



รายงานการวิจัย

สารประกอบไฮไดรด์คอมโพสิต  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  ที่ถูกเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการบดละเอียดสำหรับเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนชนิดเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้

Hydride composite of  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  doped with catalysts by ball milling technique for reversible hydrogen storage

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

สารประกอบไฮไดรด์คอมโพสิต  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  ที่ถูกเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการบดละเอียดสำหรับเป็นแหล่งเก็บ  
กักไฮโดรเจนชนิดเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้

Hydride composite of  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  doped with catalysts by ball milling technique for  
reversible hydrogen storage

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมีสำนักวิชาวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวณัฐพร ทวีลาภ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม/พ.ศ. 2560

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (โครงการ SUT1-102-59-12-15) สำนักงาน  
กองทุนสนับสนุนการวิจัย (RSA5880002) และโครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทาง  
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (012/2557) สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัย



## บทคัดย่อภาษาไทย

จากการศึกษาผลของการเติมสารประกอบไทเทเนียม ( $\text{TiCl}_3$  และ  $\text{Ti-isopropoxide}$ ) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (MWCNT) และ MWCNT ที่ถูกแปลงพื้นผิวด้วยสารประกอบ  $\text{TiCl}_3$  และ  $\text{Ti-isopropoxide}$  ในวัสดุคอมโพสิต  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ต่อประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจน พบว่าวัสดุคอมโพสิต  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ที่เติมด้วย MWCNT และ  $\text{Ti-isopropoxide}$  นอกจากช่วยลดอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดีขึ้นแล้ว ยังช่วยเพิ่มอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนอีกด้วย ซึ่งเป็นผลจากการเกิดสารประกอบ  $\text{Li}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{B}_2$  และ  $\text{LiH-Al}$  ในระหว่างปฏิกิริยา โดยที่สารประกอบดังกล่าวช่วยเพิ่มค่าความจุไฮโดรเจน และเพิ่มเสถียรภาพของธาตุโบรอนซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับดีขึ้น ในกรณี MWCNT ที่มีคุณสมบัติการนำความร้อนประกอบกับลักษณะพื้นผิวที่มีความโค้งจึงช่วยให้เกิดการถ่ายเทความร้อนและการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนได้ดี แต่ในงานวิจัยนี้ยังคงพบว่าปริมาณไฮโดรเจนในชั้นปฏิกิริยาผันกลับเกิดน้อยลง เนื่องจากพบการเกิดขึ้นของสารประกอบ  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาผันกลับเป็นสาร  $\text{LiAlH}_4$  และ  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  ได้น้อยลงเช่นกัน

### บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Dehydrogenation kinetics and reversibility of  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  doped with Ti-based additives ( $\text{TiCl}_3$  and Tiisopropoxide), multiwall carbon nanotubes (MWCNT), and MWCNT impregnated with Ti-based additives are proposed. Reduction of dehydrogenation temperature as well as improvements of kinetics and reversibility, especially decomposition of thermodynamically stable hydride ( $\text{LiBH}_4$ ) is obtained from the samples doped with Ti-isopropoxide and MWCNT. This can be due to the fact that the formations of  $\text{Li}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{B}_2$  and LiH-Al containing phase during dehydrogenation favor decomposition of LiH, leading to increment of hydrogen capacity, and stabilization of boron in solid state, resulting in improvement of reversibility. Besides, the curvatures and thermal conductivity of MWCNT benefit hydrogen diffusion and heat transfer during de/rehydrogenation. Nevertheless, deficient hydrogen content reversible is observed in all samples due to the irreversible of  $\text{LiAlH}_4$  and/or  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  as well as the formation of stable phase ( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ) during de/rehydrogenation.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	จ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	4
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย</b>	
2.1 การเตรียมตัวอย่าง	5
2.2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง	5
<b>บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง</b>	
3.1. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง	8
3.2. ผลการวิเคราะห์ปริมาณการปลดปล่อยไฮโดรเจนและอัตราการเกิดปฏิกิริยา	9
3.3. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ของสารตัวอย่างหลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน	11
<b>บทที่ 4 บทสรุป</b>	
สรุปผลการทดลอง	18
บรรณานุกรม	19
ประวัติผู้วิจัย	22

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
1.	แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้น สำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ	7
2.	สเปกตร้า XRD ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl <sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), LA-LB-MWCNT-TiCl <sub>3</sub> (e) และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso (f)	9
3.	สเปกตร้าความร้อน H <sub>2</sub> -TPD ในระหว่างการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LA-LB ที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	11
4.	สเปกตร้า XRD ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl <sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), LA-LB-MWCNT-TiCl <sub>3</sub> (e), และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso (f) หลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน	12
5.	สเปกตร้า XRD และ FTIR ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl <sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), และ LA-LB-MWCNT-TiCl <sub>3</sub> (e) หลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน	13
6.	สเปกตร้าความร้อน H <sub>2</sub> -TPD ระหว่างการปล่อยไฮโดรเจนรอบที่สองของ ตัวอย่าง LA-LB ที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	15
7.	ผลการวิเคราะห์ปริมาณการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LA-LB (A), LA-LB-Ti-iso (B), และ LA-LB-MWCNT (C)	16

## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ลิเทียมโบโรไฮไดร (Lithium borohydride;  $\text{LiBH}_4$ ) เป็นหนึ่งในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไฮไดรที่มีค่าความจุไฮโดรเจนของปฏิกิริยาผันกลับได้สูงถึง 13.6 wt. % ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (1) [1-3] ถึงแม้ว่าจะมีค่าความจุไฮโดรเจนสูง แต่ยังคงมีอุณหภูมิที่เริ่มปลดปล่อยไฮโดรเจนสูง ( $380^\circ\text{C}$ ) และปลดปล่อยไฮโดรเจนได้เพียงครั้งเดียวที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ซึ่งส่งผลให้ต้องใช้สภาวะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาผันกลับที่สูงขึ้นด้วยเช่นกัน ( $T=650^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2)=150\text{-}350\text{ bar}$ ) จึงนับเป็นเรื่องยากที่จะนำ  $\text{LiBH}_4$  มาใช้งานจริง [2,4,5] ดังนั้นหนึ่งในวิธีการแก้ปัญหาคือการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  คือการใช้ธาตุอะลูมิเนียม (Al) หรือ alumohydrides เช่น  $\text{LiAlH}_4$  [7-9],  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  [10] และ  $\text{NaAlH}_4$  [11,12] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



จากตัวอย่างงานวิจัยแสดงการพัฒนาประสิทธิภาพของสารประกอบ  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  (อัตรา ส่วนโมล 2:3) และ  $\text{LiBH}_4\text{-Al-TiB}_2$  (อัตราส่วนโมล 2:3:0.1) พบว่า  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  และ  $\text{LiBH}_4\text{-Al-TiB}_2$  เริ่มปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนที่  $\sim 300^\circ\text{C}$  (4.5 wt%  $\text{H}_2$ ) และ  $\sim 80^\circ\text{C}$  (4.0 wt%  $\text{H}_2$ ) ตามลำดับ จะเห็นว่าการเติมธาตุ Al ช่วยลดอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  ลงได้ [4,6,7] แต่ยังคงพบ  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน ซึ่งทำให้ค่าความจุไฮโดรเจนลดลง ในรอบการเกิดปฏิกิริยาที่ 4-10 ของ  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  และ  $\text{LiBH}_4\text{-Al-TiB}_2$  โดยลดลง 45 และ 15% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่ากลุ่มสาร Alumohydrides เช่น  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , and  $\text{NaAlH}_4$  ไม่เพียงแต่จะช่วยให้เพิ่มอัตราเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจน แต่ยังช่วยเพิ่มค่าความจุของการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจนได้อีกด้วย เช่น ตัวอย่าง  $2\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4\text{-3 mol\% TiCl}_3$  (หรือ  $\text{TiF}_3$ ) และ  $2\text{LiBH}_4\text{-Li}_3\text{AlH}_6\text{-4 wt. \% TiCl}_3$  พบอุณหภูมิเริ่มปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  ที่ประมาณ  $300^\circ\text{C}$  ( $\sim 8\text{ wt. \%}$ ) [7,8,10] แต่ข้อเสียของสารตัวอย่างกลุ่มนี้คือ Al ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลังปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiAlH}_4$  ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ [7, 8]

วัสดุคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$  ที่มีอัตราส่วนโมล  $\text{LiBH}_4\text{:NaAlH}_4$  แตกต่างกัน (อัตราส่วน 2:1 และ 2:3) ถูกนำมาทดสอบด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (2) [11] ผลการศึกษาพบว่า  $2\text{LiBH}_4\text{:NaAlH}_4$  และ  $2\text{LiBH}_4\text{:3NaAlH}_4$  แสดงผลการปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบสองขั้น ขั้นแรกเป็นของ  $\text{LiAlH}_4$  (หรือ  $\text{NaAlH}_4$ ) โดยปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน 11.9 wt. % ในช่วงอุณหภูมิ  $105\text{-}450^\circ\text{C}$  และขั้นสองเป็นของ  $\text{NaBH}_4$  (หรือ  $\text{LiBH}_4$ ) ปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน 9.8 wt. % ในช่วงอุณหภูมิ และ  $110\text{-}450^\circ\text{C}$  ในระหว่างขั้นการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิมากกว่า  $400^\circ\text{C}$  พบการเกิด  $\text{AlB}_2$  และ  $\text{LiAl}$  ขึ้น



โดยผ่านปฏิกิริยาที่ (3) ซึ่งเป็นผลดีต่อการยับยั้งการปลดปล่อย  $B_2H_6$  และช่วยเพิ่มการปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ แต่ยังคงตรวจพบความไม่สมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของวัสดุคอมโพสิต  $LiBH_4$ - $NaAlH_4$  เนื่องจากการระเหยของโลหะ Na ในขณะที่ให้ความร้อนสูง ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ภายใต้สภาวะความดันต่ำระหว่างขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ [11] นอกจากนี้พบว่า การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiCl_3$  ลงในวัสดุคอมโพสิต  $2LiBH_4:3NaAlH_4$  ส่งผลให้อุณหภูมิที่เริ่มปลดปล่อยไฮโดรเจนต่ำลงจนถึง  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $3.5\text{ wt. \% H}_2$ ) [12] แต่ยังคงพบปัญหาด้านประสิทธิภาพของปฏิกิริยาผันกลับ



ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุคอมโพสิต  $LiBH_4$ - $NaAlH_4$  (อัตราส่วน 1:1) เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน และปฏิกิริยาการผันกลับ ตลอดจนสามารถลดอุณหภูมิของการเริ่มปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ไทเทเนียม (III) คลอไรด์ ( $TiCl_3$ ), ไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพอกไซด์ (Ti-iso), ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWCNT), MWCNT- $TiCl_3$  และ MWCNT-Ti-iso ซึ่งสาเหตุที่ใช้ MWCNT เนื่องจากมีงานวิจัยกล่าวถึงคุณสมบัติทางการนำความร้อนซึ่งส่งผลให้เกิดการถ่ายเทความร้อนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและปฏิกิริยาผันกลับได้ดี และพื้นผิววัสดุคาร์บอนที่มีความโค้งซึ่งช่วยให้การแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนได้ง่ายขึ้น [13-15] อีกทั้งการเติมสารประกอบ Ti ยังส่งผลดีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและปฏิกิริยาผันกลับได้เช่นกัน [16,17] โดยสารตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจน ด้วยเทคนิค Powder X-ray diffraction (XRD),  $H_2$  Temperature Programmed Desorption ( $H_2$ -TPD) และ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

## วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมบดละเอียดตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Titanium (III) chloride ( $\text{TiCl}_3$ ) และ Titanium isopropoxide (Ti-iso)
2. เพื่อตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $\text{TiCl}_3$  และ Ti-iso บน multiwall carbon nanotube (MWCNT) โดยการติดด้วยสารละลาย (solution impregnation) ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกติดบนวัสดุรองรับให้ชื่อว่า  $\text{TiCl}_3$ -MWCNT และ Ti-iso-MWCNT
3. เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  โดยวิธีการบดละเอียด
4. เพื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiCl}_3$ , Ti-iso, MWCNT,  $\text{TiCl}_3$ -MWCNT และ Ti-iso-MWCNT กับสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  โดยวิธีการบดละเอียด
5. เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมา (dehydrogenation) ของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
6. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
7. เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
8. ส่งผลงานเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
9. สรุปผลและเขียนรายงานรวม

## ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมบดละเอียดตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Titanium (III) chloride ( $\text{TiCl}_3$ ) และ Titanium isopropoxide (Ti-iso)
2. ตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $\text{TiCl}_3$  และ Ti-iso บน multiwall carbon nanotube (MWCNT) โดยการติดด้วยสารละลาย (solution impregnation) ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกติดบนวัสดุรองรับให้ชื่อว่า  $\text{TiCl}_3$ -MWCNT และ Ti-iso-MWCNT
3. เตรียมสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  โดยวิธีการบดละเอียด
4. ผสมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiCl}_3$ , Ti-iso, MWCNT,  $\text{TiCl}_3$ -MWCNT และ Ti-iso-MWCNT กับสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  โดยวิธีการบดละเอียด
5. ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมา (dehydrogenation) ของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
6. ศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
7. ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  ที่ผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
8. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
9. สรุปผลและเขียนรายงานรวม

## ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่นศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Journal of Physics and Chemistry of Solids (2016) 98, 149-155 (IF = 2.05)



## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 2.1. การเตรียมตัวอย่าง

การเตรียมสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ถูกดำเนินการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (99.9% N<sub>2</sub> และ 50 - 70 ppm O<sub>2</sub>) ใน Glove box ผงตัวอย่าง LiBH<sub>4</sub> (90%, Sigma Aldrich) และ LiAlH<sub>4</sub> (95%, Sigma Aldrich) ถูกบดผสมด้วยอัตราส่วนโมล 1:1 ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill, SPEX SamplePrep 8000D DUAL Mixer/Mill) ใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของลูกบอลต่อผงตัวอย่าง (ball: powder ratio) เท่ากับ 10: 1 ใช้เวลาบดนาน 5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารประกอบคอมโพสิต LiAlH<sub>4</sub>-LiBH<sub>4</sub> ที่บดละเอียดและให้ชื่อว่า LA-LB สารประกอบไทเทเนียม (III) คลอไรด์ (TiCl<sub>3</sub>, 10 wt. % in 20–30% hydrochloric acid, Sigma-Aldrich) และไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพอกไซด์ (Ti-iso, >98%, ACROS Organics) ถูกเตรียมโดยตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน Glove box จนแห้ง ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWCNT, Nano Materials Research Unit มหาวิทยาลัยเชียงใหม่) ถูกนำมาให้ความร้อน 100 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเตรียม MWCNT-TiCl<sub>3</sub> และ MWCNT-Ti-iso โดยนำ MWCNT (0.0500 กรัม) ที่ผ่านการให้ความร้อนมาแช่กับ 0.084 ml TiCl<sub>3</sub> และ 0.01 ml Ti-iso ตามลำดับ ซึ่งสารผสมทั้งสองชนิดนี้ถูกตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน Glove box จนแห้ง แล้วจึงนำไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 100 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้น้ำหนักสุดท้ายของ MWCNT-TiCl<sub>3</sub> และ MWCNT-Ti-iso เท่ากับ 0.0552 และ 0.0559 g ตามลำดับ คิดเป็น 10.4 wt. % ของ TiCl<sub>3</sub> และ 11.8 wt. % ของ Ti-iso ตามลำดับ หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด (TiCl<sub>3</sub>, Ti-iso, MWCNT, MWCNT-TiCl<sub>3</sub> และ MWCNT-Ti-iso) ถูกนำมาบดผสมรวมกับ LA-LB อย่างละ 5 wt. % ด้วยโกร่งบดสารซึ่งจะได้สารตัวอย่างทั้งสิ้น 5 ชนิด ดังนี้ LA-LB-TiCl<sub>3</sub>, LA-LB-Ti-iso, LA-LB-MWCNT, LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub>, และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso

#### 2.2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder X-ray diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง Bruker D2 PHASER แหล่งกำเนิดรังสี ชนิด CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) โดยบรรจุผงตัวอย่างประมาณ 7-10 กรัมในภาชนะใส่สารตัวอย่างที่ปิดด้วยฝาครอบชนิด Poly(methylmethacrylate) (PMMA) ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน การทดลองด้วยเทคนิค XRD ถูกดำเนินการที่สภาวะอุณหภูมิห้อง ใช้ Scanning step 0.02 °/s โดยสแกนในช่วง 2 $\theta$  ตั้งแต่ 10–80°

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค H<sub>2</sub> Temperature Programmed Desorption (H<sub>2</sub>-TPD) ถูกดำเนินการโดยใช้เครื่อง Chemisorption Analyzer, BelCatB, Bel-Japan ผงตัวอย่างประมาณ 50 mg ถูกบรรจุในภาชนะใส่สารตัวอย่างภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ตัวอย่างถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 500 °C ใช้อัตราการให้ความร้อน 5 °C/min และใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) 30 ml/min จากนั้นจะคงอุณหภูมิไว้ที่ 500 °C เป็นเวลา 20 min ก่อนลดอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector (TCD) ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนถูกดำเนินการโดยใช้ อัตราการไหลของแก๊สผสม (H<sub>2</sub> 5% : Ar 95%) ที่ 50 ml/min ต่ออัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ 30 ml/min ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ จะต้องดำเนินการหาค่า conversion factor (CF) ก่อนเพื่อใช้สำหรับการคำนวณหาปริมาณการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ถูกดำเนินการโดยใช้เครื่อง Bruker IR Spectrometer ผงตัวอย่างถูกบดผสมกับ anhydrous KBr ในอัตราส่วน 1:10 ด้วยโกร่งบดสาร แล้วนำไปอัดด้วยแรงดัน 10 ตัน เป็นเวลา 2 นาที ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก จากนั้นนำเม็ดตัวอย่างไปวิเคราะห์โดยตั้งค่าช่วงเลขคลื่น (wavenumber) ที่ใช้วัดให้อยู่ในช่วง 4000-400 cm<sup>-1</sup> และจำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกนเท่ากับ 64 scans ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างจะต้องทำการสแกน Background ก่อน เพื่อหักลบสิ่งรบกวนที่อยู่ในอากาศระหว่างการวิเคราะห์

คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของสารตัวอย่างบดละเอียดและการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างถูกศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นมาใช้ในห้องปฏิบัติการ (รูปที่ 1) โดยบรรจุผงตัวอย่าง (50-100 มิลลิกรัม) ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่างซึ่งทำจากวัสดุสแตนเลสที่ทนความแรงดันสูง (316SS, Swagelok) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน glove box แล้วนำมาต่อเข้ากับเครื่อง Sievert-type apparatus จากนั้น ติดตั้ง Thermocouple (K-type, rang -250–1300 °C, SL heater) สองตัวให้ยึดติดกับภาชนะบรรจุตัวอย่างเพื่อใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของระบบในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer (C206, Cole Parmer) สองตัวที่สามารถอ่านค่าความดันในช่วง 0 – 500 psig และ 0 – 3000 psig ซึ่งใช้สำหรับอ่านค่าความดันในการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการทดสอบการเก็บกักไฮโดรเจน ตามลำดับ โดยทั้ง Thermocouple และ Pressure transducer ถูกเชื่อมต่อกับ Data logger (AI 210I, Wisco) เพื่อแปลงสัญญาณอุณหภูมิและความดันแล้วถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ ซึ่งสัญญาณอุณหภูมิและความดันจะถูกตรวจวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาที สำหรับการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารตัวอย่างถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง ถึง 400 °C ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน (Purity = 99.999%) 7 มิลลิบาร์ โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเตาชนิด PID ในส่วนของการทดสอบการเก็บกักไฮโดรเจน ทำโดยให้ความดันก๊าซไฮโดรเจน (Purity = 99.999%) แก่ตัวอย่างที่ 80 บาร์ ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไป ( $\Delta P$ ) ในระหว่างการทดสอบ ดังสมการต่อไปนี้

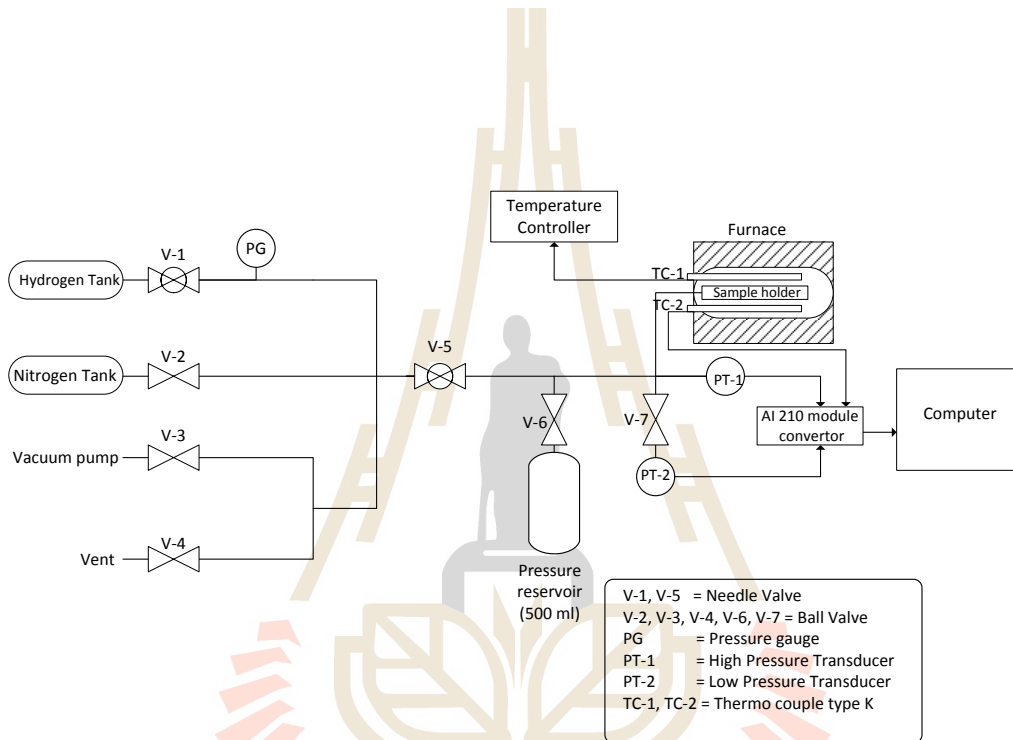
$$(\Delta P)V = nRT \quad (4)$$

$$\text{ปริมาณ } H_2 \text{ ที่ปลดปล่อย (wt. \%)} = [(n \times 2.0158) / \text{น้ำหนักตัวอย่าง}] \times 100 \quad (5)$$

เมื่อ กำหนดให้ P = ความดันไฮโดรเจน (atm), T = อุณหภูมิ (K)

V = ปริมาตรของระบบ (L), n = จำนวนโมล (mol)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ ( $0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )



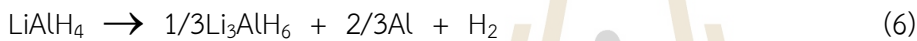
รูปที่ 1. แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ.

### บทที่ 3

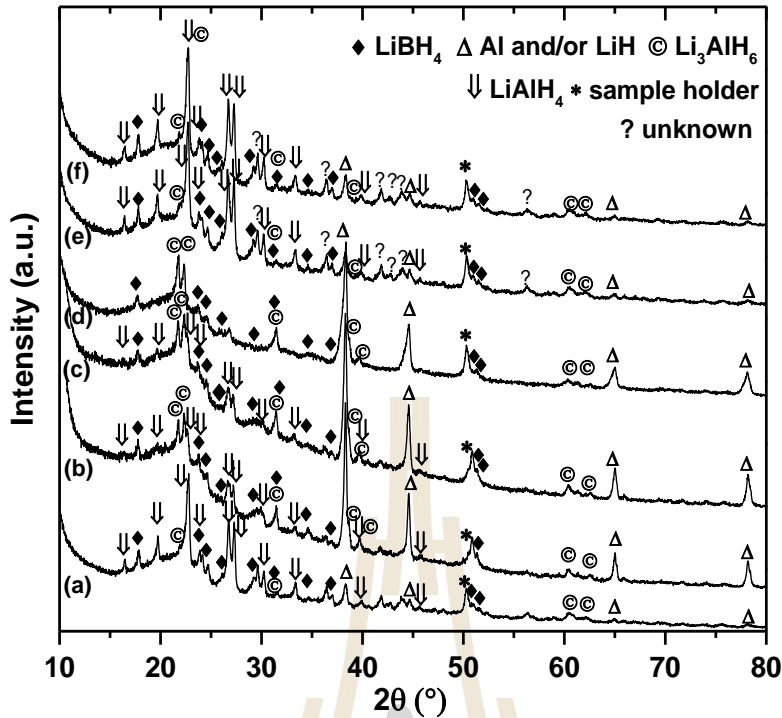
#### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

##### 3.1. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง

เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีหลังจากการบดผสม LA-LB กับตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จากผลการศึกษาดังกล่าวด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่างพบว่า ตัวอย่าง LA-LB, LA-LB-TiCl<sub>3</sub>, LA-LB-Ti-iso, LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub>, และ LA-LB-MWCNT-Tiiso แสดงพีคXRD ของ LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> และ Al และ/หรือ LiH ซึ่ง Al และ/หรือ LiH แสดงการสลายตัวบางส่วนของ LiAlH<sub>4</sub> ระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง (ตามสมการที่ (6)) (รูปที่ 2(a)-(c) และ (e)-(f))



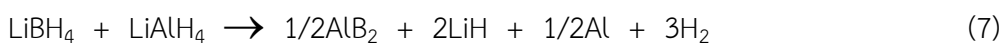
จากสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคของ Al และ/หรือ LiH ต่อ LiAlH<sub>4</sub> จะเห็นได้ว่าการสลายตัวของ LiAlH<sub>4</sub> พบมากในตัวอย่าง LA-LB-TiCl<sub>3</sub> และ LA-LB-Ti-iso เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง LA-LB, LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub>, และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso สำหรับตัวอย่าง LA-LB-MWCNT พบเพียงพีคของ LiBH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> และ Al และ/หรือ LiH ส่วนพีคที่เป็นลักษณะของ LiAlH<sub>4</sub> หายไปจนหมด (รูปที่ 2 (d)) แสดงให้เห็นว่า MWCNT ทำให้เกิดการสลายตัวของ LiAlH<sub>4</sub> ในระหว่างการเตรียมตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นของการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนบนพื้นผิวของ MWCNT ดังที่มีรายงานก่อนหน้า [13-14]. ดังนั้น จากการเติม Ti-based additives (TiCl<sub>3</sub> และ Ti-iso) และ MWCNT ทำให้ LiAlH<sub>4</sub> สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ เพียงแค่จากการบดที่อุณหภูมิห้อง แต่อย่างไรก็ตาม ผลของการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุทั้งสองยังคงไม่ตื้นัก เมื่อมีการรวมกันของทั้งสองวัสดุ เช่น ในกรณีของ LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub> และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso ซึ่งการติด Ti-based additives บน MWCNT อาจทำให้ผลของการเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป ในขณะที่เพียงแค่การบดผสมกันในวัสดุคอมโพสิตของโลหะไฮไดรด์อาจให้ผลที่ดีกว่า ดังปรากฏในกรณีของการศึกษาที่ผ่านมาเกี่ยวกับการบดผสม MgH<sub>2</sub> ร่วมกับ MWCNT และสารประกอบหรืออัลลอยด์ของโลหะทรานซิชัน (เช่น VTi, FeTi, and FeCl<sub>3</sub>) [21-22].



รูปที่ 2. สเปกตร้า XRD ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl<sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub> (e) และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso (f).

### 3.2. ผลการวิเคราะห์ปริมาณการปลดปล่อยไฮโดรเจนและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

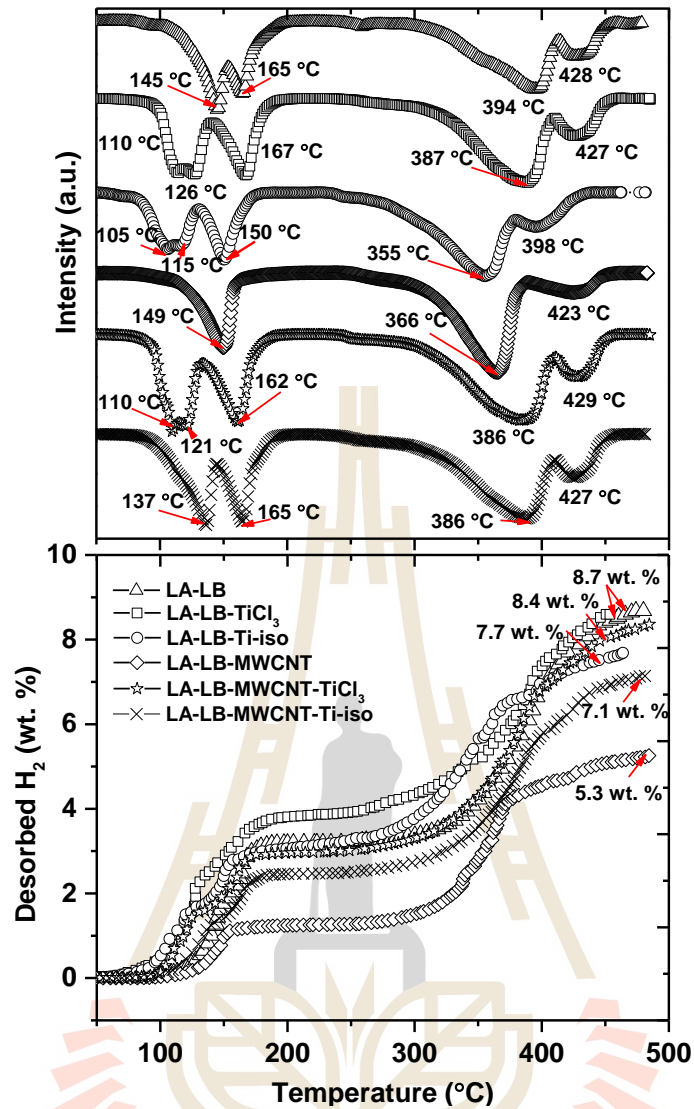
การศึกษาอุณหภูมิระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนและปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยโดยใช้เทคนิค H<sub>2</sub>-TPD จากทฤษฎีของตัวตรวจวัดชนิดนำความร้อน(thermal conductivity detector (TCD)) ที่ใช้สำหรับการตรวจวิเคราะห์ในเครื่อง TPD อุณหภูมิของ tungsten-rhenium TCD filament จะมีค่าคงที่ตลอดการทดลอง แต่เมื่อมีแก๊สไหลผ่านอุณหภูมิของ filament จะเปลี่ยนไป จึงต้องมีการให้พลังงานเพิ่มเติมแก่ filament ซึ่งปริมาณของพลังงานที่ให้เพิ่มเข้าไปนี้จะสัมพันธ์กับปริมาณของแก๊สที่ผ่าน filament ในงานนี้ ความแตกต่างระหว่างค่าการนำความร้อนของอาร์กอนซึ่งเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) กับผลรวมระหว่างแก๊สตัวพากับแก๊สที่ออกจากตัวอย่างที่สัมพันธ์กับค่าความแตกต่างของค่าพลังงานจะถูกวัดและบันทึกเป็นปริมาณของแก๊สตัวอย่าง เนื่องจากไฮโดรเจนสามารถนำความร้อนได้สูงเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สตัวพาที่เป็นแก๊สอาร์กอน สัญญาณที่ได้ของแก๊สไฮโดรเจนในโปรไฟล์ TPD จึงมีค่าเป็นลบ [14, 23-24] โดยทฤษฎีแล้ววัสดุคอมโพสิต LiAlH<sub>4</sub>-LiBH<sub>4</sub> มีค่าความจุไฮโดรเจนเท่ากับ 10.12 wt. % (ดังสมการที่ (7)) [9] ดังนั้นค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีของตัวอย่าง LA-LB ที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป 5 wt. % จะมีค่าเป็น 9.61 wt. % H<sub>2</sub>







สำหรับ LA-LB การสลายตัวของ  $\text{LiAlH}_4$  ถูกตรวจพบที่อุณหภูมิ 145 และ 165 °C (สมการที่ (6) และ (8)) ในขณะที่การสลายตัวของ  $\text{LiBH}_4$  เกิดที่อุณหภูมิ 394 และ 428 °C (สมการที่ (7) และ รูปที่ 3) ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากตัวอย่างนี้โดยรวมมีค่าเท่ากับ 8.7 wt. % (คิดเป็น 86 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [9,23] ในกรณีของ LA-LB ที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยายังคงเกิดเช่นเดียวกันกับ LA-LB (คือมีการสลายตัวเป็น 2 ขั้นตอนของ  $\text{LiAlH}_4$  และ  $\text{LiBH}_4$ ) โดยเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันในช่วง 110-167 และ 386-429 °C (สำหรับ LA-LB- $\text{TiCl}_3$ , LA-LB-MWCNT- $\text{TiCl}_3$ , และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso) และช่วงอุณหภูมิที่ต่ำลงที่ 105-150 และ 355-423 °C (สำหรับ LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT) เมื่อเปรียบเทียบกับ LA-LB การลดลงของอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนจะเห็นได้ชัดในตัวอย่าง LA-LB-Ti-iso โดย  $\Delta T = 40$  และ 39 °C สำหรับการสลายตัวของ  $\text{LiAlH}_4$  และ  $\text{LiBH}_4$  ตามลำดับ (รูปที่ 3) สำหรับ LA-LB-MWCNT ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีการสลายตัวและปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiAlH}_4$  อย่างสมบูรณ์และเกิดเป็น  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  และ Al และ/หรือ LiH ดังแสดงในผล XRD (รูปที่ 1 (d)) พบเพียงการสลายตัวในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ 149 °C โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (8) สำหรับการสลายตัวเพื่อปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  สามารถกล่าวได้ว่าการเติม MWCNT ลงใน LA-LB ไม่เพียงแต่ช่วยให้อุณหภูมิการปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  ลดลงจาก 394 °C เหลือ 366 °C แต่ยังช่วยให้สัดส่วนของเฟสที่สลายตัวที่อุณหภูมิสูง ( $T=423$  °C) ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ ดังนั้นถึงแม้ว่าการเติม MWCNT จะทำให้  $\text{LiAlH}_4$  เกิดการสลายตัวไปในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง แต่ก็นับเป็นการปรับปรุงที่ดีในด้านอัตราเร็วของการปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิต LA-LB ในกรณีของ LA-LB- $\text{TiCl}_3$ , LA-LB-Ti-iso, LA-LB-MWCNT- $\text{TiCl}_3$ , และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาอยู่ในช่วง 7.1-8.7 wt. %  $\text{H}_2$  (คิดเป็น 74-90 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) ในขณะที่ LA-LB-MWCNT ปล่อยออกมาเพียง 5.3 wt. % (คิดเป็น 55 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) เนื่องมาจากการสลายตัวของ  $\text{LiAlH}_4$  ระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

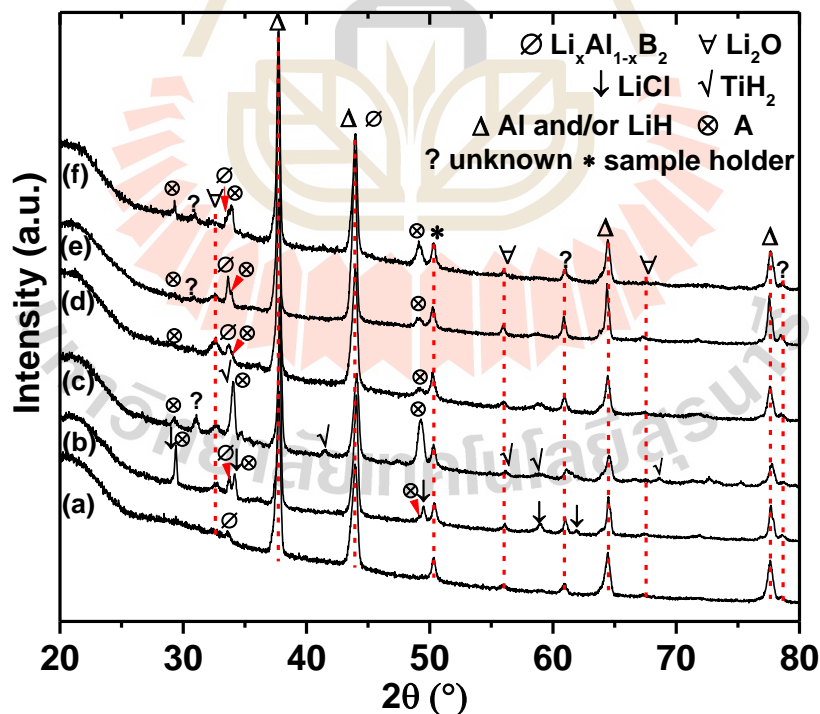


รูปที่ 3. สเปกตรัมความร้อน H<sub>2</sub>-TPD ในระหว่างการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LA-LB ที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา.

### 3.3. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ของสารตัวอย่างหลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน

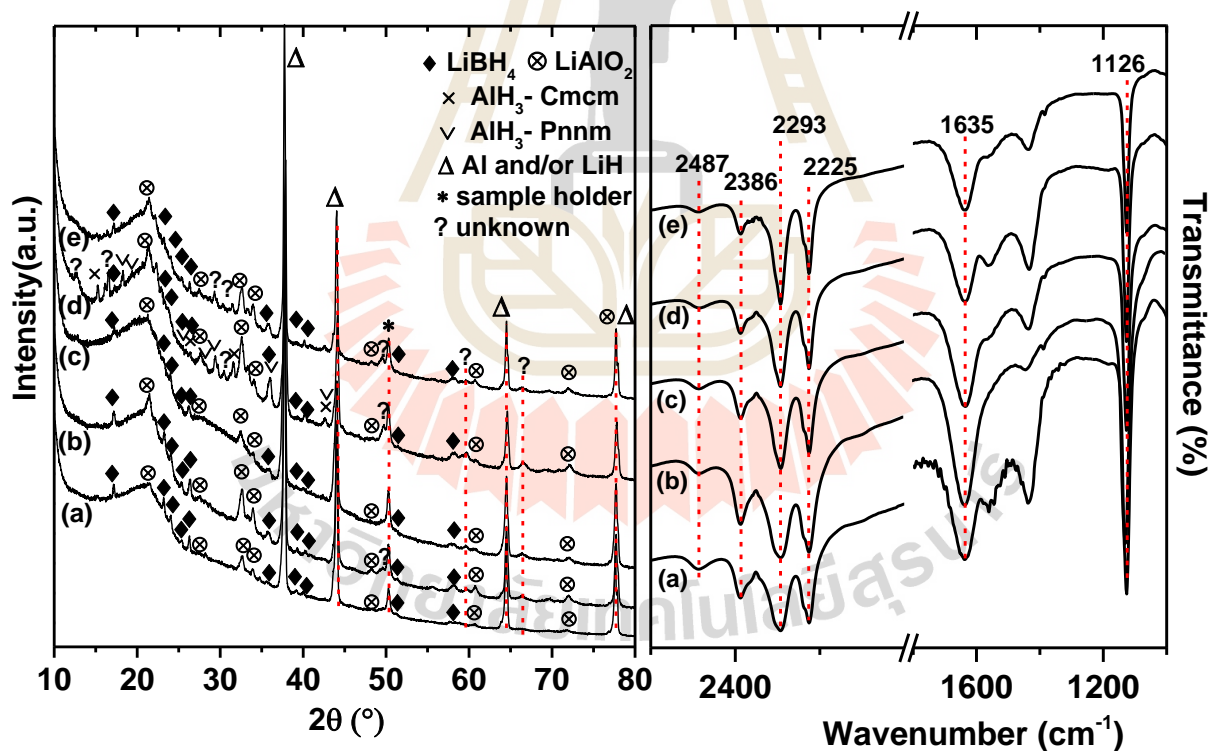
ต่อมาตัวอย่างหลังการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 °C ภายใต้ความดัน 7 mbar H<sub>2</sub> ถูกนำมาวิเคราะห์ห้ด้วยเทคนิค XRD จากผลการทดลองในรูปที่ 4 (a) ตัวอย่าง LA-LB หลังจากการปลดปล่อยไฮโดรเจนแสดงพีกของ Al และ/หรือ LiH, Li<sub>2</sub>O, และ Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> [6] ซึ่ง Al และ/หรือ LiH เกิดจากการสลายตัวของ LiAlH<sub>4</sub> และ LiBH<sub>4</sub> ส่วน Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> สามารถเกิดได้จากปฏิกิริยาระหว่าง LiH กับ AlB<sub>2</sub> ระหว่างการสลายตัวที่อุณหภูมิ 400 °C เช่นเดียวกันกับในกรณีของวัสดุคอมโพสิต LiBH<sub>4</sub>-Al (อัตราส่วนโมล 2:3) [6] สำหรับ LiO<sub>2</sub> เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบลิเทียมภายใต้สภาวะบรรยากาศในระหว่างการ

วิเคราะห์ XRD ในกรณีของ LA-LB ที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ พบว่า มีเฟสต่างๆ เกิดขึ้นเช่นเดียวกันกับ ตัวอย่าง LA-LB (ได้แก่ Al และ/หรือ LiH,  $\text{Li}_2\text{O}$ , และ  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ ) นอกจากนี้ยังพบเฟสเพิ่มเติมได้แก่ LiCl (พบใน LA-LB-TiCl<sub>3</sub>), TiH<sub>2</sub> (พบใน LA-LBTi-iso) และสารประกอบ A (รูปที่ 4 (b)-(f)) เคยมีรายงานว่า สารประกอบ A เกิดขึ้นระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  (อัตราส่วนโมล 2:3) และอาจเปลี่ยนรูปไปเป็นสารประกอบ  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$  [6] ดังนั้นการเกิดขึ้นของเฟส  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$  และสารประกอบ A จึงช่วยในการรักษาเสถียรภาพของโบรอนโดยให้อยู่ในรูปของแข็งและช่วยป้องกันไม่ให้เกิดการปลดปล่อย diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) เหมือนกับในกรณีของ  $\text{AlB}_2$  ที่พบในวัสดุคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  (หรือ alumohydrides) นอกจากนี้ LiAl ซึ่งเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวที่อุณหภูมิมากกว่า 400 °C ที่มักพบในงานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุคอมโพสิต  $\text{LiBH}_4\text{-Al}$  และ  $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$  [6, 8, 10] ไม่ถูกพบในงานวิจัยนี้ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิสำหรับการปล่อยไฮโดรเจนที่ต่ำกว่า ( $T=400$  °C) โดยการหายไปของ  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , และ  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  รวมถึงการเกิดขึ้นของ Al และ/หรือ LiH,  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ , และ A สามารถบ่งบอกถึงการปลดปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ของทุกตัวอย่าง สำหรับการศึกษาคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ และการผันกลับได้ ตัวอย่าง LA-LB-MWCNT-Ti-iso จะถูกตัดออกเนื่องจากปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ช้า มีอุณหภูมิการปล่อยไฮโดรเจนที่สูง และปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณน้อย (รูปที่ 3) แต่อย่างไรก็ตาม LA-LB-MWCNT ยังจะถูกศึกษาต่อไปถึงแม้จะปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้ในปริมาณน้อยเพราะว่า MWCNT ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่หนึ่งและถูกคาดหวังว่าจะจะช่วยให้การปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนในรอบถัดๆ ไปดีขึ้น



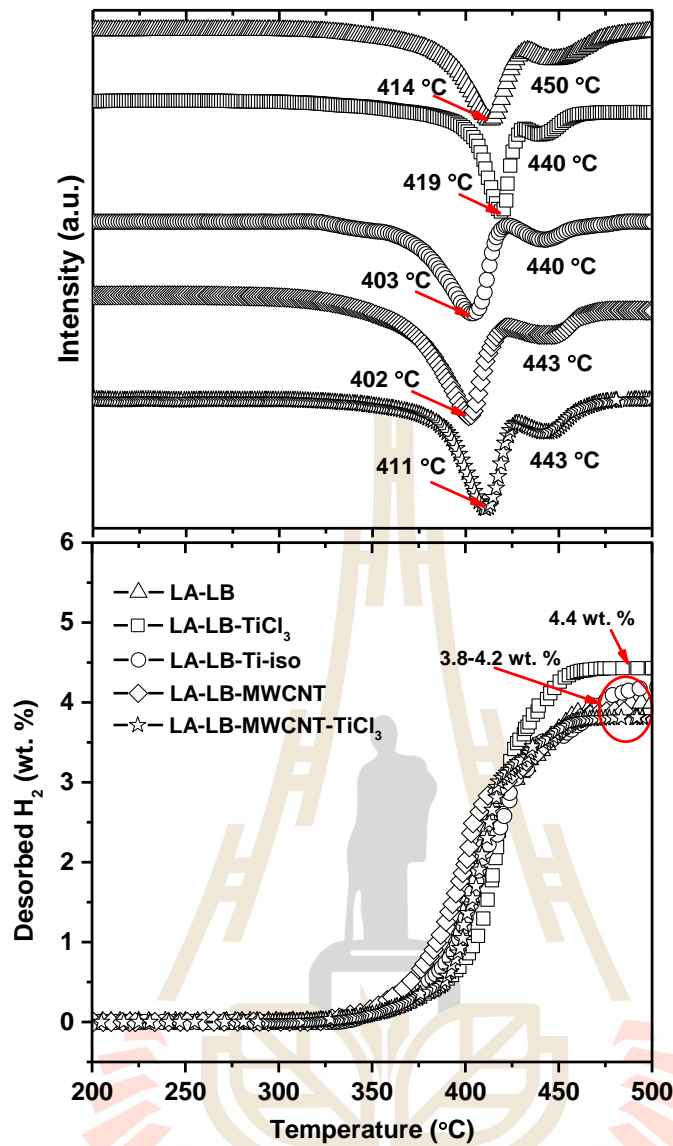
รูปที่ 4. สเปกตรัม XRD ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl<sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub> (e), และ LA-LB-MWCNT-Ti-iso (f) หลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน.

องค์ประกอบของสารหลังการกักเก็บไฮโดรเจนของตัวอย่างภายใต้ความดัน 80 bar H<sub>2</sub> อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD และ FTIR จากสเปกตรัม XRD (รูปที่ 5) พบว่า ทุกสารตัวอย่างประกอบด้วย LiBH<sub>4</sub>, Al และ/หรือ LiH และ LiAlO<sub>2</sub> ในขณะที่ตัวอย่าง LA-LB-MWCNT ยังพบพีคของ AlH<sub>3</sub> ด้วยซึ่งการปรากฏของ LiBH<sub>4</sub> และ AlH<sub>3</sub> (LA-LB-MWCNT) ยืนยันความสามารถการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของตัวอย่าง อย่างไรก็ตามทุกสารตัวอย่างไม่พบพีคของ LiAlH<sub>4</sub> แสดงว่า LiAlH<sub>4</sub> ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> → LiAlH<sub>4</sub> จะเกิดที่ความดัน 1000 bar H<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้อง [25] สำหรับการเกิด LiAlO<sub>2</sub> มีงานวิจัยพบว่าการกักเก็บไฮโดรเจนของ LiH + Al ที่อุณหภูมิ 500 °C ความดัน 150 bar H<sub>2</sub> จะเกิด LiAl และเมื่อถูกออกซิไดซ์จะเกิดเป็นสารประกอบ LiAlO<sub>2</sub> [26] สำหรับองค์ประกอบของสารประกอบโบรอนอื่นๆ หลังการกักเก็บไฮโดรเจนที่ถูกรตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR ทุกตัวอย่างแสดง B-H stretching และ bending ที่ 2386-2225 และ 1126 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ สำหรับ [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> stretching ของ Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> ที่ 2487 cm<sup>-1</sup> และ O-H vibration ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างการทดลองที่ 1635 cm<sup>-1</sup> ถูกตรวจพบด้วยเช่นกัน โดยการเกิด Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> ถือเป็นข้อเสียเนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนสูงและเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ยาก



รูปที่ 5. สเปกตรัม XRD และ FTIR ของตัวอย่าง LA-LB (a), LA-LB-TiCl<sub>3</sub> (b), LA-LB-Ti-iso (c), LA-LB-MWCNT (d), และ LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub> (e) หลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน.

พฤติกรรมการปลดปล่อยไฮโดรเจนระหว่างรอบที่สอง และปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมาของทุกตัวอย่างถูกศึกษาต่อด้วยเทคนิค H<sub>2</sub>-TPD โดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ 500 °C (5 °C/min) คงที่อยู่ที่ 500 °C เป็นเวลา 20 นาที และลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง จากรูปที่ 6 อุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LA-LB, LA-LB-TiCl<sub>3</sub> และ LA-LB-MWCNT-TiCl<sub>3</sub> พบที่ 411-419 °C ในขณะที่ LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT พบที่ 402-403 °C ปริมาณไฮโดรเจนของ LA-LB เท่ากับ 3.9 wt. % (คิดเป็น 39 % เมื่อเทียบกับปริมาณความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี 10.12 wt. % H<sub>2</sub>) ในขณะที่ LA-LB ที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ปริมาณไฮโดรเจนรวมทั้งหมดในช่วง 3.8-4.4 wt. % (คิดเป็น 44-48 % เมื่อเทียบกับปริมาณความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี 9.61 wt. % H<sub>2</sub>) จะเห็นว่า LA-LB-MWCNT และ LA-LB-Ti-iso ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ช่วยให้ปล่อยไฮโดรเจนได้เร็วขึ้นทั้งในรอบที่หนึ่งและสอง แต่ช่วยลดอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH<sub>4</sub> ลดลง 39 และ 12 °C สำหรับรอบที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ (รูปที่ 3 และ 6) มีงานวิจัยเสนอว่า titanium-isopropoxide มีส่วนช่วยปรับปรุงการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบ 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> [30] ในขณะที่ LA-LB-MWCNT การปลดปล่อยไฮโดรเจนถูกปรับปรุงโดยคุณสมบัติของ MWCNT ซึ่งช่วยให้การแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนดีขึ้นและมีการนำความร้อนที่ดี ช่วยให้มีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนได้ดี ทำให้ระบบ LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT มีความน่าสนใจที่นำมาทำการศึกษาวัฏจักรการกักเก็บไฮโดรเจน

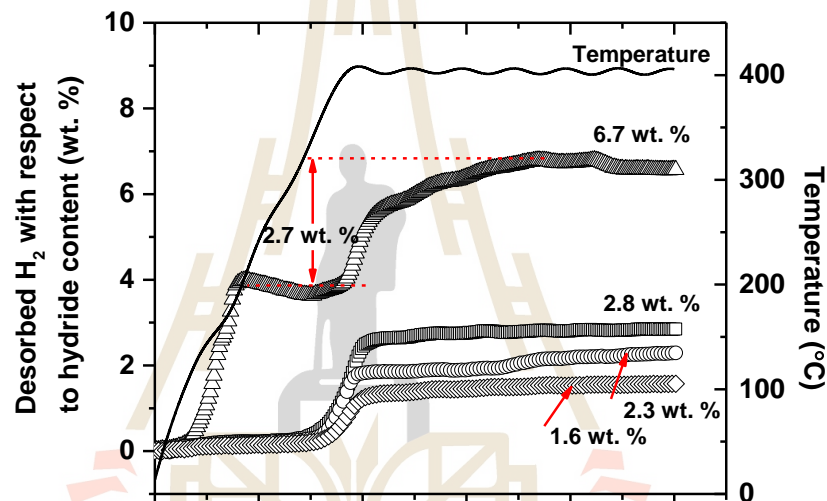


รูปที่ 6. สเปกตรารความร้อน H<sub>2</sub>-TPD ระหว่างการปล่อยไฮโดรเจนรอบที่สองของตัวอย่าง LA-LB ที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา.

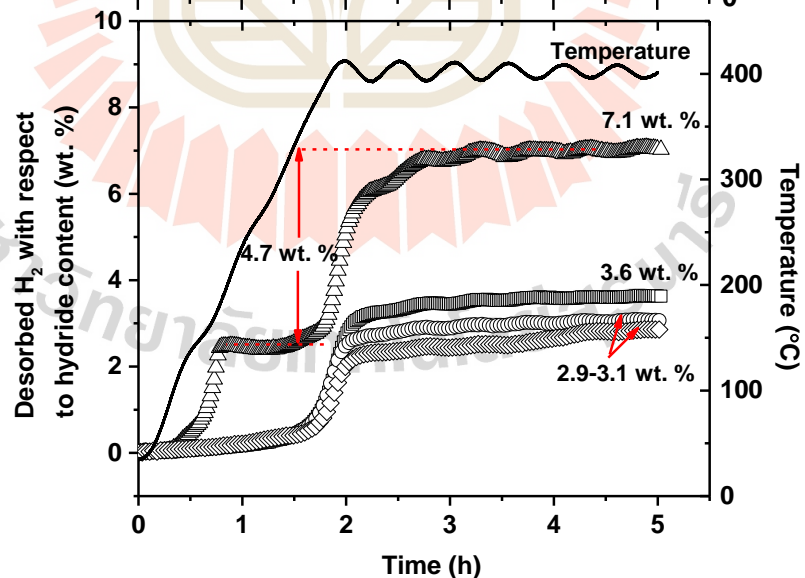
จากรูปที่ 7 พบว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LA-LB, LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT มีสองขั้นตอนในรอบแรก ปริมาณไฮโดรเจนเท่ากับ 6.7, 7.1, และ 5.9 wt. % H<sub>2</sub> ตามลำดับ ขั้นตอนแรกของการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นของ LiAlH<sub>4</sub> ในขณะที่ขั้นที่สองเป็นของ LiBH<sub>4</sub> อัตราเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiAlH<sub>4</sub> ของทั้งสามตัวอย่างมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH<sub>4</sub> (ขั้นที่ 2) พบว่า LA-LB ที่มี Ti-iso และ MWCNT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถปล่อยไฮโดรเจนออกมาเท่ากับ 4.7 และ 4.3 wt. % H<sub>2</sub> ตามลำดับ (รูปที่ 7(B) และ (C)) แต่ระบบ LA-LB ปล่อยไฮโดรเจนออกมาเพียง 2.7 wt. % H<sub>2</sub> (รูปที่ 7(A)) สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2<sup>nd</sup>-4<sup>th</sup> LA-LB มีปริมาณไฮโดรเจนเท่ากับ 2.8, 2.3, และ 1.6 wt. % H<sub>2</sub> ตามลำดับ (รูปที่ 7(A)) ในขณะที่ LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT มี

ปริมาณไฮโดรเจนสูงถึง 3.7, 3.1 และ 2.9 wt. % H<sub>2</sub> ตามลำดับ (รูปที่ 7(B) และ (C)) การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ดีของ LA-LB-Ti-iso และ LA-LB-MWCNT อธิบายได้จากการเกิดสารประกอบ A และ Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> ในระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน แทนที่จะเกิดโบรอนที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous B) ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยระหว่างรอบที่สองลดลง เนื่องจาก LiAlH<sub>4</sub> และ Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เห็นได้จากยังคงพบ Al และ/หรือ LiH หลังการเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน (รูปที่ 5) และจากการเกิด Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> (รูปที่ 4) สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนระหว่างรอบที่สาม และสี่ ปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาไม่ได้มาจากการสลายตัวของ LiAlH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> และ Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> แต่อาจจาก LiAl ที่เกิดปฏิกิริยากับ โบรอน (B) และ ไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) เป็น LiBH<sub>4</sub> ระหว่างการเกิดปฏิกิริยากักเก็บ [10,26]

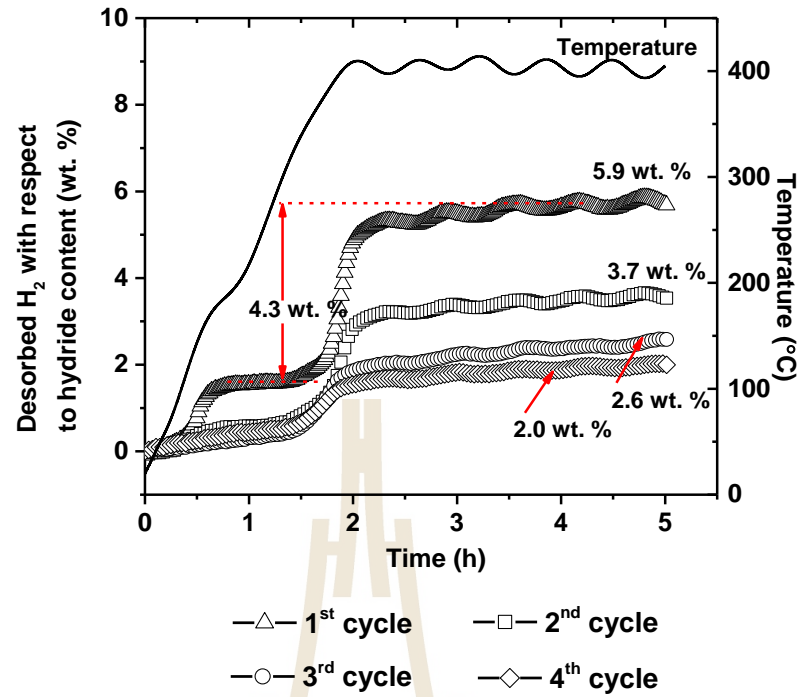
(A)



(B)



(C)



รูปที่ 7. ผลการวิเคราะห์ปริมาณการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LA-LB (A), LA-LB-Ti-iso (B), และ LA-LB-MWCNT (C).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## บทที่ 4

### บทสรุป

#### สรุปผลการทดลอง

การปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ที่ถูกพัฒนาประสิทธิภาพโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะไททาเนียม ( $\text{TiCl}_3$  และ  $\text{Ti-isopropoxide}$ ), คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังหลายชั้น (MWCNT) และ MWCNT ที่ถูกแช่ด้วยตัวเติมที่ประกอบด้วยโลหะไททาเนียม (MWCNT - $\text{TiCl}_3$  และ MWCNT - $\text{Ti-isopropoxide}$ ) พบว่าความรวดเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิของปฏิกิริยาลดลง การปล่อยไฮโดรเจนมีสองขั้นตอนของ  $\text{LiAlH}_4$  และ  $\text{LiBH}_4$  ตามลำดับ อุณหภูมิเริ่มต้นการปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  เมื่อเติม  $\text{Ti-isopropoxide}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงมากที่สุด  $40^\circ\text{C}$  การสลายตัวของ  $\text{LiAlH}_4$  ในระหว่างการเตรียมตัวอย่างของ  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4\text{-Ti-iso}$  และ  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4\text{-MWCNT}$  มีผลต่อปริมาณของไฮโดรเจนที่แตกต่างกันในการปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นแรกของ  $\text{LiAlH}_4$  เมื่อพิจารณาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiBH}_4$  ระหว่างรอบแรกพบว่า  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ที่เติม  $\text{Ti-isopropoxide}$  และ MWCNT สามารถปล่อยไฮโดรเจนออกมาเท่ากับ 4.7 และ 4.3 wt. %  $\text{H}_2$  ตามลำดับ ในขณะที่  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาเพียง 2.7 wt. %  $\text{H}_2$  ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ถูกพัฒนาโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4\text{-Ti-iso}$  และ  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4\text{-MWCNT}$  มีการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบสองถึง 3.7 wt. %  $\text{H}_2$  แต่  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ที่ปล่อยไฮโดรเจนออกมาเพียง 2.8 wt. %  $\text{H}_2$  ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ  $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$  ที่ถูกปรับปรุงโดย  $\text{Ti-isopropoxide}$  และ MWCNT อาจเนื่องจากผลของปริมาณสารประกอบ A (ประกอบไปด้วย  $\text{LiH}$  และ  $\text{Al}$ ) และ  $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$  ซึ่งช่วยเพิ่มการสลายตัวของ  $\text{LiH}$  โดยผ่านปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{LiH}$  และ  $\text{AlB}_2$  และช่วยยับยั้งการเกิดโบรอนที่มีโครงสร้างอัญฐาน แต่อย่างไรก็ตามปริมาณไฮโดรเจนที่แตกต่างกันในแต่ละรอบนั้น เกิดจาก  $\text{LiAlH}_4$  ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ และการเกิดเฟสที่เสถียรของสาร  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

## บรรณานุกรม

- [1] Y. Nakamori, S. Orimo, Destabilization of Li-based complex hydrides, *J. Alloy. Compd.* 370 (2004) 271–275.
- [2] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of  $\text{LiBH}_4$ , *J. Alloy. Compd.* 404–406 (2005) 427–430.
- [3] W. Grochala, P.P. Edwards, Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1283–1316.
- [4] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger,  $\text{LiBH}_4$  a new hydrogen storage material, *J. Power Sources* 118 (2003) 1–7.
- [5] Ph. Mauron, F. Buchter, O. Friedrichs, A. Remhof, M. Biemann, C.N. Zwicky, A. Züttel, Stability and reversibility of  $\text{LiBH}_4$ , *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 906–910.
- [6] B.R.S. Hansen, D.B. Ravnsbæk, D. Reed, D. Book, C. Gundlach, J. Skibsted, T. R. Jensen, Hydrogen storage capacity loss in a  $\text{LiBH}_4$ -Al composite, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 7423–7432.
- [7] M. Meggouh, D.M. Grant, G.S. Walker, Optimizing the destabilization of  $\text{LiBH}_4$  for hydrogen storage and the effect of different Al sources, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22054–22061.
- [8] J.F. Mao, Z.P. Guo, H.K. Liu, X.B. Yu, Reversible hydrogen storage in titanium-catalyzed  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  system, *J. Alloy. Compd.* 487 (2009) 434–438.
- [9] S. Soru, A. Taras, C. Pistidda, C. Milanese, C. Bonatto Minella, E. Masolo, P. Nolis, M.D. Baró, A. Marini, M. Tolkehn, M. Dornheim, S. Enzo, G. Mulas, S. Garroni, Structural evaluation upon decomposition of  $\text{LiAlH}_4$ - $\text{LiBH}_4$  system, *J. Alloy. Compd.* 615 (2014) S693–S697.
- [10] Y.J. Choi, J. Lu, H.Y. Sohn, Z.Z. Fang, Reaction mechanisms in the  $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiBH}_4$  and  $\text{Al}/\text{LiBH}_4$  systems for reversible hydrogen storage. Part 1: H capacity and role of Al, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6040–6047.

- [11] D.B. Ravnbæk, T.R. Jensen, Tuning hydrogen storage properties and reactivity: investigation of the  $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$  system, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1144–1149.
- [12] Q. Shi, X. Yu, R. Feidenhans'l, T. Vegge, Destabilized  $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$  mixtures doped with titanium based catalysts, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18244–18248.
- [13] P. Ruffieux, O. Gröning, M. Biemann, P. Gröning, Hydrogen chemisorption on  $\text{sp}^2$ -bonded carbon: influence of the local curvature and local electronic effects, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* 78 (2004) 975–980.
- [14] S. Thiangviriya, R. Utke, Improvement of dehydrogenation kinetics of  $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$  composite by doping with activated carbon nanofibers, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 2797–2806.
- [15] P. Adelhelm, P.E. de Jongh, The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2417–2427.
- [16] B. Bogdanović, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, *J. Alloy. Compd.* 253–254 (1997) 1–9.
- [17] I. Saldan, R. Campesi, O. Zavorotynska, G. Spoto, M. Baricco, A. Arendarska, K. Taube, M. Dornheim, Enhanced hydrogen uptake/release in  $2\text{LiH-MgB}_2$  composite with titanium additives, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 1604–1612.
- [18] P. Singjai, S. Changarn, S. Thongtem, Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method, *Mater. Sci. Eng. A* 443 (2007) 42–46.
- [19] R. Goslawit-Utke, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisopa T, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, Destabilization of  $\text{LiBH}_4$  by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 5019–5029.
- [20] P. Plerdsranoy, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen T, M. Dornheim, R. Goslawit-Utke, Improvement of thermal stability and reduction of  $\text{LiBH}_4$ /polymer host interaction of nanoconfined  $\text{LiBH}_4$  for reversible hydrogen storage, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2014) 392–402.

- [21] X. Yao, C. Wu, A. Du, J. Zou, Z. Zhu, P. Wang, H. Cheng, S. Smith, G. Lu, Metallic and carbon nanotube-catalyzed coupling of hydrogenation in magnesium, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15650–15654.
- [22] M. Ismail, N. Juahir, N.S. Mustafa, Improved hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> co-doped with FeCl<sub>3</sub> and carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 18878–18883.
- [23] P. Plerdsranoy, R. Utke, Confined LiBH<sub>4</sub>–LiAlH<sub>4</sub> in nanopores of activated carbon nanofibers, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 7083–7092.
- [24](<http://www.ecs.umass.edu/eve/facilities/equipment/Agilent6890/The%20Thermal%20Conductivity%20Detector.pdf>).
- [25] J.W. Jang, J.H. Shim, Y.W. Cho, B.J. Lee, Thermodynamic calculation of LiH<sub>2</sub> ↔ Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> ↔ 2LiAlH<sub>4</sub> reactions, *J. Alloy. Compd.* 420 (2006) 286–290.
- [26] O. Friedrichs, J.W. Kim, A. Remhof, F. Buchter, A. Borgschulte, D. Wallacher, W.Y. Cho, M. Fichtner, K.H. Oh, A. Züttel, The Effect of Al on the hydrogen sorption mechanism of LiBH<sub>4</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1515–1520.
- [27] X. Wan, L.L. Shaw, Novel dehydrogenation properties derived from nanoscale LiBH<sub>4</sub>, *Acta. Mater.* 59 (2011) 4606–4615.
- [28] Z. Huang, J. Gallucci, X. Chen, T. Yisgedu, H.K. Lingam, S.G. Shore, J.C. Zhao, Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>·7NH<sub>3</sub>: a new ammine complex for ammonia storage or indirect hydrogen storage, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2743–2745.
- [29] S. Thiangviriya, R. Utke, LiBH<sub>4</sub> nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 4167–4174.
- [30] U. Bösenberg, S. Doppiu, L. Mosegaard, G. Barkhordarian, N. Eigen, A. Borgschulte, T.R. Jensen, Y. Cerenius, O. Gutfleisch, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann, Hydrogen sorption properties of MgH<sub>2</sub>–LiBH<sub>4</sub> composites, *Acta Mater.* 55 (2007) 3951–3958.

## ประวัติผู้วิจัย

- ชื่อ (ภาษาไทย) ระบุที อุทเคอ  
(ภาษาอังกฤษ) Rapee Utke
- เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3416 01161 044
- ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ดร.
- หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ 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](mailto: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
  - C. Sitthiwet, S. Thiangviriyā, N. Thaweelap, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke\* (2017) Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH<sub>4</sub> nanoconfined into activated carbon nanofibers impregnated with TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 110, 344 (IF =2.05).
  - P. Plerdsranoy, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke\* (2017) Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 6189 (IF=3.58).
  - P. Plerdsranoy, S. Chanthee, R. Utke\* (2017) Compaction of LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> doped with MWCNTs-TiO<sub>2</sub> for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 978 (IF=3.58).
  - P. Plerdsranoy, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, R. Utke\* (2017) Compaction of LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> nanoconfined in activated carbon nanofibers: Dehydrogenation kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 1036 (IF=3.58).
  - C. Sitthiwet, S. Thiangviriyā, N. Thaweelap, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke\* (2017) Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH<sub>4</sub> nanoconfined into

- activated carbon nanofibers impregnated with TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 110, 344 (IF=2.05).
6. P. Plerdsranoy, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke\* (2017) Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 6189 (IF=3.58).
  7. R. Utke\*, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, T. R. Jensen, C. Milanese, T. Klassen, M. Dornheim (2016) 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> nanoconfined into carbon aerogel scaffold impregnated with ZrCl<sub>4</sub> for reversible hydrogen storage. *Materials Chemistry and Physics* 169, 136 (IF=2.08).
  8. P. Plerdsranoy, S. Chanthee, R. Utke\* (2016) Compaction of LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> doped with MWCNTs-TiO<sub>2</sub> for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 978 (IF=3.58).
  9. S. Thiangviriyaya, R. Utke\* (2016) Improvement of dehydrogenation kinetics of 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> composite by doping with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 2797 (IF=3.58).
  10. N. Thaweelap, R. Utke\* (2016) Dehydrogenation kinetics and reversibility of LiAlH<sub>4</sub>-LiBH<sub>4</sub> doped with Ti-based additives and MWCNT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 98, 149 (IF=2.05).
  11. P. Plerdsranoy, R. Utke\* (2015) Confined LiBH<sub>4</sub>-LiAlH<sub>4</sub> in nanoporous of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 7083.(IF=3.58).
  12. S. Thiangviriyaya, R. Utke\* (2015) LiBH<sub>4</sub> nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 4167.(IF=3.58).
  13. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T.R. Jensen, R. Utke\* (2015) Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined 2LiBH<sub>4</sub>-NaAlH<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds* 633, 484.(IF=2.99).
  14. 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<sub>4</sub>/polymer host interaction of nanoconfined LiBH<sub>4</sub> for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 392. (IF=3.58).
  15. 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 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> via simply MgH<sub>2</sub> premilling for reversible hydrogen storages. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 15614.(IF=3.58).

- 16.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<sub>4</sub> composites catalyzed by FeF<sub>3</sub>. *Journal of Power Sources* 267, 799. (IF=6.22).
- 17.R. Gosalawit-Utke\*, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisopa, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Destabilization of LiBH<sub>4</sub> by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 5019. (IF=3.58).
- 18.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) 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-0.13TiCl<sub>4</sub> confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 599, 78. (IF=2.99).
- 19.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 MgH<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 14618. (IF=3.58).
- 20.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-MgB<sub>2</sub> System. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 17360. (IF=4.80).
- 21.R. Gosalawit-Utke\*, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puzskiel, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2013) Nanoconfined 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>-TiCl<sub>3</sub> in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 3275. (IF=3.58).
- 22.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 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 1932. (IF=3.58).
- 23.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-MgB<sub>2</sub> System. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 7010. (IF=4.80).

- 24.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) 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 1526. (IF=4.80).
- 25.R. Gosalawit-Utke\*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann (2011) Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 3762. (IF=4.80).
- 26.R. Gosalawit-Utke\*, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen (2011) Nanoconfined 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 10903. (IF=4.80).
- 27.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 Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 2497. (IF=4.80).
- 28.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=3.43).
- 29.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. Dolors Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner (2010) Synthesis of amorphous Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> from MgB<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 508, 212-215. (IF=2.99).
- 30.R. Gosalawit\*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann (2010) LiF-MgB<sub>2</sub> System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 10291. (IF=4.80).
- 31.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=11.42).
- 32.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=0.75).



- 33.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=2.59).
- 34.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=3.85).
- 35.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=2.64).
- 36.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=3.40).

\* Corresponding author

