Ce-based additives. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 5418–24.
- [7] Nielsen TK, Bösenberg U, Gosalawit R, Dornheim M, Cerenius Y, Besenbacher F, et al. A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 2010; 4: 3903–8.
- [8] Gosalawit–Utke R, Milanese C, Nielsen TK, Karimi F, Saldan I, Pranzas K, et al. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ for reversible hydrogen storages: Reaction mechanisms, kinetics, and thermodynamics. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 1932–42.
- [9] Gosalawit–Utke R, Nielsen TK, Saldan I, Laipple D, Cerenius Y, Jensen TR, et al. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *J Phys Chem C* 2011; 115: 10903–10.
- [10] 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* 2012; 116: 1526–34.

- [11] Li WC, Lu AH, Weidenthaler C, Schüth F. Hard-Templating Pathway To Create Mesoporous Magnesium Oxide. *Chem Mater* 2004; 16: 5676–81.
- [12] de Boer JH, Linsen BG, Van der Plas Th, Zondervan GJ. Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the *t* method. *J Catal* 1969; 4: 649–53.
- [13] Halsey G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. *J Chem Phys* 1948; 16: 931–2.
- [14] Brunauer S, Emmet PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1939; 60: 309–19.
- [15] 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.
- [16] Cerenius Y, Ståhl K, Svensson LA, Ursby T, Oskarsson Å, Albertsson J, et al. The crystallography beamline I711 at MAX II. *J Synchrotron Rad* 2000; 7: 203–8.
- [17] Bösenberg U, Doppiu S, Mosegaard L, Barkhordarian G, Eigen N, Borgschulte A, et al. Hydrogen sorption of MgH₂-LiBH₄ composites. *Acta Mater* 2007; 55: 3951–8.
- [18] Liu X, Peaslee D, Jost CZ, Majzoub EH. Controlling the Decomposition Pathway of LiBH₄ via Confinement in Highly Ordered Nanoporous Carbon. *J Phys Chem C* 2010; 114: 14036–41.
- [19] Liu X, Peaslee D, Jost CZ, Baumann TF, Majzoub EH. Systematic Pore-Size Effects of Nanoconfinement of LiBH₄: Elimination of Diborane Release and Tunable Behavior for Hydrogen Storage Applications. *Chem Mater* 2011; 23: 1331–6.
- [20] Xia G, Meng Q, Guo Z, Gu Q, Liu H, Liu Z, et al. Nanoconfinement significantly improves the thermodynamics and kinetics of co-infiltrated 2LiBH₄-LiAlH₄ composites: Stable reversibility of hydrogen absorption/resorption. *Acta Mater* 2013; 61: 6882–93.

- [21] Gosalawit–Utke R, Milanese C, Javadian P, Girella A, Laipple D, Puszkiel J, et al. $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2\text{–}0.13\text{TiCl}_4$ confined in nanoporous structure of carbon aerogel for reversible hydrogen storage. *J Alloys Compd* 2014; 599: 78–86.
- [22] Gosalawit–Utke R, Milanese C, Javadian P, Jepsen J, Laipple D, Karimi F, et al. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2\text{–TiCl}_3$ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 3275–82.
- [23] Choi YJ, Sohn HY, Fang ZZ, Kim C, Bowman Jr RC, Hwang SJ. Reaction Mechanisms in the $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiBH}_4$ and Al/LiBH_4 Systems for Reversible Hydrogen Storage. Part 2: Solid–State NMR Studies. *J Phys Chem C* 2011; 115: 6048–56.
- [24] Singh NK, Kobayashi T, Dolotko O, Wiench JW, Pruski M, Pecharsky VK. Mechanochemical transformations in $\text{NaNH}_2\text{–MgH}_2$ mixtures. *J Alloys Compd* 2012; 513: 324–7.
- [25] Grzech A, Lafont U, Magusin PCMM, Mulder FM. Microscopic Study of TiF_3 as Hydrogen Storage Catalyst for MgH_2 . *J Phys Chem C* 2012; 116: 26027–35.
- [26] Xiao X, Shao J, Chen L, Kou H, Fan X, Deng S, et al. Effects of NbF_5 addition on the de/rehydrogenation properties of $2\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ hydrogen storage system. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37: 13147–54.
- [27] Wang J, Han S, Zhang W, Liang D, Li Y, Zhao X, et al. Effects of MoS_2 addition on the hydrogen storage properties of $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ systems. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 14631–7.
- [28] Kou H, Xiao X, Li J, Li S, Ge H, Wang Q, et al. Effects of fluoride additives on dehydrogenation behaviors of $2\text{LiBH}_4\text{+MgH}_2$ system. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37: 1021–6.
- [29] Zhong Y, Kang X, Wang K, Wang P. Improved reversible dehydrogenation of $\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ composite by the synergistic effects of Al and MgO. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 2187–93.

- [30] Wang K, Kang X, Luo J, Hu C, Wang P. Improved reversible dehydrogenation properties of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite by tailoring nanophase structure using activated carbon. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 3710–6.
- [31] Zhao–Karger Z, Witter R, Bardaji EG, Wang D, Cossement D, Fichtner M. Altered reaction pathways of eutectic $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ by nanoconfinement. *J Mater Chem A* 2013; 1: 3379–86.
- [32] Yan Y, Remhof A, Mauron P, Rentsch D, Lodzianna Z, Lee Y–S, et al. Controlling the Dehydrogenation Reaction toward Reversibility of the $\text{LiBH}_4\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ Eutectic System. *J Phys Chem C* 2013; 117: 8878–86.



ประวัติผู้วิจัย

- ชื่อ (ภาษาไทย) ระบุ ฤทธิเดช
(ภาษาอังกฤษ) Rapee 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
 - P. Plerdsranoy, R. Utke* (2015) Confined LiBH_4 - LiAlH_4 in nanoporous of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 7083. (IF=3.31)
 - S. Thiangviriyaya, R. Utke* (2015) LiBH_4 nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 4167. (IF=3.31)
 - S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T.R. Jensen, R. Utke* (2015) Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined 2LiBH_4 - NaAlH_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 633, 484. (IF=2.99)
 - P. Plerdsranoy, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, R. Gosalawit-Utke* (2015) Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer

- host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 392. (IF=3.31)
5. R. Gosalawit-Utke*, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, D. Laipple, C. Pistidda, N. Bergemann, C. Horstmann, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Effective nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ via simply MgH_2 premilling for reversible hydrogen storages. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 15614. (IF=3.31)
 6. J. Puzskiel*, F.C. Gennari, P.A. Larochette, H.E. Trooani, F. Karimi, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, J. Jepsen, T.R.. Jensen, C. Gundlach, M. Tolkiehn, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Hydrogen storage in Mg-LiBH_4 composites catalyzed by FeF_3 . *Journal of Power Sources* 267, 799. (IF=6.22)
 7. R. Gosalawit-Utke*, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisopa, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. . *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 5019. (IF=3.31)
 8. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. Laipple, J. Puzskiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2014) $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-0.13TiCl}_4$ confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 599, 78. (IF=2.99)
 9. J. Puzskiel*, 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. (2013) Sorption behavior of the $\text{MgH}_2\text{-Mg}_2\text{FeH}_6$ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 14618. (IF=3.31)

10. 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 (2013) Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB₂ System. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 17360. (IF=4.805)
11. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puszkeil, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2013) Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 3275. (IF=3.31)
12. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2013) Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 1932. (IF=3.31)
13. I. Saldan*, R. Gosalawit-Utke, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klassen (2012) Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB₂ System. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 7010. (IF=4.805)
14. 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 (2012) 2LiBH₄-MgH₂ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 1526. (IF=4.805)
15. R. Gosalawit-Utke*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann (2011) Ca(BH₄)₂-MgF₂ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 3762. (IF=4.805)

16. R. Gosalawit-Utke*, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen (2011) Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 10903. (IF=4.805)
17. 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 (2011) Effect of Transition Metal Fluorides on Reversible Formation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 2497. (IF=4.805)
18. J. Yana, P. Nimmanpipug*, S. Chirachanchai, R. Gosalawit, S. Dokmaisrijan, S. Vannarat, T. Vilaithong, V. S. Lee (2010) Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes. *Polymer* 51, 4631. (IF=3.438)
19. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardaji, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolors Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner (2010) Synthesis of amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 508, 212-215. (IF=2.99)
20. R. Gosalawit*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann (2010) LiF-MgB_2 System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 10291. (IF=4.805)
21. T. K. Nielsen*, U. Bösenburg, R. Gosalawit, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T. R. Jensen (2010) A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 4, 2903. (IF=11.421)
22. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Figoli (2010) 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* 5, 60. (IF=0.758)
23. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Basile, A. Iulianelli (2009) Thermo and electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes and Krytox-Si-Nafion composite membrane. *Desalination* 235, 293. (IF=2.590)
24. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes (2008) Sulfonated montmorillonite (SMMT)/sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Membrane Science* 323, 337. (IF=3.850)
25. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes (2007) Krytox-Montmorillonite-Nafion nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid State Ionics* 178, 1627. (IF=2.646)
26. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, H. Manuspiya, E. Traversa (2006) Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. *Catalysis Today* 118, 259. (IF=3.407)

* Corresponding author