



รายงานการวิจัย

การพัฒนาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุ
คอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่อัดด้วยความดันโดยการเติมตัวเร่ง
ปฏิกิริยา TiO_2 ที่ถูกตรึงบนคาร์บอนนาโนทิวป์
(Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for
reversible hydrogen storage)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การพัฒนาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุ
คอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่อัดด้วยความดันโดยการเติมตัวเร่ง
ปฏิกิริยา TiO_2 ที่ถูกตรึงบนคาร์บอนนาโนทิวป์
(Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for
reversible hydrogen storage)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวประภัสสร เพลิดสรน้อย

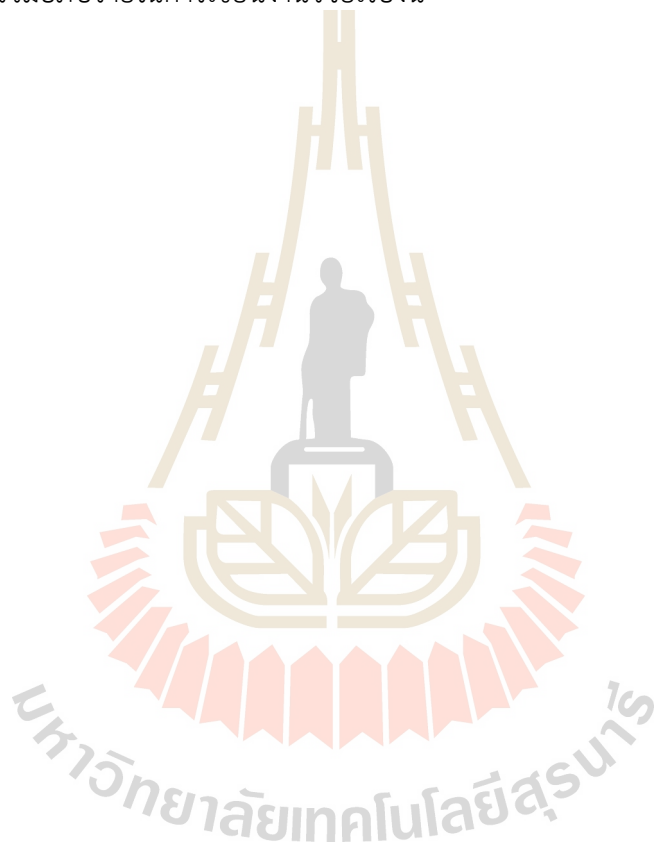
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2563

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUT1-102-60-12-08) สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (RSA5880002) โครงการพัฒนาและส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (พสวท.) (012/2557) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาภายใต้โครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติของประเทศไทย สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. จตุพร วิทยาคุณ สำหรับการให้ความเห็นคำแนะนำ และร่วมอภิปรายในการเขียนงานวิจัยเรื่องนี้



บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้นำเสนอการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถูกอัดเม็ดด้วยการเติม multiwall carbon nanotube (MWCNT) ที่ติด TiO_2 บนผิว (TiO_2 -impregnated CNT) ด้วยประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TiO_2 และความสามารถในการนำความร้อนของ MWCNT สามารถช่วยให้คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุไฮโดรและการถ่ายเทความร้อนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนของตัวอย่างดีขึ้น โดยในการสังเคราะห์ TiO_2 -impregnated CNT ใช้วิธี Solution impregnation และไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เพื่อให้ Ti-isopropoxide เปลี่ยนเป็น TiO_2 และกระจายตัวได้ดีบนพื้นที่ผิวของ MWCNT จากนั้นผสม TiO_2 -impregnated CNT กับวัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในปริมาณ 5-15 wt. % และนำไปอัดให้อยู่ในรูปเม็ดทรงกระบอกขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และความหนา 1.00 -1.22 มิลลิเมตร) ผลการศึกษาพบว่า ตัวอย่างที่เติม TiO_2 -impregnated CNT ในปริมาณ 15 wt. % มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ไม่เพียงแต่มีอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดี ยังลดอุณหภูมิเริ่มต้นของการปลดปล่อยไฮโดรเจน ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$) อีกด้วย และในด้านความจุไฮโดรเจนทั้งโดยน้ำหนักและโดยปริมาตรของตัวอย่างวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แบบอัดเม็ดที่เติม TiO_2 -impregnated CNT ปริมาณ 15 wt. % ยังเพิ่มขึ้นเป็น 6.8 wt. % และ 68 gH_2/L ตามลำดับ (มากกว่าตัวอย่างที่ไม่เติมประมาณสองเท่า) นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของ TiO_2 -impregnated CNT ยังเป็นการเพิ่มความหนาแน่นปรากฏให้แก่ตัวอย่าง (เพิ่มถึง $\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม TiO_2 -impregnated CNT ปริมาณ 15 wt. %) โดยความหนาแน่นที่มากขึ้นหมายถึงประสิทธิภาพการบรรจุด้วยวิธีอัดเม็ดที่ดีขึ้น ซึ่งส่งผลให้ความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของตัวอย่างเพิ่มมากขึ้นด้วย ในกรณีของสมบัติด้านความเสถียรเชิงกลในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของตัวอย่าง พบว่าวัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่เติม TiO_2 -impregnated CNT ปริมาณ 10 wt. % ขึ้นไป สามารถคงรูปร่างเม็ดได้หลังจากผ่านการปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจน และแม้ว่าภายหลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน ความพรุนของตัวอย่างเพิ่มขึ้น (เพิ่มมากถึง 30%) และอาจส่งผลให้คุณสมบัติในการนำความร้อนของตัวอย่างลดลง แต่ตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่เติม TiO_2 -impregnated CNT ปริมาณ 15 wt. % ก็ยังคงให้ประสิทธิภาพในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งอาจเนื่องมาจากคุณสมบัติการนำความร้อนของ MWCNTs ที่เติมลงไป

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

According to catalytic effects of TiO_2 on kinetic properties of hydrides and thermal conductivity of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) favoring heat transfer during de/rehydrogenation, improvement of dehydrogenation kinetics of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ by doping with MWCNTs decorated with TiO_2 (TiO_2 -impregnated CNT) is proposed. Via solution impregnation of Ti-isopropoxide on MWCNTs and hydrothermal reaction to produce TiO_2 , high surface area and good dispersion of TiO_2 on MWCNTs surface are obtained. Composite of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ is doped with 5-15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT and compacted into the pellet shape (diameter and thickness of 8 and 1.00-1.22 mm, respectively). By doping with 15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT, not only fast dehydrogenation kinetics is obtained, but also reduction of onset dehydrogenation temperature ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$). Besides, gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ increase to 6.8 wt. % and $68\text{ gH}_2/\text{L}$, respectively, by doping with 15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT (~twice as high as undoped sample). The more the TiO_2 -impregnated CNT contents, the higher the apparent density (up to $\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ by doping with 15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT). The latter implies good compaction, resulting in the development of volumetric hydrogen capacity. In the case of mechanical stability during cycling, compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with at least 10 wt. % TiO_2 -impregnated CNT maintains the pellet shape after rehydrogenation. Although increase of porosity (up to 30%), leading to the reduction of thermal conductivity, is detected after rehydrogenation of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with 15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT, comparable kinetics during cycling is obtained. This benefit can be achieved from thermal conductivity of MWCNTs.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	7
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	7
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม	8
การทบทวนวรรณกรรม	8
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	11
3.1 การเตรียมตัวอย่าง (Sample preparation)	11
3.1.1 การสังเคราะห์ TiO ₂ -impregnated CNT ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	11
3.1.2 การเตรียมวัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH ₄ -MgH ₂ ที่เติม TiO ₂ -impregnated CNT แบบอัดเม็ด	11
3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง (Characterization)	12
3.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Powder X-ray Diffraction	12
3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	13
3.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)	13
3.2.4 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนร่วมกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และ Mass spectroscopy (MS)	13

สารบัญ (ต่อ)

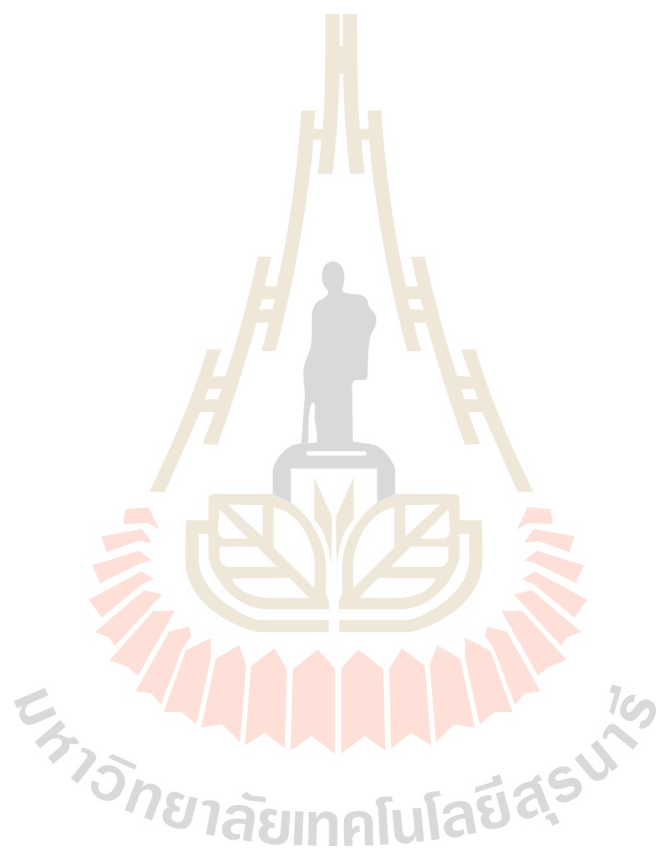
	หน้า
3.2.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจน	13
3.2.6 การคำนวณความหนาแน่นของตัวอย่าง	14
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	15
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	15
บทที่ 5 บทสรุป	28
สรุปผลการทดลอง	28
บรรณานุกรม	29
ภาคผนวก ก.	34
ประวัติผู้วิจัย	44

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. แผนภาพ (ก) และภาพถ่าย (ข) ของชุดเครื่องมือวัดปริมาณและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน (Sievert type apparatus) ณ ห้องปฏิบัติการเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี	4
2. ตัวอย่างผงของแข็งไฮโดรที่ถูกลดอัดก่อนบรรจุในถัง (ก) และถังบรรจุของแข็งไฮโดรสำหรับกักเก็บไฮโดรเจน (ข และ ค)	5
3. สเปกตรัม PXD ของ pristine TiO_2 และ TiO_2 -impregnated CNT	15
4. ภาพถ่าย SEM ของ MWCNTs (A) และ TiO_2 -impregnated CNT (B) แผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบที่เป็นไทเทเนียม (C) และ ออกซิเจน (D) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (E) ของตัวอย่าง TiO_2 -impregnated CNT.	16
5. สเปกตรัม PXD ของตัวอย่าง 2Li-Mg-5% (a), 2Li-Mg-10% (b), และ 2Li-Mg-15% (c) หลังอัดเม็ด	18
6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-MS ในระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง โดยในกรอบสีแดง (B) คือ อุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ LiBH_4 ในช่วงอุณหภูมิ 400-425°C	20
7. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของแต่ละตัวอย่าง (A) และปริมาณความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของตัวอย่างที่ได้จากการคำนวณ (B)	22
8. ภาพถ่าย (A) และค่าความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) (B) ของตัวอย่างหลังอัดเป็นเม็ดและหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน	24
9. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรของตัวอย่าง 2Li-Mg-15%	25
10. สเปกตรัม PXD ของตัวอย่าง 2Li-Mg-15% หลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 และหลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (A) และสเปกตรัม FTIR (B) ของตัวอย่าง 2Li-Mg (a), ตัวอย่าง 2Li-Mg-15% (b), และตัวอย่าง 2Li-Mg-15% หลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 (c)	27

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1. ระบบเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนประเภทต่างๆ	2



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เนื่องจากน้ำมันดิบซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักของประเทศ ทั้งทางด้านคมนาคม อุตสาหกรรม และอื่นๆ มีราคาสูงขึ้นและเป็นทรัพยากรที่มีความจำกัดในด้านแหล่งกำเนิด ภาครัฐบาล และเอกชนต่างตระหนักดีว่าพลังงานเป็นตัวขับเคลื่อนเศรษฐกิจในระยะยาว ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องหาพลังงานทดแทน เพื่อให้ประเทศไทยสามารถพัฒนาได้อย่างเต็มศักยภาพ กว่าทศวรรษที่นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยในเมืองไทยทั้งจากสถาบันวิจัยต่างๆ และมหาวิทยาลัยพยายามที่จะศึกษาค้นคว้า เพื่อที่จะหาพลังงานทางเลือกอื่น ได้แก่ พลังงานจาก ลม ดวงอาทิตย์ กระแสไฟฟ้า และ พลังงานจากมวลชีวภาพ แต่อย่างไรก็ตามพลังงานเหล่านี้ก็ยังไม่เพียงพอต่อความต้องการของประเทศ ดังนั้นแหล่งพลังงานที่มีความปลอดภัย ราคาถูก และมีประสิทธิภาพ พร้อมทั้งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นที่ต้องการอย่างมากในปัจจุบัน ก๊าซไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานแห่งอนาคตที่จะนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยที่เกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงเริ่มต้นอย่างเป็นทางการในปี พ.ศ. 2548 โดยกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน โดยตั้งเป้าหมายไว้ที่พลังงาน 1 kW จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)) หลังจากนั้นเพียงไม่กี่ปีด้วยความร่วมมือระหว่างศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง บริษัท Hygen Power Co. Ltd ประเทศไทย บริษัท Advanced Ceramics limited (ACL) ประเทศอังกฤษ และมหาวิทยาลัย South Carolina ประเทศสหรัฐอเมริกา ทำให้เกิดเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEMFCs ขนาด 3 kW ซึ่งถูกนำมาใช้เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับบ้านเรือนและชุมชนโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนจากบรรยากาศเป็นเชื้อเพลิง ช่วงปลายปี พ.ศ. 2550 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง และสถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร ได้ร่วมกันพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบสำหรับยานพาหนะได้เป็นครั้งแรกในประเทศไทย นอกจากนี้ยังมีโครงการวิจัยอื่นๆ ของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ร่วมกับมหาวิทยาลัยต่างๆ ในประเทศไทย เช่น จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง เพื่อที่จะพัฒนาประสิทธิภาพของส่วนประกอบต่างๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น เมมเบรน ตัวเร่งปฏิกิริยา ชุดเมมเบรน

และขั้วไฟฟ้า (Membrane Electrode Assemblies (MEAs)) และเซลล์เชื้อเพลิงอนุกรม สำหรับในต่างประเทศการพัฒนาด้านเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อนำมาใช้ทดแทนน้ำดิบถูกดำเนินการอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมยานยนต์ทั้งทางบกและทางอากาศ ต้นแบบรถยนต์ที่ใช้พลังงานเชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนถูกนำมาแสดงครั้งแรกในปี พ.ศ. 2552 เช่น GM HydroGen4, Honda FCX Clarity, Toyota FCH-adv และ Mercedes-Benz F-Cell, BMW 1 series-fuel cell hybrid, Mazda 5 Hydrogen RE Hybrid, Audi Q5-FCEV เป็นต้น และในปี พ.ศ. 2558 รถยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนจากบริษัท Toyota ประเทศญี่ปุ่น จะถูกนำออกสู่ตลาดในญี่ปุ่น เป็นที่แรก และตามมาด้วยยุโรป และอเมริกา ในด้านอื่นๆ เช่น เครื่องบิน และรถโดยสารสาธารณะ การใช้พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงก็ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เช่น ในปี พ.ศ. 2551 เครื่องบินโดยสารต้นแบบที่ขับเคลื่อนด้วยเซลล์เชื้อเพลิงของบริษัทแอร์บัส (A320) ขึ้นบินเป็นครั้งแรกระหว่างประเทศในยุโรป

หนึ่งในส่วนประกอบที่สำคัญที่ขาดไม่ได้ในเซลล์เชื้อเพลิงก็คือ แหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน โดยเฉพาะสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอนุกรม (fuel cell stack) มีความต้องการแหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนที่มีความจุสูง ทำงานได้ที่อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม และสามารถเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้หลายวัฏจักร ระบบของแหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกศึกษาและพัฒนาส่วนใหญ่แสดงดังตารางที่ 1

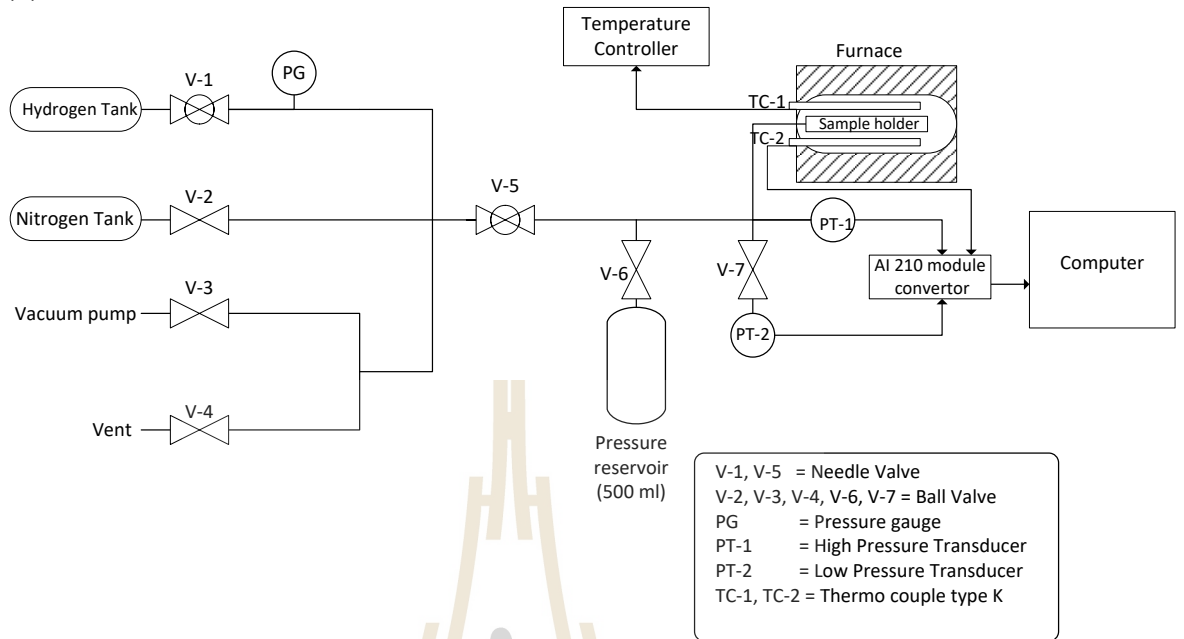
ตารางที่ 1 ระบบเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนประเภทต่างๆ

ระบบเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน	ความจุก๊าซไฮโดรเจนโดยปริมาตร (kgH_2/m^3)	ข้อเสีย
ก๊าซไฮโดรเจนความดันสูง (800 บาร์)	~ 40	<ul style="list-style-type: none"> ความปลอดภัยต่ำเนื่องจากความดันสูง ค่าใช้จ่ายในการอัดก๊าซที่ความดันสูง ถังบรรจุเกิดรอยแตกเนื่องจากความดันสูง ความดันจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนแต่ละครั้ง
ไฮโดรเจนเหลวที่อุณหภูมิต่ำ (21 K)	~ 71	<ul style="list-style-type: none"> ค่าใช้จ่ายในการเตรียมและเก็บไฮโดรเจนเหลว

		<ul style="list-style-type: none"> ● ต้องมีระบบฉนวนกันความร้อนที่ดี ● ความปลอดภัย
การเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนในรูปแบบของแข็ง (ของแข็งไฮไดรด์)	~ 80-160	ไม่มีข้อเสียเหมือนระบบก๊าซความดันสูงและของเหลว

ทั้งนี้คณะผู้วิจัยได้ดำเนินโครงการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนชนิดของแข็งไฮไดรด์ที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี มาเป็นระยะเวลาหนึ่งแล้ว (ประมาณ 5 ปี) โดยที่ผ่านมาเป็นการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ของของแข็งไฮไดรด์ที่ตัวอย่างมีลักษณะเป็นผงละเอียด เช่น อุณหภูมิและความดันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน อัตราเร็วของปฏิกิริยาปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถปลดปล่อยและเก็บกักแบบผันกลับได้ เป็นต้น ซึ่งหนึ่งในเครื่องมือเฉพาะทางที่สำคัญสำหรับการศึกษาคูณสมบัติเหล่านี้คือ ชุดทดสอบเพื่อวัดปริมาณและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน (Sievert type apparatus) (รูปที่ 1) โดยชุดเครื่องมือดังกล่าวได้รับทุนสนับสนุนจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ ศูนย์นาโนเทคโนโลยี หลังจากผ่านการปรับมาตรฐาน (calibration) และพัฒนาอย่างต่อเนื่อง คณะผู้วิจัยสามารถมีผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (อยู่ในฐานข้อมูล Scopus) จากผลการทดลองที่ได้จากชุดเครื่องมือดังกล่าวแล้วประมาณ 7 เรื่อง และยังได้รับรางวัลรองชนะเลิศ (จากทั้งหมด 25 ทีมในประเภทบุคคลทั่วไป) ในงานประกวดสิ่งประดิษฐ์ครั้งที่ 9 ประจำปี พ.ศ. 2558 ณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี เมื่อวันที่ 31 มีนาคม 2558 อีกด้วย

(ก)



(ข)

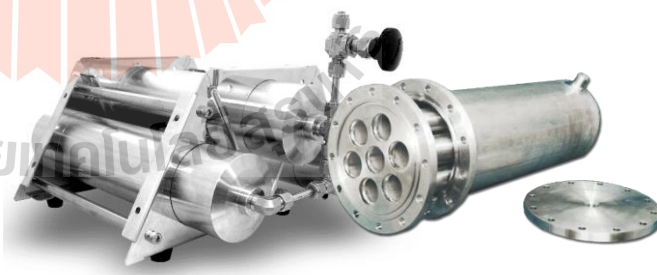


รูปที่ 1 แผนภาพ (ก) และภาพถ่าย (ข) ของชุดเครื่องมือวัดปริมาณและประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน (Sievert type apparatus) ณ ห้องปฏิบัติการเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

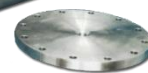
นอกจากนี้เพื่อให้เกิดการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในระดับที่ใกล้เคียงกับการนำไปใช้งานจริง การศึกษาประสิทธิภาพของระบบเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนชนิดของแข็งไฮไดรด์ที่ถูกบรรจุในถังที่ใช้กักเก็บไฮโดรเจนเป็นอีกหัวข้อหนึ่งที่มีความสำคัญมาก โดยการบรรจุดังกล่าวจำเป็นที่จะต้องกดอัดให้ของแข็งไฮไดรด์ที่เป็นผงมีลักษณะเป็นก้อน เพื่อเพิ่มความจุก๊าซไฮโดรเจนโดยปริมาตร (volumetric hydrogen storage) ซึ่งลักษณะของของแข็งไฮไดรด์ที่ถูกกดอัดและถังบรรจุแสดงดังรูปที่ 2 เมื่อทำการกดอัดของแข็งไฮไดรด์ด้วยความดันพบว่ามีการกระจายความร้อนจากภายนอกเข้าไปสู่ภายในของแข็งไฮไดรด์เพื่อเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนลดลง ดังนั้นคุณสมบัติการนำความร้อน (thermal conductivity) ของตัวอย่างหลังกดอัดเป็นอีกหนึ่งตัวแปรที่สำคัญที่จะช่วยยืนยันว่าของแข็งไฮไดรด์ชนิดนั้นๆ เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นระบบเก็บกักไฮโดรเจนหรือไม่ งานวิจัยเรื่องนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจน (ในด้านอัตราเร็ว อุณหภูมิและความดันที่ใช้ รวมถึงปริมาณไฮโดรเจน) โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (titanium (II) oxide, TiO_2) รวมถึงการเพิ่มการนำความร้อนของตัวอย่างของแข็งไฮไดรด์ที่ถูกกดอัด โดยอาศัยคุณสมบัติการนำความร้อนของวัสดุคาร์บอนนาโนทิวป์ และเพื่อให้ได้คุณสมบัติทั้งสองอย่างในเวลาเดียวกัน แนวความคิดการตรึงตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ลงบนคาร์บอนนาโนทิวป์แล้วผสมกับสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2LiBH_4-MgH_2$ ก่อนนำไปกดอัดด้วยความดันจึงเกิดขึ้น



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2 ตัวอย่างผงของแข็งไฮไดรด์ที่ถูกกดอัดก่อนบรรจุในถัง (ก) และถังบรรจุของแข็งไฮไดรด์สำหรับกักเก็บไฮโดรเจน (ข และ ค)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อขจัดสิ่งปนเปื้อนและปรับปรุงพื้นผิวของ multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) ก่อนที่จะตรึงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อเตรียมวัสดุ MWCNT ที่ถูกตรึงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา titanium (II) oxide (TiO_2) โดยวิธีการโซล-เจล (sol-gel method) ใช้สารตั้งต้น titanium isopropoxide และ MWCNT (จากข้อ 1) เพื่อให้ได้ TiO_2 -impregnated CNT
3. เพื่อพิสูจน์ทราบว่าคุณภาพ TiO_2 ได้ถูกตรึงลงบน MWCNT
4. เพื่อบดละเอียดสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ภายใต้อัตราส่วนโมล $\text{LiBH}_4\text{:MgH}_2$ เป็น 2:1 โดยเทคนิค high-energy ball milling
5. เพื่อผสม TiO_2 -impregnated CNT กับสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ด้วยโกร่งบดสาร โดยใช้ปริมาณ TiO_2 -impregnated CNT เป็น 5, 10 และ 15 wt. %
6. เพื่อถอดยึดของผสมจากข้อ 5 และสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (ที่ปราศจาก TiO_2 -impregnated CNT) ด้วยความดันคงที่ 5 ตัน (ความดันสูงสุดตามชุดเครื่องมือถอดยึดด้วยความดันที่มีในห้องปฏิบัติการ)
7. เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจน (dehydrogenation) ของสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถอดยึดแล้วทั้งที่มีและไม่มี TiO_2 -impregnated CNT
8. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถอดยึดแล้วทั้งที่มีและไม่มี TiO_2 -impregnated CNT
9. เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถอดยึดแล้วทั้งที่มีและไม่มี TiO_2 -impregnated CNT

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ติดตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ลงบน MWCNT ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อให้ TiO_2 -impregnated CNT บดผสมกับวัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในปริมาณ 5, 10 และ 15 wt.% และนำไปอัดให้เป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตรภายใต้แรงดัน
2. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างที่เตรียมได้และตัวอย่างหลังผ่านการทำปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน
3. ศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนและคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ และประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร
4. ศึกษากลไกของปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน และคุณสมบัติเชิงกลของตัวอย่างหลังผ่านการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เพื่อพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนให้มีประสิทธิภาพสูงสามารถเกิดปฏิกิริยากักเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม มีความเสถียรเชิงกล และมีความจุไฮโดรเจนทั้งโดยน้ำหนักและปริมาตรที่ดี
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Int. J. Hydrogen Energy (2017) 42, 978-986 (IF 2019 = 4.939)

บทที่ 2

การทบทวนวรรณกรรม

การทบทวนวรรณกรรม

การบรรจุวัสดุของแข็งไฮโดรในรูปแบบที่เป็นผงละเอียดลงในถังกักเก็บโดยตรงเพื่อใช้เป็นระบบกักเก็บไฮโดรเจนสำหรับใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงนั้น มีข้อเสีย คือ ความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของถังกักเก็บจะต่ำ เนื่องจากมีช่องว่างอยู่ในเนื้อสารค่อนข้างเยอะ จึงมีการใช้วิธีนำวัสดุของแข็งไฮโดรมาอัดให้เป็นเม็ดก่อนบรรจุลงในถังกักเก็บเพื่อเพิ่มความหนาแน่นให้กับวัสดุ ซึ่งวิธีนี้นอกจากจะช่วยเพิ่มความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรแล้ว ยังช่วยเพิ่มคุณสมบัติการนำความร้อนให้แก่วัสดุอีกด้วย [1, 2] อย่างไรก็ตาม หากขนาดของวัสดุไฮโดรที่อัดแล้วมีขนาดใหญ่เกินไป ก็จะทำให้การถ่ายเทความร้อนในระหว่างปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุแย่ง และส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมได้ นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงของความเครียด (Strain) ในระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน ยังนำไปสู่การเสียรูปและแตกออกของเม็ดวัสดุไฮโดรจนกลายเป็นผงละเอียดที่มีค่าการนำความร้อนต่ำ (0.1 W/m·K) [3] วิธีแก้ปัญหานี้ของวัสดุไฮโดรแบบอัดเม็ดที่นิยมมีอยู่ 2 วิธี ได้แก่ การเติมวัสดุที่มีความสามารถในการนำความร้อนที่ลดลงไป (เช่น Expanded natural graphite หรือ ENG) และการเพิ่มแรงที่ใช้ในการกดอัด ซึ่งมีการนำวัสดุไฮโดรด์หลายชนิด (เช่น MgH_2 [4], $LaNi_5$ [3], $Mg_{90}Ni_{10}$ [5] และ $Mg(NH_2)_2-2LiH$ [6]) มาผสมกับ ENG แล้วนำไปกดอัดให้เป็นแผ่นหรือรูปทรงกระบอก และพบว่าค่าการนำความร้อนของวัสดุไฮโดรด์ที่ถูกอัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ ENG ที่เติมลงไป ยกตัวอย่างเช่น ค่าการนำความร้อนของวัสดุ MgH_2 ที่เติม ENG ในปริมาณ 10 wt.% และถูกกดอัดภายใต้แรงดัน 100 MPa เพิ่มขึ้นตามแนวรัศมีสูงถึง 7.5 W/m·K ในขณะที่ทิศทางตามแนวแกนมีค่าใกล้เคียงกันกับ MgH_2 ที่ถูกอัดโดยไม่มีการเติม ENG [4] สำหรับวัสดุอัลลอย $Mg_{90}Ni_{10}$ ที่มีการเติม ENG ในปริมาณ 5-25.5 wt % และถูกกดอัดภายใต้แรงดันที่แตกต่างกัน (150-600 MPa) พบว่า ตัวอย่างที่มีปริมาณของ ENG มากและใช้แรงดันสูงในการกดอัดจะมีความพรุนต่ำ ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการบรรจุด้วยวิธีกดอัดที่เพิ่มขึ้นโดยมี ENG ทำหน้าทีเป็นตัวประสาน[5] นอกจากนี้ยังพบว่าคุณสมบัติการนำความร้อนของตัวอย่าง $Mg_{90}Ni_{10}$ ที่เติม ENG ในปริมาณ 25.5 wt.% ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ (มากถึง 46.7 W/m·K) ในทิศทางตามแนวรัศมี ซึ่งกล่าวได้ว่า การกดอัดในทิศทางตามแนวแกนจะส่งผลต่อแนวรัศมี 2 ประการ ได้แก่ (1) ทำให้เกิดการจัดตำแหน่งที่ดีของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และ (2) ทำให้เกิดการยึดตัวที่เด่นชัดของอนุภาคเฟสเดียวทำให้เกิดการนำความ

ร้อนในทิศทางแนวรัศมีที่ตีขึ้น[1] อย่างไรก็ตามการใช้แรงดันในการกดอัดที่สูงและการเติม ENG เข้าไปในปริมาณมาก อาจจะทำให้เกิดการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในทิศทางเดียวกันกับการออกแรงกดอัด[4]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวกับการศึกษาผลของแรงกดอัด (75-600 MPa) ที่มีต่อคุณสมบัติการนำความร้อน ประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุคอมโพสิต $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ [1] ซึ่งถึงแม้ว่าการเพิ่มแรงกดอัดจะทำให้คุณสมบัติด้านการนำความร้อนของตัวอย่างเพิ่มขึ้นและความพรุนภายในตัวอย่างลดลง แต่ส่งผลให้ตัวอย่างมีคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่แย่งลง เนื่องจากแก๊สสามารถแพร่ผ่านเข้า-ออกในตัวอย่างได้ยาก โดยจะเห็นได้ชัดจากการที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาในรอบที่ 4 ของตัวอย่าง $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แบบผงละเอียด มีค่าประมาณ 9 wt.% แต่ในตัวอย่างที่ถูกอัดภายใต้แรงดัน 600 MPa สามารถปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้เพียง 2 wt.% และยังพบว่า ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน ตัวอย่างจะอยู่ในสภาวะความเค้น (Stress) สูงและเกิดการหด-ขยายตัว ทำให้มีรอยแตกเกิดขึ้นบนผิวตัวอย่าง ซึ่งส่งผลให้การแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนและจลนพลศาสตร์ของตัวอย่างตีขึ้น [1, 7] และถึงแม้ว่าตัวอย่างจะเกิดการแตกร้าวบนผิว แต่รูปร่างของมันก็ยังคงเดิม เนื่องจากการยึดกันอย่างมั่นคงของโครงสร้างที่มี Mg เป็นองค์ประกอบ (เช่น MgH_2 และ MgB_2)

สำหรับในงานวิจัยนี้ เป็นการนำเสนอวิธีการใหม่ในการปรับปรุงประสิทธิภาพการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจน และความเสถียรเชิงกลในระหว่างรอบของการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถูกอัดเป็นเม็ดด้วยการเติม multi-walled nanotube (MWCNT) ที่มี TiO_2 ติดอยู่บนผิว ซึ่งก่อนหน้านี้ได้มีผลการวิจัยยืนยันมาแล้วว่า MWCNT เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติในการนำความร้อนที่ดี และการที่มันมีรูปร่างเป็นท่อยาวที่มีความโค้งงอ สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการแพร่ผ่านเข้า-ออกของแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนได้อีกด้วย [8-10] โดยในงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการนำ MWCNT ไปใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุประเภทโลหะและสารประกอบไฮไดรด์ รวมถึงวัสดุอัลลอยด์ของโลหะไฮไดรด์แล้วหลายชนิด เช่น MgH_2 , LiAlH_4 , $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$, และ $\text{Zr}(\text{V}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2$ เป็นต้น [11-16] และในส่วนของสารประกอบประเภทออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม (TiO_2 และ Ti-isopropoxide) ไทเทเนียมไฮไดรด์ (TiH_2) และเฮไลด์ (TiCl_3 และ TiF_3) ก็ยังเป็นที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารตัวเติม สำหรับการปรับปรุงคุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของโลหะและวัสดุ

คอมโพสิตของโลหะไฮไดรด์ เช่น LiBH_4 , LiAlH_4 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2$, และ $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ [17-29] นอกจากนี้ ยังได้มีงานวิจัยเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะทรานซิชันมาใช้ร่วมกันกับ MWCNT เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของกระบวนการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุไฮไดรด์ [30-33] แต่ที่ผ่านมายังคงมีเพียงการรายงานผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับการใช้ MWCNT ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของโลหะไทเทเนียม หรือการใช้ MWCNT ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของโลหะไทเทเนียมสำหรับเติมผสมกับวัสดุไฮไดรด์ที่อยู่ในรูปแบบของผงละเอียดเท่านั้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเป็นการนำ MWCNT ที่มี TiO_2 ติดอยู่บนผิว ($\text{TiO}_2\text{-impregnated CNT}$) มาใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แบบอัดเม็ดเป็นครั้งแรก โดยเป็นการรายงานผลการศึกษาในเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนและความเสถียรเชิงกลระหว่างรอบของการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุนี้เมื่อถูกบรรจุในถังกักเก็บ โดยเมื่อทำการติด TiO_2 ให้กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของ MWCNT ได้เป็นที่เรียบร้อย จะทำการบดผสม $\text{TiO}_2\text{-impregnated CNT}$ กับวัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในปริมาณ 5, 10 และ 15 wt.% และนำไปอัดให้เป็นเม็ดภายใต้แรงดันโดยใช้โมลด์อัดเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร จากนั้นทำการศึกษาผลของการเติม $\text{TiO}_2\text{-impregnated CNT}$ ที่มีต่อประสิทธิภาพการบรรจุด้วยการอัดเป็นเม็ดและความเสถียรเชิงกลระหว่างกระบวนการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาถึงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุตัวอย่างที่เตรียมได้และตัวอย่างหลังผ่านการทำปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน รวมถึงการศึกษาเกี่ยวกับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนและคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุตัวอย่าง

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 การเตรียมตัวอย่าง

3.1.1 การสังเคราะห์ TiO₂-impregnated CNT ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

การติด Titanium (IV) oxide (TiO₂) ลงบนผิว multiwall carbon nanotube (MWCNT) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) [34] ในงานวิจัยนี้ทำโดยใช้ MWCNT ที่ได้จากหน่วยวิจัยวัสดุนาโน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [35] จำนวน 2 กรัม ผสมกับสารละลาย Titanium (IV) isopropoxide (98 %, Acros Organics) จำนวน 2.00 มิลลิลิตร ด้วยวิธีอุลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที จากนั้น เติมน้ำ DI จำนวน 10.00 มิลลิลิตร และเทของผสมทั้งหมดลงใน autoclave vessel ตามด้วยการเติมสารละลายกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) เข้มข้น 1 โมลาร์ จำนวน 3.00 มิลลิลิตร แล้วนำ autoclave vessel ที่บรรจุส่วนผสมทั้งหมดเรียบร้อยแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 175 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น ล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำ DI แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ TiO₂-impregnated CNT ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเทา

3.1.2 การเตรียมวัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เติม TiO₂-impregnated CNT แบบอัดเม็ด

ผสม MgH₂ (95%, Acros Organics) กับ LiBH₄ (~90%, hydrogen storage grade, Acros Organics) ในอัตราส่วนโดยโมล 2:1 (LiBH₄: MgH₂) ใส่ลงในหม้อบดสแตนเลสที่เคลือบวัสดุทังสเตนคาร์ไบด์ด้านใน (8004 Tungsten carbide vial set, a SPEX SamplePrep, USA) แล้วนำไปบดด้วยเครื่อง ball milling (SPEX SamplePrep 8000D DUAL Mixer/Mill[®]) โดยใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของลูกบดต่อผงตัวอย่าง (Ball: powder ratio) เท่ากับ 15: 1 นาน 5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นวัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH₄-MgH₂ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะกำหนดชื่อย่อของวัสดุคอมโพสิตนี้ว่า 2Li-Mg จากนั้น นำผงตัวอย่าง 2Li-Mg ที่เตรียมได้ ไปบดผสมกับ TiO₂-impregnated CNT ในปริมาณ 5, 10 และ 15 wt. % ด้วยโกร่งบดสาร ซึ่งตัวอย่างที่ได้จากการผสมวัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เติม TiO₂-impregnated CNT ในปริมาณต่างๆ จะถูกเรียกชื่อย่อตามปริมาณ TiO₂-

impregnated CNT ที่เติมลงในตัวอย่าง ได้แก่ 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10% และ 2Li-Mg-15% ตามลำดับ ซึ่งขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่างนี้ จะต้องดำเนินการภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน โดยใช้ Glove box

จากผลการคำนวณพื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) ซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณธาตุองค์ประกอบที่มีอยู่ใน TiO₂-impregnated CNT อันได้แก่ คาร์บอน (C), ไทเทเนียม (Ti), และออกซิเจน (O) (รูปที่ 2(E)) พบว่า บนผิวของ MWCNT มี TiO₂ ติดอยู่ประมาณ 42% ดังนั้นเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบจึงได้มีการเตรียมตัวอย่างเพิ่ม โดยผสม 0.0253 กรัม MWCNT กับ 0.0106 กรัม TiO₂ ในโถรงบดสาร ให้ชื่อตัวอย่างว่า MWCNT-M-TiO₂ จากนั้นนำไปผสมกับ 2Li-Mg โดยเติม MWCNT-M-TiO₂ ในปริมาณ 15 wt. % และเรียกชื่อย่อตัวอย่างนี้ว่า 2Li-Mg-M-15% จากนั้นนำผงตัวอย่างทุกอัตราส่วนที่เตรียมได้ (~50-60 มิลลิกรัม) ไปอัดให้เป็นเม็ดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร และมีความหนาอยู่ในช่วง 1.00-1.22 มิลลิเมตร โดยใช้แรงกดอัด 5 ตัน (976 MPa) เป็นเวลา 2 นาที

3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง

3.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Powder X-ray diffraction

ตัวอย่างทั้งหมด ได้แก่ TiO₂, TiO₂-impregnated CNT, วัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เติม TiO₂-impregnated CNT ในปริมาณต่างๆ ทั้งก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจน ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค powder X-ray diffraction (PXRD, a Bruker D2 PHASER) ซึ่งใช้แหล่ง x-ray ประเภท Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) ใช้ 2θ ในช่วง 10-80° และ scanning step เป็น 0.02°/วินาที และเพื่อป้องกันตัวอย่างจากออกซิเจนและความชื้นในอากาศ ตัวอย่างที่นำไปทดสอบจะถูกบรรจุในภาตใส่ตัวอย่างชนิดมีฝาครอบเพื่อป้องกันอากาศ และจะต้องเตรียมใน glove box ที่เป็นบรรยากาศไนโตรเจน

3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

บดผสมผงตัวอย่างกับ anhydrous KBr ในอัตราส่วน ~1: 10 ในโถรงบดสาร แล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.2 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก โดยใช้แรงกด 15 ตัน เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier transform spectroscopy (FTIR, a Bruker Tensor 27-Hyperion 2000) ช่วง wavenumber และจำนวนสแกนที่ใช้เป็น 4000-400 cm^{-1} และ 64 ตามลำดับ

3.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและธาตุองค์ประกอบของ MWCNT และ TiO_2 -impregnated CNT ถูกดำเนินการด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM, an Auriga, Zeiss) และ เทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (EDAX Inc., USA) โดยติดตัวอย่างลงบน sample holder ด้วยสารละลายกาวเงิน (silver glue) และทิ้งไว้ให้แห้งใน glove box เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจาก MWCNT มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า จึงไม่จำเป็นต้องเคลือบตัวอย่างด้วยโลหะที่นำไฟฟ้าได้ก่อนการวิเคราะห์

3.2.4 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนร่วมกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และ mass spectroscopy (MS)

ผงตัวอย่าง ~10-15 มิลลิกรัม ถูกให้ความร้อนที่ 500 °C (5 °C/min) ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน 50 mL/min ด้วยเครื่อง Netzsch STA 449F3 Jupiter และในขณะที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัว องค์ประกอบของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา (เช่น ไฮโดรเจน (H_2) และไดโบเรน (B_2H_6)) จะถูกวิเคราะห์ด้วย mass spectrometry (MS) (Netzsch QMS 403C mass spectrometer)

3.2.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจน

คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของตัวอย่าง ถูกศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus [36,37] โดยทำการบรรจุผงตัวอย่าง (~50-100 มิลลิกรัม) ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่างซึ่งทำจากวัสดุสุ

แตนเลสที่ทนความแรงดันสูง (316SS, Swagelok) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน glove box แล้วนำมาต่อเข้ากับเครื่อง Sievert – type apparatus จากนั้น เกี่ยว Thermocouple (K-type, rang - 250 – 1300 °C, SL heater) สองตัวให้ยึดติดกับภาชนะบรรจุตัวอย่างเพื่อใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของระบบ ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer (C206, Cole Parmer) สองตัวที่สามารถอ่านค่าความดันในช่วง 0-500 psig และ 0 – 3000 psig ซึ่งใช้สำหรับอ่านค่าความดันในการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการทดสอบการเติมไฮโดรเจนตามลำดับ โดยทั้ง Thermocouple และ Pressure transducer ถูกเชื่อมต่อกับ Data logger (AI 210I, Wisco) เพื่อแปลงสัญญาณอุณหภูมิและความดันแล้วถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ ซึ่งสัญญาณอุณหภูมิและความดันจะถูกตรวจวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาที สำหรับการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง ถูกทดสอบภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ 400 °C และบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 3-4 บาร์ โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเตาชนิด PID ในส่วนของการทดสอบการเติมไฮโดรเจน ทำโดยให้ความดันแก๊สไฮโดรเจน (Purity = 99.999%) แก่ตัวอย่างที่ 80 บาร์ ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไป (ΔP) ในระหว่างการทดสอบ ดังสมการที่ (1) และ (2)

$$(\Delta P)V = nRT \quad (1)$$

$$\text{ความจุ } H_2 \text{ (wt. \%)} = [(n \times 2.0158) / \text{น้ำหนักตัวอย่าง}] \times 100 \quad (2)$$

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

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

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (0.0821 L·atm·mol⁻¹·K⁻¹)

3.2.6 การคำนวณความหนาแน่นของตัวอย่าง

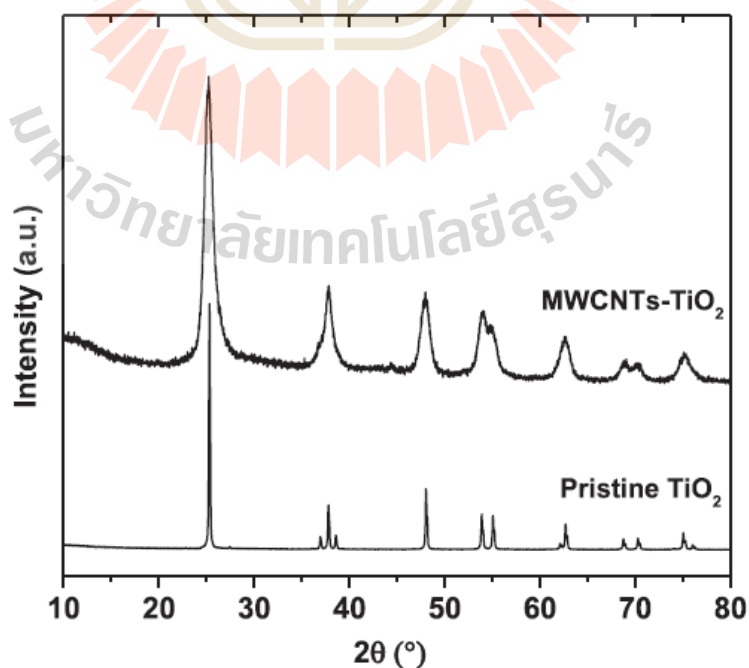
ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) ของตัวอย่างที่ถูกอัดเม็ด ถูกคำนวณจากน้ำหนักและปริมาตรของเม็ดตัวอย่าง โดยใช้ไมโครมิเตอร์ (error of ± 0.01 mm) ในการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของเม็ดตัวอย่าง และใช้เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่งในการชั่งน้ำหนัก ซึ่งแต่ละตัวอย่างจะถูกวัดค่าซ้ำ 5 ครั้งและหาค่าเฉลี่ยเพื่อใช้ในการคำนวณ

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

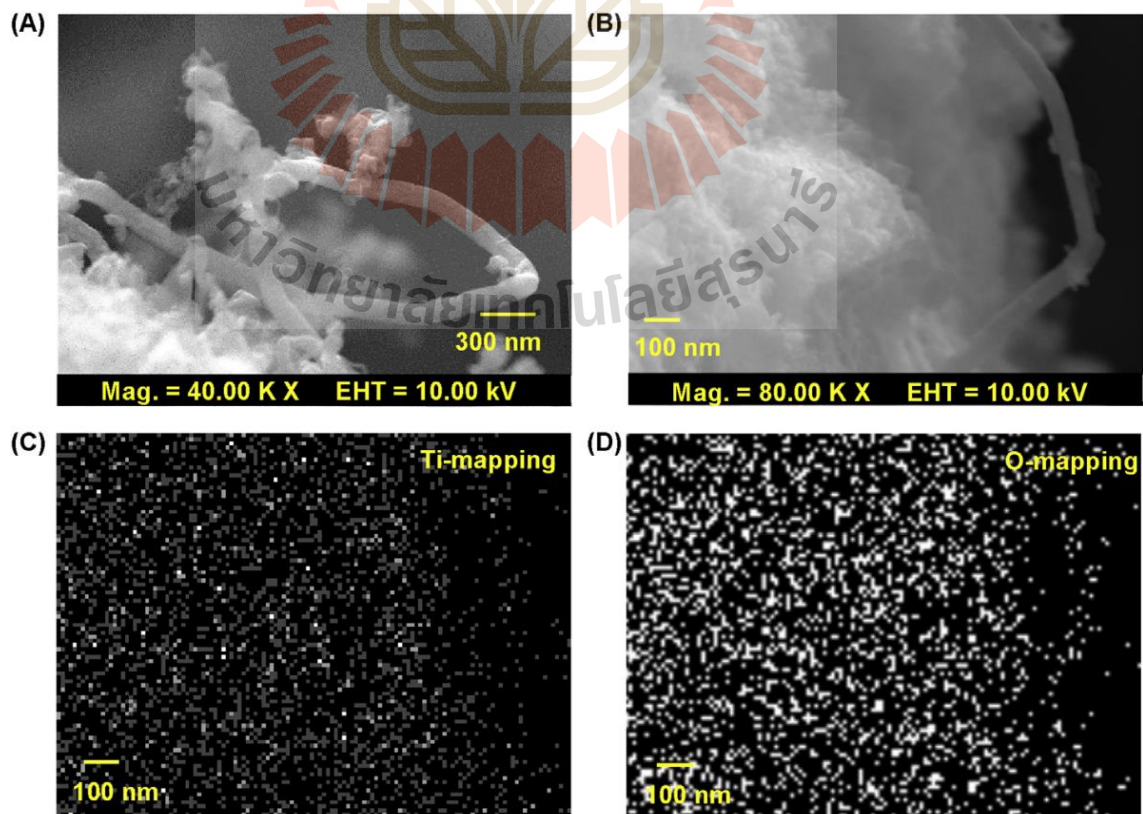
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

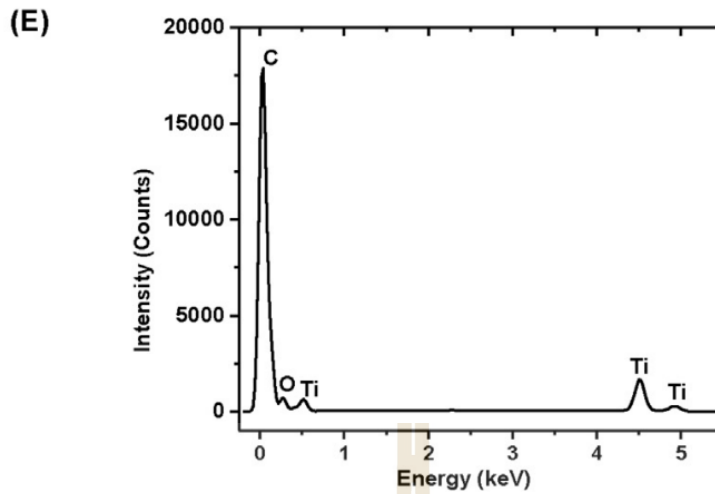
จากสเปกตรัม PXD ของ pristine TiO_2 และ TiO_2 -impregnated CNT (รูปที่ 1) เห็นว่า ทั้งสเปกตรัมของ TiO_2 และ TiO_2 -impregnated CNT แสดงพีคของโครงสร้างแบบ anatase ของ TiO_2 [38] ยืนยันได้ว่า Ti-isopropoxide เปลี่ยนเป็น TiO_2 อย่างสมบูรณ์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล แต่มีความกว้างของพีคที่แตกต่างกัน โดยตัวอย่าง TiO_2 -impregnated CNT จะมีฐานพีคกว้างมากกว่า เพราะ TiO_2 ที่อยู่บนพื้นผิวของ MWCNT มีความเป็นอสัณฐานมากกว่าตามสมการของ Scherrer ที่ได้กล่าวว่า $d = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$ ซึ่ง d คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสี x-ray β คือ Full width at half-maximum (FWHM)) และ θ คือ มุม Bragg [38-40] ดังนั้น เมื่อค่า FWHM ของ TiO_2 ที่อยู่ในตัวอย่าง TiO_2 -impregnated CNT มากขึ้น แสดงว่าขนาดอนุภาคของ TiO_2 ลดลง และเมื่อขนาดอนุภาคของ TiO_2 ลดลง พื้นที่ผิวของมันก็จะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3. สเปกตรัม PXD ของ pristine TiO_2 และ TiO_2 -impregnated CNT.

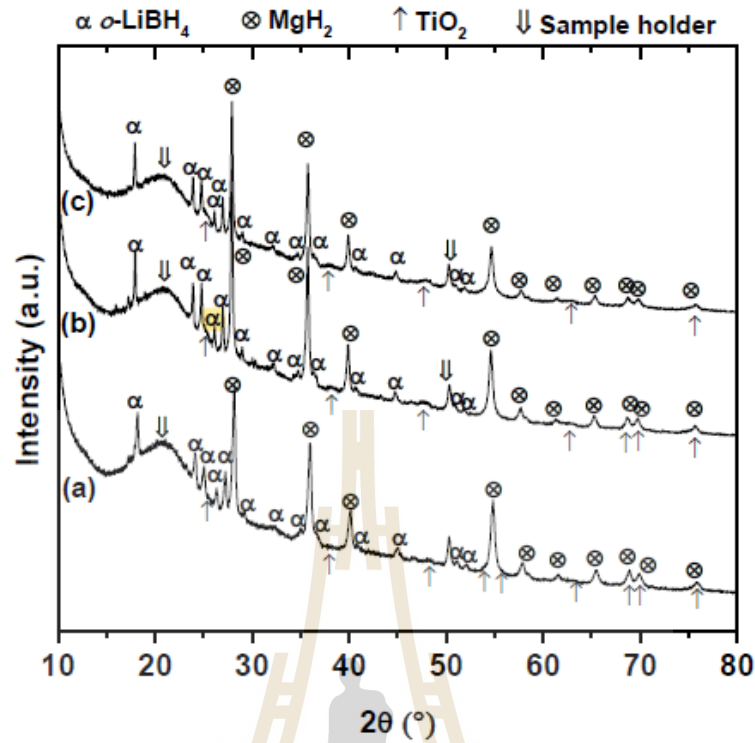
จากผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ MWCNT และ TiO₂-impregnated CNT และการกระจายตัวของ TiO₂ บนพื้นผิวของ MWCNT ด้วยเทคนิค SEM-EDS-elemental mapping ดังแสดงในรูปที่ 2 (A) และ (B) จะเห็นได้ว่า MWCNT มีรูปร่างเป็นท่อ และเมื่อติด TiO₂ เข้าไป จะเห็นว่ามีเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น และเมื่อทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง TiO₂-impregnated CNT บริเวณตำแหน่งตามรูปที่ 2(B) และทำแผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบที่เป็นไทเทเนียมและออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 2 (C) และ (D) จะเห็นได้ว่า ทั้งไทเทเนียม (Ti) และ ออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของ TiO₂ มีกระจายตัวอยู่บนผิวของ MWCNT และจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง TiO₂-impregnated CNT (รูปที่ 2 (E)) จะเห็นได้ว่า มีคาร์บอน (C) จาก MWCNT มีอยู่มากที่สุด และมี Ti และ O จาก TiO₂ ซึ่งหาก TiO₂ มีกระจายตัวที่ดีและมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่บนผิวของ MWCNT (เนื่องจากการมีอนุภาคขนาดเล็ก) จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจนของตัวอย่างหลังอัดเป็นเม็ดที่มีการเติม TiO₂-impregnated CNT มีประสิทธิภาพดีขึ้น นอกจากนี้การมีลักษณะรูปร่างเป็นเส้นโค้งงอและความสามารถในการนำความร้อนที่ดีของ MWCNT จะเป็นส่วนสำคัญในการที่จะช่วยให้เกิดการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนและมีการถ่ายเทความร้อนที่ดีขึ้น ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจน [8-10]





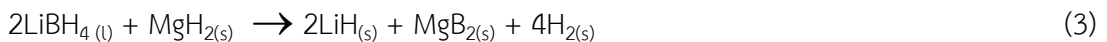
รูปที่ 4. ภาพถ่าย SEM ของ MWCNT (A) และ TiO₂-impregnated CNT (B), แผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบที่เป็นไทเทเนียม (C) และ ออกซิเจน (D), และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (E) ของตัวอย่าง TiO₂-impregnated CNT.

หลังจากที่สกัดตัวอย่าง 2Li-Mg-5% 2Li-Mg-10% และ 2Li-Mg-15% ให้เป็นเม็ดเรียบร้อยแล้ว ตัวอย่างได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค PXD ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่า ทุกตัวอย่างแสดงพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของเฟส o-LiBH₄ MgH₂ และ TiO₂ แสดงว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยากันระหว่างไฮไดรด์ด้วยกัน และ/หรือไฮไดรด์กับ TiO₂-impregnated CNT ในระหว่างการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีสกัด (รูปที่ 3)



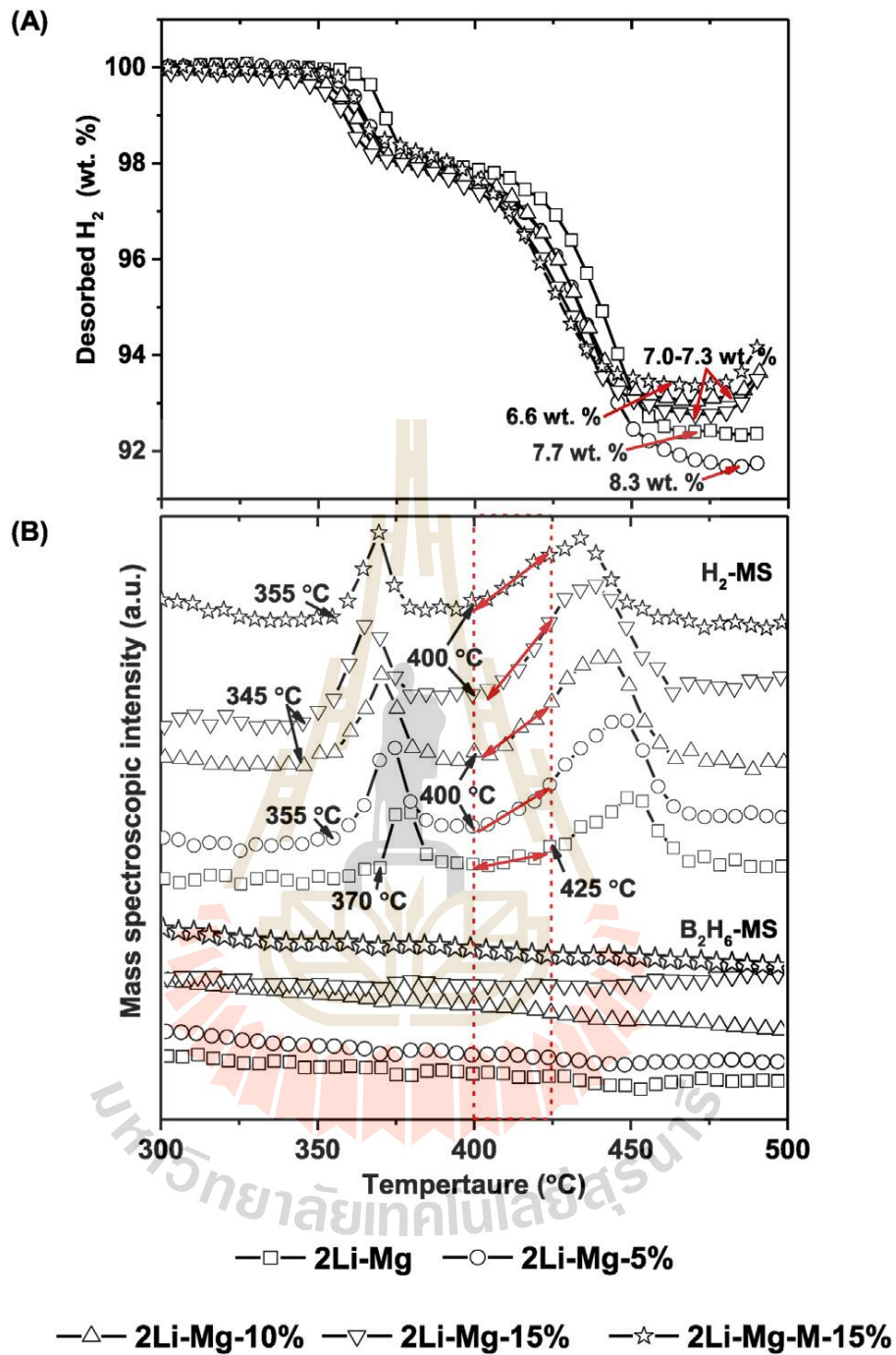
รูปที่ 5. สเปกตร้า PXD ของตัวอย่าง 2Li-Mg-5% (a), 2Li-Mg-10% (b) และ 2Li-Mg-15% (c) หลังอัดเม็ด.

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อย อุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจน และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิค TG และ MS ของตัวอย่างแบบอัดเม็ด ซึ่งจากสมการการปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ (สมการที่ 3) ค่าความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนักทางทฤษฎีของวัสดุคอมโพสิตนี้จะมีค่าเท่ากับ 11.4 wt. %



ดังนั้น เมื่อคำนวณค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีของตัวอย่าง 2Li-Mg-5% 2Li-Mg-10% 2Li-Mg-15% และ 2Li-Mg-M-15% จะได้เท่ากับ 10.8 10.3 9.7 และ 9.7 wt.% ตามลำดับ จากรูปที่ 4 (A)

จะเห็นได้ว่า 2Li-Mg ที่ถูกอัดเม็ดมีปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาเท่ากับ 7.7 wt.% H₂ (คิดเป็น 60% เมื่อเทียบกับค่าความจุตามทฤษฎี) โดยเกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจน 2 ขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 370 และ 425 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการสลายตัวให้ไฮโดรเจนของ MgH₂ และ LiBH₄ ตามลำดับ (ผล H₂-MS แสดงในรูปที่ 4 (B)) ในขณะที่ตัวอย่าง 2Li-Mg-5% 2Li-Mg-10 % และ 2Li-Mg-15% สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้ในปริมาณ 8.3 7.0 และ 7.3 wt.% H₂ ตามลำดับ (คิดเป็น 77 68 และ 75% เมื่อเทียบกับค่าความจุตามทฤษฎี ตามลำดับ) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า โดยอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ และ LiBH₄ อยู่ที่ 345-355 และ 400 °C ตามลำดับ (ΔT = มากถึง 25 °C) (รูปที่ 4 (A) และ (B)) และในส่วนของตัวอย่าง 2Li-Mg-M-15% มีปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาทั้งหมด 6.6 wt. % (คิดเป็น 68% เมื่อเทียบกับค่าความจุตามทฤษฎี) และอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ และ LiBH₄ ที่ 355 และ 400 °C ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การเติม TiO₂-impregnated CNT สามารถช่วยให้ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดได้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเห็นได้จากปริมาณการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างที่มากถึง 75-77% เมื่อเทียบกับค่าความจุตามทฤษฎี หลังการเติม TiO₂-impregnated CNT ในขณะที่ตัวอย่างอัดเม็ดของ 2Li-Mg และ 2Li-Mg-M-15% ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้เพียงประมาณ 68% (รูปที่ 4 (A)) และนอกจากนี้ จะสังเกตได้ว่า สัญญาณไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 400-425 °C (กรอบสีแดง ในรูปที่ 4 (B)) ที่เป็นอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ LiBH₄ ซึ่งเป็นเฟสที่มีความเสถียร มีความชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติม TiO₂-impregnated CNT โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในตัวอย่าง 2Li-Mg-10 % และ 2Li-Mg-15% ส่วน 2Li-Mg-5% และ 2Li-Mg-M-15% จะพบการเปลี่ยนแปลงที่น้อยกว่าถึงแม้ว่าวัสดุคอมโพสิตของ 2LiBH₄-MgH₂ ที่เติม MWCNT-M-TiO₂ หรือ TiO₂-impregnated CNT จะมีอุณหภูมิในการปลดปล่อยไฮโดรเจนใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การเติม TiO₂-impregnated CNT จะสามารถช่วยเพิ่มคุณสมบัติการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างได้ดีกว่าเนื่องจาก TiO₂ ที่ติดอยู่บนพื้นผิวของ MWCNT มีการกระจายตัวที่ดีและมีพื้นที่ผิวที่มากกว่า TiO₂ ที่บดผสมกับ MWCNT (MWCNT-M-TiO₂) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับ LiBH₄ ซึ่งเป็นเฟสที่มีความเสถียรทางความร้อนสูง และนอกจากนี้ ก็ยังไม่มีตรวจพบสัญญาณของแก๊สไดโบเรน (B₂H₆) จากทุกตัวอย่าง (รูปที่ 4 (B))



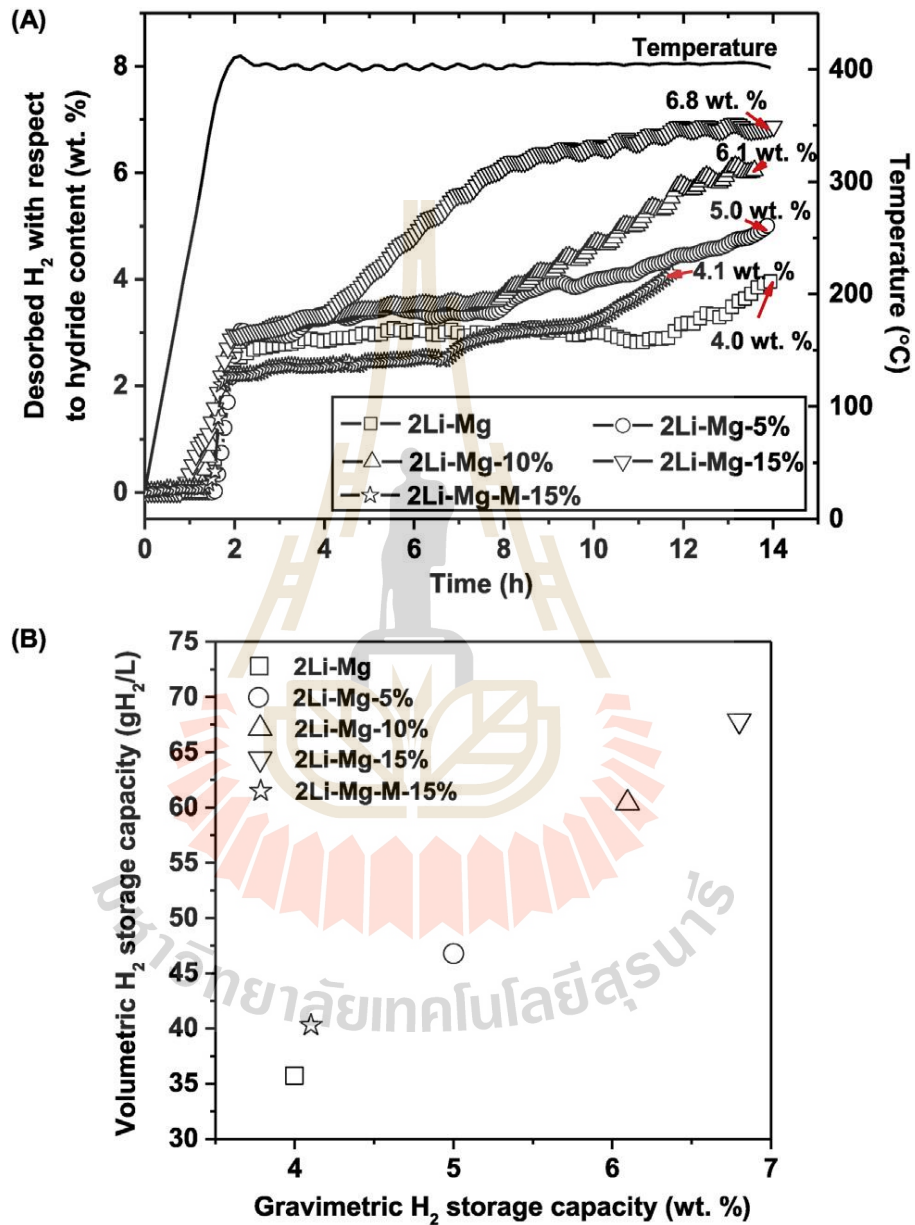
รูปที่ 6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-MS ในระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง

โดยในกรอบ (B) คือ อุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ $LiBH_4$ ในช่วง

อุณหภูมิ 400-425 °C.

จากผลการทดสอบคุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 °C ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 3-4 บาร์และการคำนวณปริมาณความจุไฮโดรเจนทั้งโดยน้ำหนักและปริมาตร (รูปที่ 5) พบว่า ในขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ MgH_2 ตัวอย่าง 2Li-Mg และ 2Li-Mg-M-15% สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 4.0 และ 4.1 wt.% H_2 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวอย่างอัดเม็ดของ 2Li-Mg-5 %, 2Li-Mg-10 % และ 2Li-Mg-15% สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้ 5.0, 6.1 และ 6.8 wt.% H_2 ตามลำดับ (รูปที่ 5 (A)) โดยจะเห็นได้ว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นตอนแรกของทุกตัวอย่างมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แต่สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นตอนที่ 2 จาก $LiBH_4$ พบว่าตัวอย่าง 2Li-Mg-5 % (หรือ 2Li-Mg-10 %) และ 2Li-Mg-15% เริ่มปลดปล่อยไฮโดรเจนที่เวลา 8 และ 4 ชั่วโมง, ตามลำดับ และปล่อยไฮโดรเจนในปริมาณที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ตัวอย่างอัดเม็ดของ 2Li-Mg ต้องใช้เวลาถึง 12 ชั่วโมงและเกิดช้ามาก และในกรณีของ 2Li-Mg-M-15% การปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 จะคล้ายกับตัวอย่างอื่นแต่เกิดช้ากว่า โดยจะเริ่มปล่อยไฮโดรเจนในชั่วโมงที่ 7 และการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ $LiBH_4$ ในขั้นตอนที่สองจะเริ่มที่ประมาณชั่วโมงที่ 10 (รูปที่ 5 (A)) ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ตัวอย่าง 2Li-Mg แบบอัดเม็ดที่เติม TiO_2 -impregnated CNT จะมีอัตราเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ $LiBH_4$ ที่ดีกว่าของตัวอย่าง 2Li-Mg และ 2Li-Mg-M-15% ซึ่งสอดคล้องกันกับผล MS (รูปที่ 4 (B)) ทั้งนี้ทั้งนั้น การที่ตัวอย่างสามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้น้อยกว่าค่าทางทฤษฎี อาจเนื่องมาจากการที่แก๊สไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านเม็ดตัวอย่างที่ถูกอัดแน่นได้น้อยตามที่ได้มีการอภิปรายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้เกี่ยวกับตัวอย่างวัสดุไฮไดรด์ที่อัดเม็ดและมีการเติม ENG [4] แต่อย่างไรก็ตาม ก็สามารถกล่าวได้ว่า การเติม TiO_2 -impregnated CNT สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนในตัวอย่างได้ เห็นได้จากปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมาที่มากขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เติม TiO_2 -impregnated CNT นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยยังได้นำค่าปริมาณความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนักของตัวอย่างทุกตัว (จากรูปที่ 5 (A)) และคุณสมบัติทางกายภาพของเม็ดตัวอย่าง (น้ำหนักและปริมาตร) มาคำนวณให้เป็นค่าความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตร (gH_2/L) ซึ่งพบว่า ค่าความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของตัวอย่าง 2Li-Mg และ 2Li-Mg-M-15% มีค่าเท่ากับ 35.6 และ 40 gH_2/L ตามลำดับ ในขณะที่ตัวอย่างอัดเม็ดของ 2Li-Mg-5 %, 2Li-Mg-10 %, และ 2Li-Mg-15% มีค่าอยู่ในช่วง 47-68 gH_2/L (รูปที่ 5 (B)) ซึ่งสิ่งที่น่าสนใจ คือ การที่ตัวอย่าง 2Li-BH₄-MgH₂ ที่เติม TiO_2 -impregnated CNT ยังคงสามารถปล่อยไฮโดรเจนได้ดี ในขณะที่ถูกอัดแน่น (ตามผลการทดลองและการอภิปรายในรูปที่ 6 (B))

ซึ่งเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของค่าความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรที่มากถึง 91% (จาก 35.6 เป็น 68 gH₂/L เมื่อเติม 15 wt. % TiO₂-impregnated CNT)

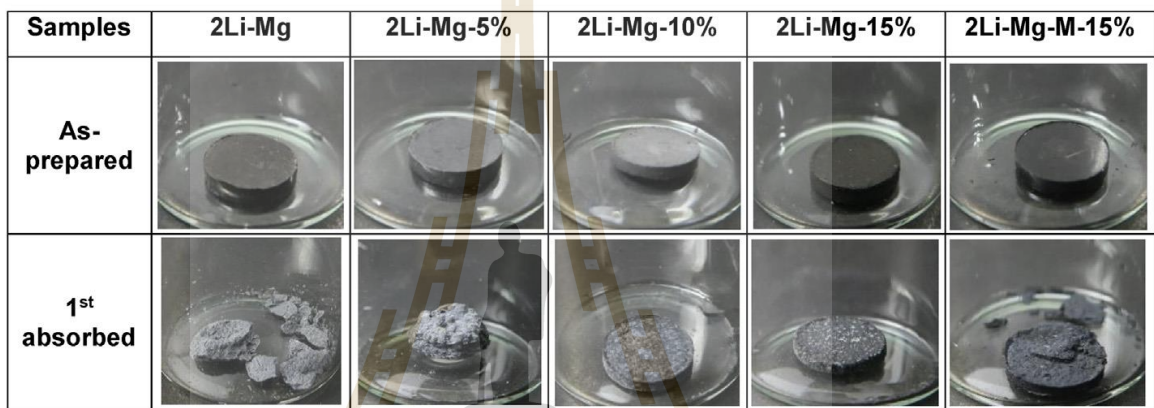


รูปที่ 7. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของแต่ละตัวอย่าง (A) และปริมาณความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของตัวอย่างที่ได้จากการคำนวณ (B).

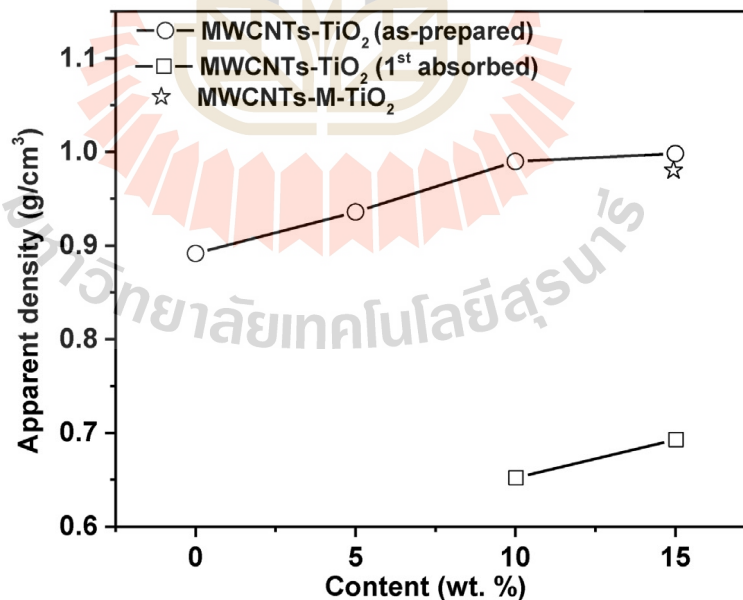
เพื่อศึกษาผลของสารตัวเติม (TiO_2 -impregnated CNT และ MWCNT-M- TiO_2) ที่มีต่อเสถียรภาพเชิงกลในระหว่างรอบของการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนรวมถึงประสิทธิภาพการบรรจุของสารตัวอย่าง จึงได้ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพและความหนาแน่นของเม็ดตัวอย่างที่เตรียมได้ก่อน (As-prepared) และหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนรอบที่ 1 (1^{st} absorbed) โดยจากรูปที่ 6(A) จะเห็นได้ว่า เม็ดตัวอย่างที่เตรียมได้ มีเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเม็ดตัวอย่างเท่ากับ 8 และ 1.00-1.22 มิลลิเมตร ตามลำดับ ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่า ขนาด รูปร่างของเม็ดหลังจากการกดอัดมีความคงตัว สวยงามดี แต่หลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน เม็ดตัวอย่างที่เป็นของ 2Li-Mg และ 2Li-Mg-5% ไม่สามารถคงรูปร่างเหมือนเดิมได้ โดยจะเห็นว่ามีการแตกและบวมของเม็ดตัวอย่าง ในขณะที่ตัวอย่าง 2Li-Mg-10% และ 2Li-Mg-15% ยังคงรูปร่างอยู่ในสภาพเดิมคล้ายกับตอนเริ่มต้น (รูปที่ 6(A)) ส่วนตัวอย่าง 2Li-Mg-M-15% พบว่า ตัวอย่างยังคงมีรูปร่างเป็นเม็ดแต่มีการแตกของชิ้นส่วนบริเวณผิวด้านบนของตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน ทั้งนี้การบวมและการแตกออกของเม็ดตัวอย่างสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากความเค้น (Stress) ที่มากขึ้นและการขยาย-หดตัวระหว่างรอบของการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่สูง [7] ซึ่งจากผลการทดลองนี้จะเห็นได้ว่า ต้องเติม TiO_2 -impregnated CNT อย่างน้อย 10 wt. % จึงจะมีผลต่อเสถียรภาพเชิงกลของตัวอย่างในระหว่างการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน และจากการคำนวณค่าความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของการบรรจุ พบว่า ตัวอย่าง 2Li-Mg มีค่าความหนาแน่น เท่ากับ 0.89 g/cm^3 (รูปที่ 6(B)) และสำหรับตัวอย่างที่มีการเติมสารตัวเติม (TiO_2 -impregnated CNT และ MWCNT-M- TiO_2) พบว่า ความหนาแน่นของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารตัวเติมเพิ่มขึ้น (เพิ่มขึ้น $\sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ สำหรับตัวอย่าง 2Li-Mg-15%) ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพการบรรจุที่ดีเกิดจากการมี TiO_2 -impregnated CNT หรือ MWCNT-M- TiO_2 ที่ทำหน้าที่เป็นตัวประสานคล้ายกับการเติม ENG [5] และนอกจากนี้ การที่ตัวอย่าง 2Li-Mg และ 2Li-Mg-5% เกิดการเสียสภาพ และมีการแตกของเม็ดตัวอย่างของ 2Li-Mg-M-15% หลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน จึงทำให้ไม่สามารถวัดค่าและคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่างได้ ดังนั้น จากรูปที่ 6(B) จึงมีเพียงสองตัวอย่าง โดยจะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของเม็ดตัวอย่างมีการลดลงอย่างมีนัยสำคัญหลังผ่านการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมได้ในตอนแรก เช่น ลดจาก 0.99 เหลือ 0.65 g/cm^3 และ ลดจาก 1.00 เหลือเพียง 0.70 g/cm^3 สำหรับตัวอย่าง 2Li-Mg-10% และ 2Li-Mg-15% ตามลำดับ จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ภายในเม็ดตัวอย่าง 2Li-Mg-10% และ 2Li-Mg-15% มีความพรุน (Porosity) ที่

เพิ่มขึ้นถึง 34 และ 30% ตามลำดับ ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ความพรุนที่เพิ่มขึ้นจะเป็นตัวช่วยให้ไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านได้ดีขึ้น แต่วัสดุที่มีความพรุนมาก คุณสมบัติการนำความร้อนของมันก็ลดลงไปด้วย แต่ในงานวิจัยนี้ เป็นการนำ MWCNT ที่มีคุณสมบัติในการนำความร้อนที่ดีมากมาใช้ จึงคาดว่าน่าจะยังช่วยคงความสามารถในการถ่ายเทความร้อนภายในเม็ดตัวอย่างให้ได้ ถึงแม้ความพรุนจะเพิ่มขึ้นก็ตาม

(A)

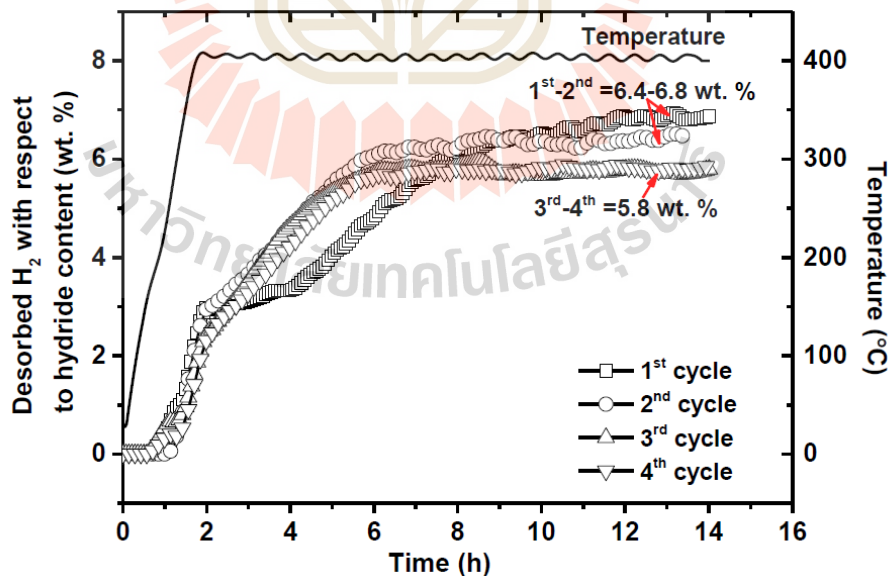


(B)



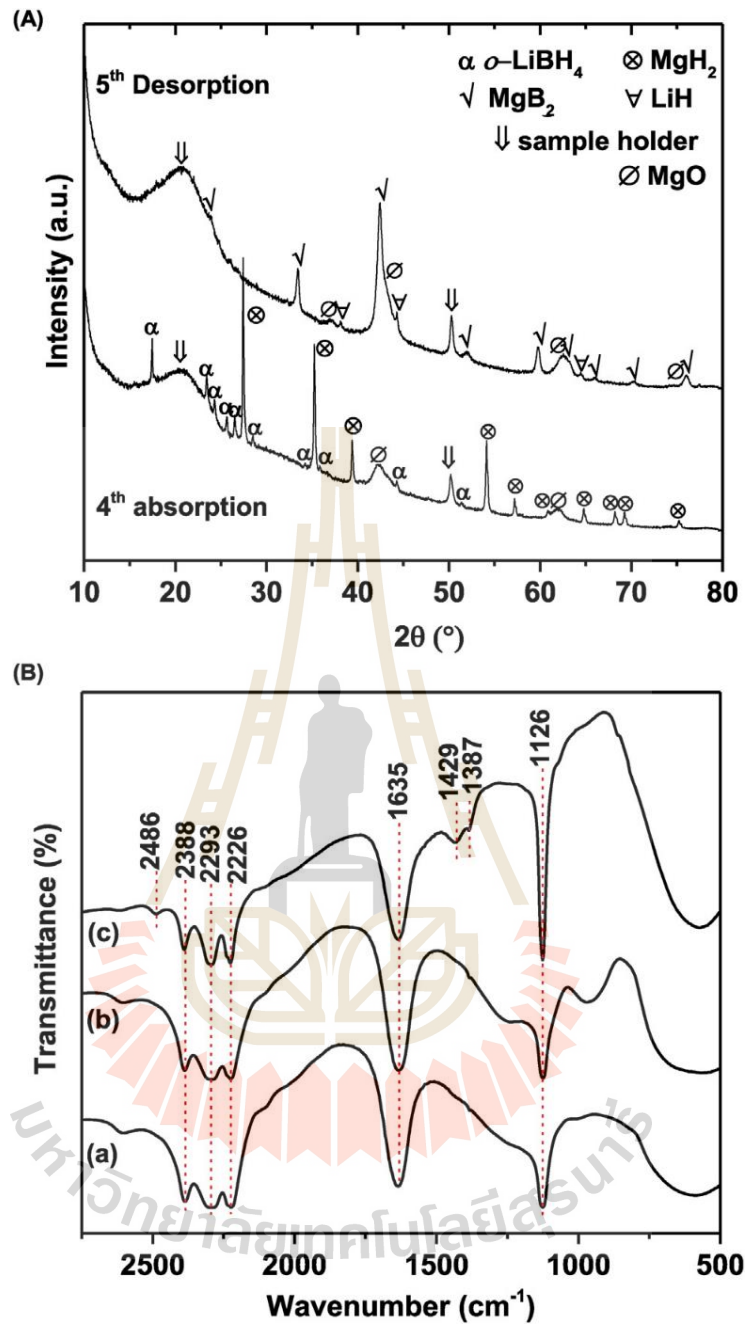
รูปที่ 8. ภาพถ่าย (A) และค่าความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) (B) ของตัวอย่างหลังอัดเป็นเม็ด และหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน.

เนื่องจากตัวอย่าง 2Li-Mg-15% มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด ทั้งในด้านของอุณหภูมิและอัตราเร็วของการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน รวมถึงคุณสมบัติเชิงกลที่ดีตามที่ได้อธิบายมาแล้วนั้น ตัวอย่างนี้จึงถูกเลือกเพื่อนำมาทำการทดสอบการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรเป็นจำนวน 4 รอบ ซึ่งจากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่า ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาในรอบที่ 1 และ 2 ของตัวอย่างจะมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ที่ประมาณ 6.4-6.8 wt.% โดยใช้เวลา 7 ชั่วโมง แต่ในรอบที่ 3 และ 4 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยลดลงมาอยู่ที่ 5.8 wt.% และใช้เวลา 7 ชั่วโมงเช่นกัน ซึ่งจะเห็นว่า ตัวอย่าง 2Li-Mg-15% สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยอัตราที่รวดเร็วตั้งแต่วรอบที่ 1 และยังคงรักษาอัตราเร็วให้คงที่ได้ในรอบต่อไป (รอบที่ 2-4) ทั้งนี้อาจเกิดจากผลของการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพของ TiO_2 ขนาดเล็กที่ติดอยู่บนผิวของ MWCNT และคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดีของ MWCNT แต่อย่างไรก็ตาม ตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ที่ใช้ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ค่อนข้างบาง (~ 1.00 มิลลิเมตร) เนื่องจากใช้ปริมาณเนื้อสารเพียงเล็กน้อยในการอัด ดังนั้นเพื่อให้ใกล้เคียงการนำไปใช้งานจริงมากขึ้น อาจจะต้องทำการศึกษาค้นคว้าโดยเพิ่มปริมาณวัสดุตัวอย่างให้มากขึ้น เพื่อเตรียมเป็นเม็ดตัวอย่างที่หนาแน่นกว่าเดิม แล้วทำการทดสอบวัดปริมาณไฮโดรเจนและอัตราเร็วของปฏิกิริยา ความสามารถในการผันกลับได้ รวมถึงเสถียรภาพเชิงกลระหว่างรอบของการกักเก็บและปลดปล่อยเพิ่มเติมต่อไป



รูปที่ 9. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรของตัวอย่าง 2Li-Mg-15%.

ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวอย่างและหาคำตอบของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ลดลงเมื่อทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนไปหลายรอบ โดยนำตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ภายหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 และหลังจากการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 ไปทำการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบด้วยเทคนิค PXD และ FTIR ซึ่งจากรูปที่ 8(A) ตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ภายหลังจากการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 พบพีกของ LiBH_4 และ MgH_2 แสดงให้เห็นว่า เกิดกระบวนการผันกลับได้ของระบบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ และสำหรับตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 พบเฟสของ MgB_2 และ LiH เกิดขึ้น แสดงว่าเกิดการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนจากสารตัวอย่างได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนเฟสของ MgO ที่เกิดขึ้น เป็นไปได้มากกว่า อาจมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศและความชื้น หรือ Mg ที่เหลืออยู่เกิดปฏิกิริยากับ TiO_2 (จาก TiO_2 -impregnated CNT) ซึ่งจะสอดคล้องกับการที่ไม่พบเฟสของ TiO_2 ปรากฏขึ้นในสเปกตรัม PXD (รูปที่ 8(A)) และเพื่อเป็นการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเพิ่มเติม จึงใช้เทคนิค FTIR ในการตรวจวัดเฟสของ boron (B) ที่มีอยู่ในสารประกอบ โดยจากรูปที่ 8(B) (a-b) จะเห็นได้ว่า ตัวอย่าง 2Li-Mg และ 2Li-Mg-15% ที่เตรียมได้ จะพบพีกการสั่นของพันธะ B-H แบบยืดและงอ (stretching และ bending) ของสารประกอบ LiBH_4 ที่บริเวณเลขคลื่น 2388-2226 และ 1126 cm^{-1} ตามลำดับ [40,41] และพบพีกของพันธะ O-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1635 cm^{-1} ซึ่งอาจมาจากอากาศและ/หรือความชื้น [37] ในส่วนของตัวอย่าง 2Li-Mg-15% หลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 พบว่ามีพีกการสั่นของพันธะ B-H ที่เป็นของ LiBH_4 และ O-H ที่อาจเกิดขึ้นจากอากาศและ/หรือความชื้นเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนได้ของตัวอย่างดังแสดงในรูป 8(B) (c) นอกจากนี้ ยังพบพีกที่บ่งชี้การสั่นของพันธะ B-H และ B-O ที่เป็นของสารประกอบ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ และ boron oxide ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2486 และ $1429\text{-}1387\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ [42] ซึ่งการพบพีกการสั่นของพันธะ B-O ทำให้ยืนยันได้ว่า amorphous boron (a-B) ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบ LiBH_4 ไม่สามารถผันกลับได้ และ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ กับ boron oxide ที่เกิดขึ้นระหว่างรอบการกักเก็บและปลดปล่อยของสารตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ส่งผลให้สูญเสียโบรอนที่จะนำมาใช้ในการผันกลับของปฏิกิริยา ดังนั้นการที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยจากตัวอย่าง 2Li-Mg-15% ค่อยๆลดลง จึงไม่ได้เกิดจากการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่เข้าไปในตัวอย่างที่ถูกกักอัด แต่ยังคงเกิดจากการก่อตัวของเฟส $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ และ boron oxide ที่ผันกลับไม่ได้ระหว่างปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนอีกด้วย



รูปที่ 10. สเปกตร้า PXD ของ 2Li-Mg-15% หลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 และหลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (A) และสเปกตร้า FTIR (B) ของตัวอย่าง 2Li-Mg (a), ตัวอย่าง 2Li-Mg-15% (b), และตัวอย่าง 2Li-Mg-15% หลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 (c).

บทที่ 5

บทสรุป

การกวดัดตัวอย่างให้เป็นเม็ดช่วยให้ความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรและคุณสมบัติการนำความร้อนของวัสดุไฮโดรด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการลดช่องว่างระหว่างอนุภาค อย่างไรก็ตามการใช้แรงอัดที่มากจนเกินไป ส่งผลให้การแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนในตัวอย่างแย่งลง และตัวอย่างปล่อยไฮโดรเจนได้ช้าลง นอกจากนี้เสถียรภาพเชิงกลของวัสดุไฮโดรด์ที่ถูกกวดัดเมื่อต้องอยู่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่สูงในระหว่างปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ต้องคำนึงถึง งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงคุณสมบัติทั้งในด้านจลนพลศาสตร์และเสถียรภาพเชิงกลของวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในระหว่างปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนด้วยการเติม 5-15 wt. % MWCNT ที่มี TiO_2 ติดอยู่บนผิว (TiO_2 -impregnated CNT) คุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TiO_2 ที่มีต่อวัสดุไฮโดรด์และคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดีของ MWCNT ส่งผลให้การถ่ายเทความร้อนในระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจน และคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ดีขึ้นได้ โดยพบว่าอุณหภูมิเริ่มต้นในการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แบบอัดเม็ดลดลง ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$) เมื่อเติม TiO_2 -impregnated CNT ลงไป 15 wt. % สำหรับปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยของตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่เติม TiO_2 -impregnated CNT พบว่า มีปริมาณ 75-77% ของค่าความจุทางทฤษฎี ในขณะที่วัสดุไฮโดรด์แบบอัดเม็ดที่ไม่ได้เติม TiO_2 -impregnated CNT ปล่อยไฮโดรเจนออกมาเพียง 68% การปรับปรุงคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์และการลดความเสถียรทางความร้อนของ LiBH_4 เกิดขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติม TiO_2 -impregnated CNT ลงไป 15 wt. % และเนื่องจากการมีคุณสมบัติการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการบรรจุที่ดี ค่าความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรของตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ จึงเพิ่มขึ้นจาก 35.6 เป็น 68 gH_2/L (เพิ่มขึ้นถึง 91%) เมื่อเติม 15 wt. % TiO_2 -impregnated CNT นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม TiO_2 -impregnated CNT อย่างน้อย 10 wt.% จะสามารถช่วยเพิ่มความเสถียรเชิงกลภายใต้สภาวะความเค้นสูงและป้องกันการขยายตัวของเม็ดตัวอย่าง $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในระหว่างปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนได้ และถึงแม้ว่าความพรุนของตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน ซึ่งอาจจะส่งผลให้ความสามารถในการนำความร้อนในตัวอย่างลดลง แต่ประสิทธิภาพในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างนี้ยังคงดีอยู่เนื่องจากคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดีของ MWCNT

บรรณานุกรม

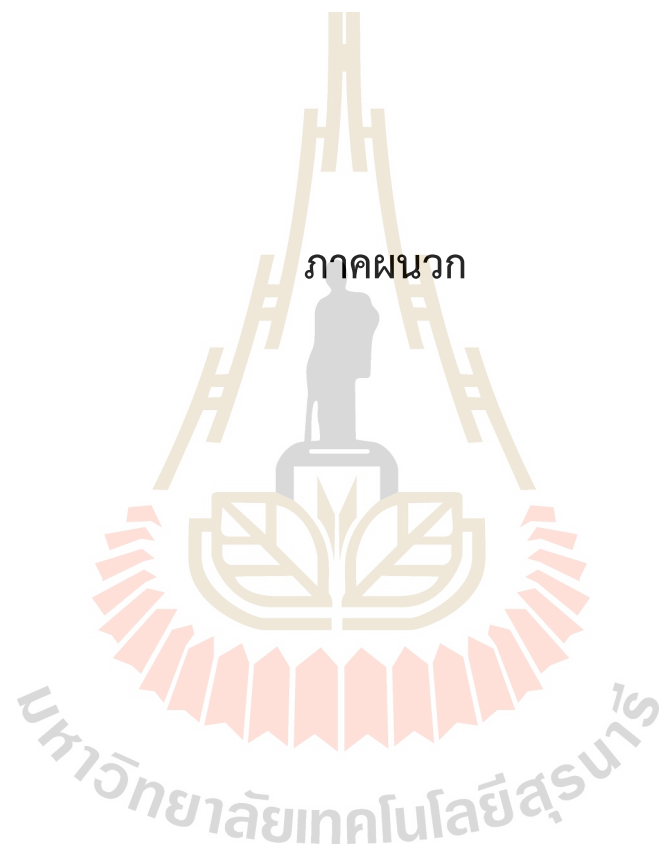
- [1] Jepsen J, Milanese C, Girella A, Lozano GA, Pistidda C, Bellostavon Colbe J, et al. Compaction pressure influence on material properties and sorption behavior of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 8357-66.
- [2] Lozano GA, Bellostavon Colbe J, Bormann R, Klassen T, Dornheim M. Enhanced volumetric hydrogen density in sodium alanate by compaction. *J Power Sources* 2011; 196: 9254-9.
- [3] Kim KJ, Montoya B, Razani A, Lee KH. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *Int J Hydrogen Energy* 2001; 26: 609-13.
- [4] Chaise A, de Rango P, Ph Marty, Fruchart D, Miraglia S, Oliv_és R, et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34: 8589-96.
- [5] Pohlmann C, Röntzsch L, Kalinichenka S, Hutsch T, Kieback B. Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 12829-36.
- [6] Yan MY, Sun F, Liu XP, Ye JH. Effects of compaction pressure and graphite content on hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 19656-61.
- [7] Bösenberg U. $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composites for hydrogen storage. Hamburg/Germany: Technische Universität Hamburg-Harburg; 2009. Institute of Materials Physics and Technology, vol. PhD.
- [8] Ruffieux P, Gröning O, Biemann M, Gröning P. Hydrogen chemisorption on sp^2 -bonded carbon: influence of the local curvature and local electronic effects. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2004; 78: 975-80.

- [9] Wu C, Cheng HM. Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides. *J Mater Chem* 2010; 20: 5390-400.
- [10] Thiangviriyaya S, Utke R. Improvement of dehydrogenation kinetics of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite by doping with activated carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2016; 41: 2797-806.
- [11] Lillo-Rodenas MA, Guo ZX, Aguey-Zinsou KF, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition. *Carbon* 2008; 46: 126-37.
- [12] Ranjbar A, Ismail M, Guo ZP, Yu XB, Liu HK. Effects of CNTs on the hydrogen storage properties of MgH_2 and $\text{MgH}_2\text{-BCC}$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 7821-6.
- [13] Rather SU, Taimoor AA, Muhammad A, Alhamed YA, Zaman SF, Ali AM. Kinetics of hydrogen adsorption on MgH_2/CNT composite. *Mater Res Bull* 2016; 77: 23-8.
- [14] Bhatnagar A, Pandey SK, Dixit V, Shukla V, Shahi RR, Shaz MA, et al. Catalytic effect of carbon nanostructure on the hydrogen storage properties of $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 14240-6.
- [15] Hsu WC, Yang CH, Tsai WT. Catalytic effect of MWCNT on the dehydrogenation behavior of LiAlH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 927-33.
- [16] Wu T, Xue X, Zhang T, Hu R, Kou H, Li J. Effects of MWCNT on hydrogen storage properties of a Zr-based Laves phase alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2016; 41: 4168-76.
- [17] Ismail M, Zhao Y, Yu XB, Nevirkovets IP, Dou SX. Significantly improved dehydrogenation of LiAlH_4 catalysed with TiO_2 nanopowder. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 8327-34.

- [18] Mao JF, Yu XB, Guo ZP, Liu HK, Wu Z, Ni J. Enhanced hydrogen storage performances of $\text{NaBH}_4\text{-MgH}_2$ system. *J Alloys Compd* 2009; 479: 619-23.
- [19] Meggouh M, Grant DM, Walker DS. Optimizing the destabilization of LiBH_4 for hydrogen storage and the effect of different Al sources. *J Phys Chem C* 2011; 115: 22054-61.
- [20] Choi YJ, Lu J, Sohn HY, Fang ZZ. Reaction mechanisms in the $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiBH}_4$ and Al/LiBH_4 systems for reversible hydrogen storage. Part 1: H capacity and role of Al. *J Phys Chem C* 2011; 115: 6040-7.
- [21] Li Y, Xiao X, Chen L, Han L, Shao J, Fan X, et al. Effects of fluoride additives on the hydrogen storage performance of $2\text{LiBH}_4\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ destabilized system. *J Phys Chem C* 2012; 116: 22226-30.
- [22] Mao JF, Guo ZP, Liu HK, Yu XB. Reversible hydrogen storage in titanium-catalyzed $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ system. *J Alloys Compd* 2009; 487: 434-8.
- [23] Blanchard D, Shi Q, Boothroyd CB, Vegge T. Reversibility of Al/Ti modified LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2009; 113: 14059-66.
- [24] Zhang L, Cai J, Zhao L, Gao W, Liu J, Wang Y. Improved hydrogen storage properties of LiAlH_4 by mechanical milling with TiF_3 . *J Alloys Compd* 2015; 647: 756-62.
- [25] Paduani C, Jena P. Role of Ti-based catalysts in the dehydrogenation mechanism of magnesium borohydride: a cluster approach. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 2357-62.
- [26] Yu XB, Grant DM, Walker GS. Low-temperature dehydrogenation of LiBH_4 through destabilization with TiO_2 . *J Phys Chem C* 2008; 112: 11059-62.
- [27] Mao J, Guo Z, Yu X, Ismaol M, Liu H. Enhanced hydrogen storage performance of $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiF}_3$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 5369-74.

- [28] Daryani M, Simchi A, Sadati M, Hosseini HM, Targholizadeh H, Khakbiz M. Effects of Ti-based catalysts on hydrogen desorption kinetics of nanostructured magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 21007-14.
- [29] Thaweelap N, Utke R. Dehydrogenation kinetics and reversibility of $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ doped with Ti-based additives and MWCNT. *J Phys Chem Solids* 2016; 98: 149-55.
- [30] Tan CY, Tsai WT. Effects of TiCl_3 -decorated MWCNT addition on the dehydrogenation behavior and stability of LiAlH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 20038-44.
- [31] Yuan J, Zhu Y, Li Y, Zhang L, Li L. Effect of multi-wall carbon nanotubes supported palladium addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 10184-94.
- [32] Su W, Zhu Y, Zhang J, Liu Y, Yang Y, Mao Q, et al. Effect of multi-wall carbon nanotubes supported nano-nickel and TiF_3 addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. *J Alloys Compd* 2016; 669: 8-18.
- [33] Rather SU, Hwang SW. Comparative hydrogen uptake study on titanium-MWCNT composite prepared by two different methods. *Int J Hydrogen Energy* 2016; 41: 18114-20.
- [34] Muduli S, Lee W, Dhas V, Mujawar S, Dubey M, Vijayamohanan K, et al. Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on hydrothermally synthesized $\text{TiO}_2\text{-MWCNT}$ nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009; 1: 2030-5.
- [35] Singjai P, Changsarn S, Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method. *Mater Sci Eng A* 2007; 443: 42-6.

- [36] Plerdsranoy P, Wiset N, Milanese C, Laipple D, Marini A, Klassen T, et al. Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 40: 392-402.
- [37] Gosalawit-Utke R, Meethom S, Pistidda C, Milanese C, Laipple D, Saisopa T, et al. Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 5019-29.
- [38] Liu J, Luo J, Yang W, Wang Y, Zhu L, Xu Y, et al. Synthesis of single-crystalline anatase TiO_2 nanorods with highperformance dye-sensitized solar cell. *J Mater Sci Technol* 2015; 31: 106-9.
- [39] Nielsen TK, B€osenberg U, Gosalawit R, Dornheim M, Cerenius Y, Basenbacher F, et al. A reversible nanoconfined chemical reaction. *ACS Nano* 2010; 4: 3903-8.
- [40] Thiangviriyaya S, Utke R. LiBH_4 nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40: 4167-74.
- [41] Plerdsranoy P, Utke R. Confined LiBH_4 - LiAlH_4 in nanopores of activated carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40: 7083-92.
- [42] Mohlala PJ, Strydom CA. FTIR and XPS study of the adsorption of probe molecule used to model alkyd resin adhesion to low carbon aluminium killed steel. *Int J Adhes Adhes* 2009; 29: 240-7.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for reversible hydrogen storage

Praphatsorn Plerdsranoy^a, Songwuit Chanthee^a, Rapee Utke^{a,b,*}

^a School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^b Center of Excellent on Advanced Functional Materials (CoE-AFM), Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2016

Received in revised form

20 October 2016

Accepted 9 November 2016

Available online 2 December 2016

Keywords:

Apparent density

Compacted hydride

Hydrogen permeability

Porosity

Dehydrogenation kinetics

ABSTRACT

According to catalytic effects of TiO_2 on kinetic properties of hydrides and thermal conductivity of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) favoring heat transfer during de/rehydrogenation, improvement of dehydrogenation kinetics of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ by doping with MWCNTs decorated with TiO_2 (MWCNTs- TiO_2) is proposed. Via solution impregnation of Ti-isopropoxide on MWCNTs and hydrothermal reaction to produce TiO_2 , high surface area and good dispersion of TiO_2 on MWCNTs surface are obtained. Composite of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ is doped with 5–15 wt. % MWCNTs- TiO_2 and compacted into the pellet shape (diameter and thickness of 8 and 1.00–1.22 mm, respectively). By doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 , not only fast dehydrogenation kinetics is obtained, but also reduction of onset dehydrogenation temperature ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$). Besides, gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ increase to 6.8 wt. % and $68\text{ gH}_2/\text{L}$, respectively, by doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 (~twice as high as undoped sample). The more the MWCNTs- TiO_2 contents, the higher the apparent density (up to $\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ by doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2). The latter implies good compaction, resulting in the development of volumetric hydrogen capacity. In the case of mechanical stability during cycling, compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with at least 10 wt. % MWCNTs- TiO_2 maintains the pellet shape after rehydrogenation. Although increase of porosity (up to 30%), leading to the reduction of thermal conductivity, is detected after rehydrogenation of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 , comparable kinetics during cycling is obtained. This benefit can be achieved from thermal conductivity of MWCNTs.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

For on-board fuel cell application, loose powder bed of hydride materials cannot fulfill the requirements due to low volumetric hydrogen storage capacity from void volume inside the bed. Powder densification via compaction of

hydrides has been proposed to not only enhance volumetric capacity, but also improve thermal conductivity [1,2]. However, heat transport during hydrogen exchange reaction was hampered in the case of larger bed size of hydride, limiting the overall reaction rate. In addition, large strain changes upon de/rehydrogenation cycles lead to the decrepitation

* Corresponding author. School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

E-mail address: rapee.g@sut.ac.th (R. Utke).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.066>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

and disaggregation of compacted hydride, resulting in loose powder bed with poor thermal conductivity (0.1 W/m K) [3]. Two well-known methods of doping thermal conductive materials (e.g., expanded natural graphite, ENG) and increasing compaction pressure were carried out to solve these problems of compacted hydrides. Several hydride materials (e.g., MgH_2 [4], intermetallic hydrides of LaNi_5 [3] and $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ [5], and $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ [6]) were doped with ENG and compacted to disk and/or cylindrical shapes. Thermal conductivity of compacted hydrides increased with ENG content. For example, thermal conductivity of $\text{MgH}_2\text{-10 wt. \% ENG}$ compacted under 100 MPa enhanced in the radial direction up to 7.5 W/m K, while that in the axial direction was comparable to compacted MgH_2 without ENG [4]. For $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ alloys doped with 5–25.5 wt. % ENG and compacted under different pressures (150–600 MPa), the more the compaction pressure and ENG content, the lower the porosity in the compacted samples. This indicated good compaction due to the role of ENG as a lubricant [5]. Significant enhancement of thermal conductivity (up to 46.7 W/m K) in the radial direction was observed from $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}\text{-25.5 wt. \% ENG}$. The compaction in the axial direction provided two benefits in the radial direction, i.e., good alignment of large particles and predominant elongation of single-phase particle, yielding the improvement of thermal conductivity in radial direction [1]. However, high compaction pressure and ENG content obstructed hydrogen permeability during de/rehydrogenation, especially in the same direction as compaction [4].

Furthermore, effects of compaction pressures (75–600 MPa) on thermal conductivity, dehydrogenation kinetics, and morphology of the compacted $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite were investigated [1]. Although improvement of thermal conductivity and reduction of porosity were obtained with increase of compaction pressure, dehydrogenation kinetics was sluggish due to the reduction of hydrogen permeability. For example, hydrogen content released during the 4th cycle of loose powder sample of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ was ~9 wt. % H_2 , while that of the compacted sample under 600 MPa was only 2 wt. % H_2 . However, cracks detected upon cycling due to high stress and expansion resulted in the improvement of hydrogen diffusion and kinetics [1,7]. Despite crack formation, decrepitation of the pellet was not found due to the stable framework of Mg-containing compounds (e.g., MgH_2 and MgB_2).

In the present work, we would like to propose a new method to improve dehydrogenation kinetics and mechanical stability during cycling of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ by doping with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) decorated with titanium (IV) oxide (TiO_2). It was reported that the curvatures and good thermal conductivity of MWCNTs could benefit hydrogen diffusion and heat transfer during de/rehydrogenation [8–10]. MWCNTs have been doped into several hydrides and intermetallic compound, such as MgH_2 , LiAlH_4 , $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$, and $\text{Zr}_{(0.95}\text{Ni}_{0.05})_2$ to improve de/rehydrogenation kinetics [11–16]. In the case of Ti-based oxides (TiO_2 and Ti-isopropoxide), hydride (TiH_2), and halides (TiCl_3 and TiF_3), they are known catalysts or additives for kinetic improvement of metal and composite hydrides (e.g., LiBH_4 , LiAlH_4 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2$, and $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$

[17–29]). Furthermore, combination of transition metal based catalysts and MWCNTs has been proposed to develop dehydrogenation and reversibility of hydride materials [30–33]. However, all previous reports of hydride materials doped with MWCNTs, Ti-based catalysts, or combined MWCNTs with Ti-based catalysts were carried out in the form of loose powder samples. The present study is for the first time dealing with compacted sample of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs decorated with TiO_2 (MWCNTs- TiO_2). This work provides the preliminary results of de/rehydrogenation performance and mechanical stability during cycling of this material when it is packed in hydrogen storage tank. Successful decoration and good dispersion of TiO_2 on the surface of MWCNTs are confirmed. The powder samples of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with 5, 10, and 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 are compacted under the same pressure by using a pellet die set (8 mm diameter) to obtain the pellet samples. The effects of MWCNTs- TiO_2 on compaction performance and mechanical stability during cycling are determined. The compositions of as-prepared, dehydrogenated, and rehydrogenated samples as well as dehydrogenation temperature and kinetics are investigated.

Experimental details

Sample preparation

Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) decorated with titanium (IV) oxide (TiO_2) were prepared by a hydrothermal method [34]. MWCNTs from Nano Materials Research Unit, Chiangmai University, Chiangmai, Thailand [35] of 20 g were immersed into 2.00 mL of titanium (IV) isopropoxide solution (98+ %, Acros Organics) and sonicated at ambient temperature for 20 min. The mixture was hydrolyzed by adding 10.00 mL of deionized (DI) water and transferred to a Teflon-lined autoclave vessel along with 3.00 mL of H_2SO_4 (1.0 M). The autoclave vessel was kept at 175 °C for 24 h. The product was washed thoroughly with DI water and dried at 50 °C for 24 h in a dust-proof environment to obtain grayish powder of MWCNTs decorated with TiO_2 , denoted as MWCNTs- TiO_2 .

The powder samples of MgH_2 (95%, Acros Organics) and LiBH_4 (>90%, hydrogen storage grade, Acros Organics) under 2:1 ($\text{LiBH}_4\text{:MgH}_2$) mole ratio were packed into a sealed vial (8004 Tungsten carbide vial set, a SPEX SamplePrep, USA) under a nitrogen (N_2) atmosphere in a glove box and milled by using a SPEX SamplePrep 8000D DUAL Mixer/Mill® to obtain milled $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$, denoted as 2Li-Mg. A ball-to-powder weight ratio and a milling time were 15:1 and 5 h, respectively. The powder sample of 2Li-Mg was ground with 5, 10, and 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 in a mortar under N_2 atmosphere in the glove box to obtain 2Li-Mg-5% MWCNTs- TiO_2 , 2Li-Mg-10% MWCNTs- TiO_2 , and 2Li-Mg-15% MWCNTs- TiO_2 , respectively, denoted as 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, and 2Li-Mg-15%, respectively. Regarding the peak area obtained from an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) result, corresponding to the relative content of elements in MWCNTs- TiO_2 , i.e., carbon (C), titanium (Ti), and oxygen (O) (Fig. 2(E)), ~42% MWCNTs surface was decorated with TiO_2 . For comparison, 0.0106 and 0.0253 g of TiO_2 (98.0–100.5% TiO_2 , Acros Organics) and MWCNTs, respectively, were mixed and denoted as MWCNTs-

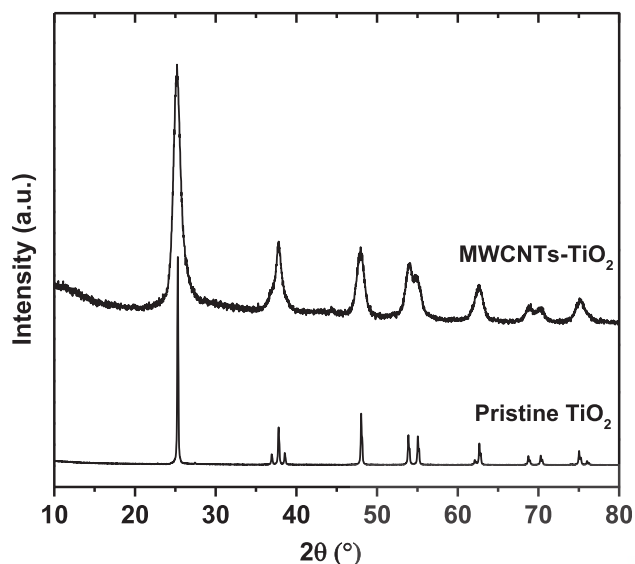


Fig. 1 – PXD spectra of pristine TiO_2 and MWCNTs- TiO_2 .

M- TiO_2 . The powder sample of 2Li-Mg containing 15 wt. % MWCNTs-M- TiO_2 , denoted as 2Li-Mg-M-15%, was prepared by grinding MWCNTs-M- TiO_2 with 0.2396 g of 2Li-Mg. All powder samples of ~50–60 mg were compacted under the same pressure of 5 tons for 2 min by using the pellet die set (8 mm diameter from Msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Germany) to achieve the pellet samples with the thickness of 1.00–1.22 mm. Considering the surface area of the pellet ($\pi r^2 = 3.14 \times (4 \times 10^{-3} \text{ m})^2 = 5.02 \times 10^{-5} \text{ m}^2$), compaction pressure of 976 MPa was calculated.

Characterizations

Powder X-ray diffraction (PX) of pristine TiO_2 and MWCNTs- TiO_2 as well as as-prepared, dehydrogenated, and rehydrogenated pellets were carried out by using a Bruker D2 PHASER with Cu K_α radiation ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). To protect the sample from oxygen and humidity, it was packed in an airtight sample holder, covered by a poly(methyl methacrylate) (PMMA) dome, under N_2 atmosphere in the glove box. The diffraction patterns were collected in a 2θ range of 10–80° with a scanning step of 0.02 °/s. Fourier transform infrared spectroscopy

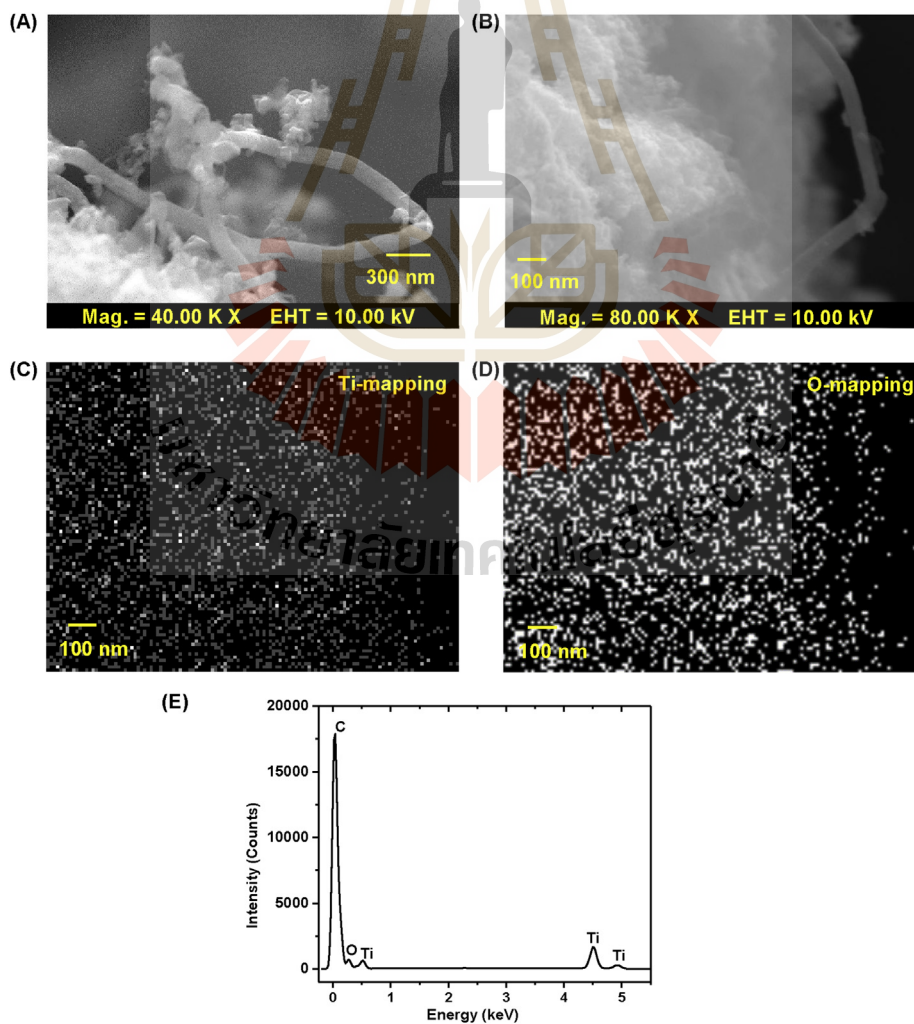


Fig. 2 – SEM images of MWCNTs (A) and MWCNTs- TiO_2 (B) as well as elemental mapping of titanium (C) and oxygen (D), and EDS results (E) of MWCNTs- TiO_2 .

(FTIR) was carried out by using a Bruker Tensor 27-Hyperion 2000. The powder sample was ground with anhydrous KBr in the mortar under a weight ratio of ~10:1 (KBr:powder sample). The mixture was pressed under 15 tons for 1 min to obtain KBr pellet. The KBr pellet containing the sample was assembled in the sample holder located in the direction of infrared radiation. The FTIR spectra were collected at room temperature in the wavenumber range of 4000–400 cm^{-1} with 64 scans for both sample and background.

Morphology and elemental analysis of MWCNTs and MWCNTs-TiO₂ were studied by scanning electron microscopy (SEM) using an Auriga from Zeiss, Germany. The powder sample was deposited on the sample holder by using silver glue (in n-butyl acetate) and the evaporation of n-butyl acetate was done in the glove box at room temperature for 2 h. Regarding the electrical conductivity of MWCNTs, coating of electron conductive elements (e.g., Au, Pd, or Pt) was not necessary, which the native morphology of the sample was clearly observed. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and elemental mapping were managed by an apparatus from EDAX Inc., USA. Smart SEM and EDS Genesis programs were used for morphological studies and elemental analyses, respectively.

Thermogravimetry (TG) during dehydrogenation of compacted samples were carried out by using a Netzsch STA 449F3 Jupiter. The powder sample of ~10–15 mg was heated from room temperature to 500 °C (5 °C/min) under a N₂ flow of 50 mL/min. The relative compositions of hydrogen (H₂) and diborane (B₂H₆) gases in the exhaust gas during dehydrogenation were continuously determined by mass spectrometry (MS) using a Netzsch QMS 403C mass spectrometer.

Dehydrogenation kinetics and reversibility of compacted samples were studied by using a laboratory scale setup of a carefully calibrated Sievert type apparatus [36,37]. The powder sample of ~50–100 mg was packed in a high pressure stainless steel sample holder (316SS, Swagelok) under N₂ atmosphere in the glove box and transferred to the Sievert-type apparatus. Two K-type thermocouples (–250 to 1300 °C, SL heater) were attached to the sample holder and to the furnace for measuring the temperature changes during de/rehydrogenation. Pressure transducers (C206, Cole Parmer) in the pressure range of 0–500 and 0–3000 psig were used to measure the pressure changes due to hydrogen desorption and absorption, respectively. Thermocouples and pressure transducers were connected to an AI210I module convertor data logger (from Wisco), measuring and transferring (every 1 s) the pressure and temperature changes to the computer. Dehydrogenation was done under 3–4 bar H₂ (purity = 99.999%) by heating the sample from room temperature to 400 °C via a furnace controlled by a PID temperature controller. For rehydrogenation, the dehydrogenated sample was pressurized under 80 bar H₂ (purity = 99.999%) at 400 °C for 12 h. Once the pressure reading was constant, gravimetric hydrogen storage capacity (wt. % H₂) was calculated from pressure change (Δp) and Equations (1) and (2). For volumetric hydrogen storage capacity (gH₂/L), it was calculated from full gravimetric hydrogen storage capacity as well as weight and volume of the compacted sample.

$$(\Delta p)V = nRT \quad (1)$$

$$\text{H}_2 \text{ desorbed (wt. \%)} = [(n \times 2.0158)/\text{sample weight}] \times 100 \quad (2)$$

where p , V , and T are hydrogen pressure (atm), volume of the system (L), and temperature (K), respectively, n is the number of hydrogen moles (mol), and R is gas constant (0.0821 L atm K^{–1} mol^{–1}).

Apparent density of the compacted samples was calculated from volume and weight of the pellets. The pellet dimensions (diameter and height) were measured by using a micrometer caliper with an error of ± 0.01 mm, while the weight was obtained from a four-digit analytical balance. All measurements were carried out five times to achieve the average values of pellet dimensions and weight used for the calculation of apparent density. To study the mechanical stability of compacted samples during cycling, physical appearance of as-prepared and absorbed pellets was taken into account.

Results and discussion

To confirm the transformation of Ti-isopropoxide to TiO₂ via hydrothermal method, pristine TiO₂ and MWCNTs-TiO₂ were characterized by PXD technique. From Fig. 1, diffraction peaks of pristine TiO₂ are sharp and in agreement with anatase TiO₂ [38], while those of MWCNTs-TiO₂, also in agreement with anatase TiO₂, are significantly broader. The latter suggests successful transformation of Ti-isopropoxide to TiO₂ on MWCNTs surface. Broad diffraction peaks (increase of full width at half-maximum (FWHM)) of TiO₂ found in MWCNTs-TiO₂ hint at the increment of amorphous degree and the reduction of TiO₂ particle size based on the Scherrer equation of $d = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, where d is the average crystallite size, λ is the wavelength of the incident X-ray, β is FWHM, and θ is Bragg angle [38–40]. Regarding particle size reduction of TiO₂, the enhancement of surface area is achieved.

Furthermore, morphology of MWCNTs and MWCNTs-TiO₂ as well as the distribution of TiO₂ on the surface of MWCNTs were characterized by SEM-EDS-elemental mapping technique. From Fig. 2(A) and (B), both MWCNTs and MWCNTs-TiO₂ show the mixture of tubular structure and agglomeration of nanotubes, implying maintained morphology of MWCNTs after TiO₂ decoration. For elemental mapping and analysis, MWCNTs-TiO₂ as morphology shown in Fig. 2(B) is further studied. Fig. 2(C) and (D) exhibit good dispersion of titanium (Ti) and oxygen (O) from TiO₂ all over MWCNTs surface. The elemental analysis of MWCNTs-TiO₂ represents mainly carbon (C) from MWCNTs together with Ti and O from TiO₂ (Fig. 2(E)). Due to good dispersion and high surface area of TiO₂ on MWCNTs, de/rehydrogenation performance of compacted hydride doped with MWCNTs-TiO₂ can be improved. Besides, curvatures and good thermal conductivity of MWCNTs, benefiting hydrogen diffusion and heat transfer during de/rehydrogenation [8–10], promote hydrogen exchange reaction.

Afterward, the compositions of as-prepared samples of compacted 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, and 2Li-Mg-15% were investigated by PXD technique. All compacted samples reveal diffraction patterns of o-LiBH₄, MgH₂, and TiO₂, suggesting no reaction between either hydrides or hydrides and MWCNTs-TiO₂ during sample preparation (Fig. 3).

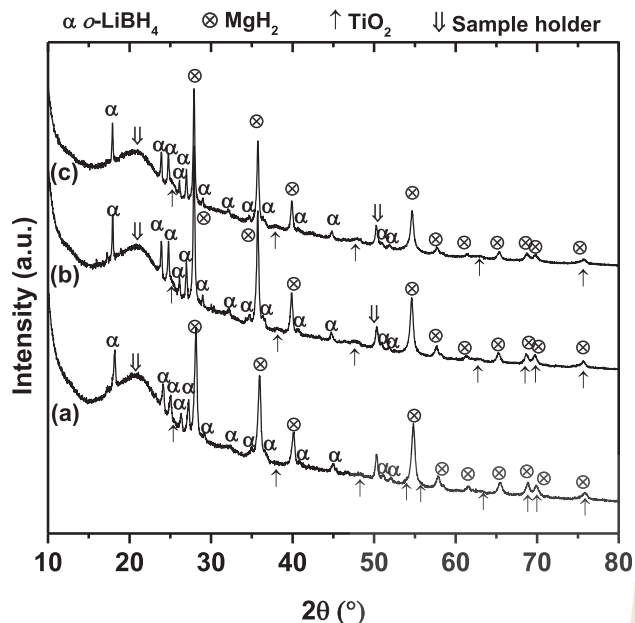
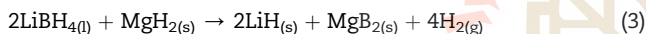


Fig. 3 – PXD spectra of as-prepared samples of compacted 2Li-Mg-5% (a), 2Li-Mg-10% (b), and 2Li-Mg-15% (c).

Furthermore, hydrogen content released, dehydrogenation temperature, and kinetics were studied by TG and MS techniques. According to the dehydrogenation of 2LiBH₄-MgH₂ composite (Equation (3)), theoretical hydrogen storage capacity of 11.4 wt. % is obtained.



Therefore, theoretical storage capacity of compacted 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, 2Li-Mg-15%, and 2Li-Mg-M-15% are 10.8, 10.3, 9.7, and 9.7 wt. % H₂, respectively. From Fig. 4(A), compacted 2Li-Mg liberates 7.7 wt. % H₂ (67.5% of theoretical capacity) in two steps at onset dehydrogenation temperatures of 370 and 425 °C for MgH₂ and LiBH₄, respectively (H₂-MS result in Fig. 4(B)). In the case of compacted 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, and 2Li-Mg-15%, hydrogen content released of 8.3, 7.0, and 7.3 wt. % H₂, respectively (77, 68, and 75% of the theoretical capacity, respectively) are obtained together with reduction of onset dehydrogenation temperatures for MgH₂ and LiBH₄ to 345–355 and 400 °C, respectively ($\Delta T =$ up to 25 °C) (Fig. 4(A) and (B)). For compacted 2Li-Mg-M-15%, totally 6.6 wt. % H₂ (68% of theoretical capacity) desorb with onset dehydrogenation temperatures of MgH₂ and LiBH₄ at 355 and 400 °C, respectively. Thus, by doping with MWCNTs-TiO₂ dehydrogenation kinetics is significantly improved. For example, up to 75–77% of theoretical hydrogen capacity is obtained after doping with MWCNTs-TiO₂, while those of compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-M-15% are comparable of ~68% (Fig. 4(A)). Moreover, it should be noted that hydrogen signal in the temperature range of 400–425 °C (red frame in Fig. 4(B)), corresponding to the onset decomposition range of thermodynamically stable phase (LiBH₄), gradually enhances with MWCNTs-TiO₂ contents, especially compacted 2Li-Mg-10% and 2Li-Mg-15%,

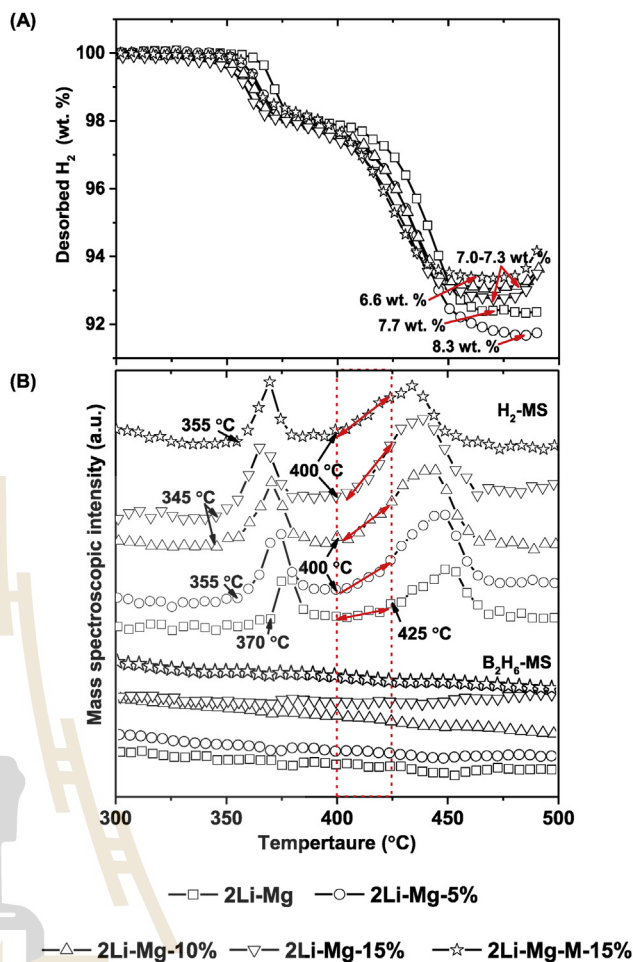


Fig. 4 – Simultaneous TG-MS results of all compacted samples. Onset decomposition of thermodynamically stable LiBH₄ in the temperature range of 400–425 °C is shown in red frame (B).

while those of compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-M-15% are less significant. Although 2LiBH₄-MgH₂ composite doped with either MWCNTs-M-TiO₂ or MWCNTs-TiO₂ results in comparable (onset) dehydrogenation temperature, good dispersion and high surface area of TiO₂ found in MWCNTs-TiO₂ favor faster dehydrogenation kinetics, especially for thermodynamically stable LiBH₄. Besides, signal of diborane gas (B₂H₆) is not detected during dehydrogenation of all compacted samples (Fig. 4(B)).

Furthermore, dehydrogenation kinetics as well as gravimetric and volumetric hydrogen storage capacities of all compacted samples were investigated by titration measurements. During the 1st dehydrogenation at 400 °C under 3–4 bar H₂, compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-M-15% liberate 4.0 and 4.1 wt. % H₂, respectively, while compacted 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, and 2Li-Mg-15% desorb up to 5.0, 6.1, and 6.8 wt. % H₂, respectively (Fig. 5(A)). All compacted samples show comparable kinetics in the first dehydrogenation step of MgH₂. For the second decomposition step of LiBH₄, compacted 2Li-Mg-5% (or 2Li-Mg-10%) and 2Li-Mg-15% start to release hydrogen at 8 and 4 h, respectively, and increase steeply, whereas compacted 2Li-Mg requires up to 12 h and

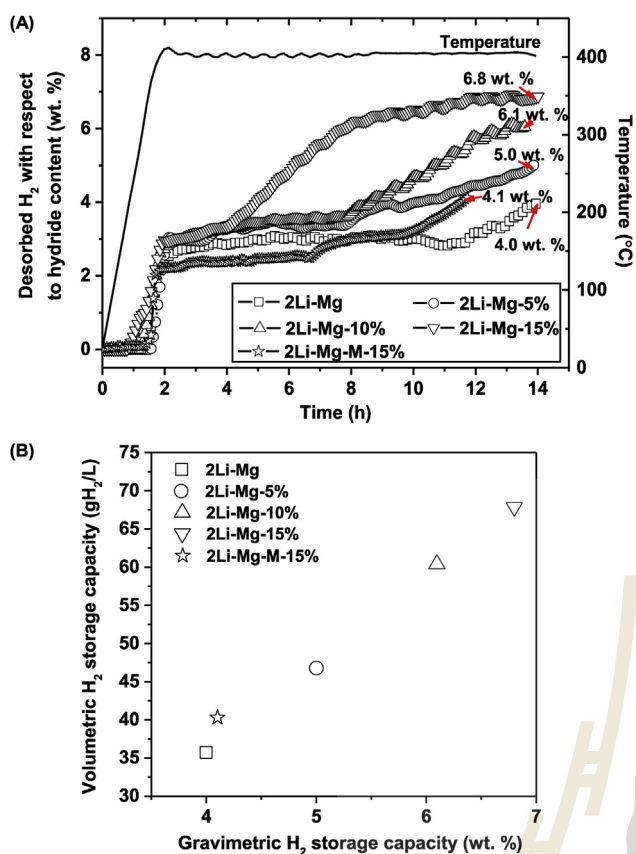


Fig. 5 – Dehydrogenation kinetics (A) and calculated hydrogen storage capacities (B) of all compacted samples.

very sluggish. In the case of compacted 2Li-Mg-M-15%, it seems that partial dehydrogenation of MgH₂ delays as shown as slight increase of hydrogen signal at ~7 h, while the decomposition of LiBH₄ begins at ~10 h (Fig. 5(A)). The superior kinetics especially of LiBH₄ observed from compacted samples doped with MWCNTs-TiO₂ as compared with compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-M-15% is in agreement with MS results (Fig. 4(B)). The deficient hydrogen content released with respect to theoretical capacity of all compacted samples during the 1st dehydrogenation can be due to less effective diffusion of hydrogen through the compacted samples as previous reports of compacted hydrides doped with ENG [4]. However, by doping with MWCNTs-TiO₂ improvement of hydrogen diffusion can be obtained, resulting in higher content of hydrogen desorbed. Moreover, volumetric hydrogen storage capacity (gH₂/L) calculated from full gravimetric capacity (Fig. 5(A)) and physical properties (weight and volume) of compacted sample is reported. The volumetric capacity of 35.6 and 40 gH₂/L are achieved from compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-M-15%, respectively, while those of 2Li-Mg-5%, 2Li-Mg-10%, and 2Li-Mg-15% are 47–68 gH₂/L (Fig. 5(B)). Interestingly, due to kinetic improvement and good compaction (results and discussion in Fig. 6(B)) of compacted 2LiBH₄-MgH₂ doped with MWCNTs-TiO₂, significant enhancement of volumetric hydrogen storage capacity up to 91% is obtained (from 35.6 to 68 gH₂/L after doping with 15 wt. % MWCNTs-TiO₂).

To study the effects of the additives (MWCNTs-TiO₂ and MWCNTs-M-TiO₂) on mechanical stability during cycling and compaction performance, physical appearance and apparent density of as-prepared and the 1st absorbed pellets were studied. From Fig. 6(A), all as-prepared pellets (diameter and thickness of 8 and 1.00–1.22 mm, respectively) are in good shape after compaction. After the 1st absorption, compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-5% cannot maintain their shapes shown as broken and swollen pellets, while compacted 2Li-Mg-10% and 2Li-Mg-15% are still in the disk form as comparable to as-prepared pellets (Fig. 6(A)). In the case of 2Li-Mg-M-15%, its disk shape remains with some cracks on top of the pellet after the 1st absorption. The swelling and crack formation of the pellets can be due to high stress and expansion during cycling under high pressure and temperature condition [7]. It can be seen that by doping with at least 10 wt. % MWCNTs-TiO₂ mechanical stability during cycling of the compacted sample can be obtained. In the case of compaction performance represented by apparent density of the pellets, compacted 2Li-Mg shows 0.89 g/cm³ (Fig. 6(B)). For compacted samples doped with additives, their apparent densities enhance with increased additive contents (up to ~1.0 g/cm³ for 2Li-Mg-15%). The latter suggests good compaction performance due to the fact that MWCNTs-TiO₂ and MWCNTs-M-TiO₂ act as lubricant similar to ENG [5]. Due to the deterioration of compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-5% as well as some cracks found in 2Li-Mg-M-15%, their apparent densities after the 1st absorption were neglected. From Fig. 6(B), significant reduction of apparent density as compared with as-prepared samples is detected after the 1st absorption, for example, from 0.99 to 0.65 g/cm³ and from 1.00 to 0.70 g/cm³ for compacted 2Li-Mg-10% and 2Li-Mg-15%, respectively. The latter suggests 34 and 30% enhancement of porosity for compacted 2Li-Mg-10% and 2Li-Mg-15%, respectively. Although enhancement of porosity favors hydrogen diffusion during cycling, thermal conductivity is reduced concurrently. In our work, good thermal conductivity of MWCNTs can probably help to maintain heat transfer during cycling of compacted hydride despite increase of porosity.

Regarding the best performance based on dehydrogenation temperature and kinetics as well as the mechanical stability during cycling of compacted 2Li-Mg-15%, four hydrogen release and uptake cycles were carried out on this sample. Fig. 7 shows comparable hydrogen contents release during the 1st and 2nd cycles of 6.4–6.8 wt. % within 7 h. For the 3rd and 4th cycles, slight decrease to about 5.8 wt. % H₂ is obtained with comparable kinetics. It should be noted that compacted 2Li-Mg-15% liberates considerable amount of hydrogen with fast kinetics in the 1st cycle and maintains its kinetics in the further cycles (the 2nd–4th cycles). This can be due to not only the effective catalytic activity of TiO₂ with high surface area on MWCNTs surface, but also good thermal conductivity of MWCNTs. However, the pellet of compacted 2Li-Mg-15% in this study is quite thin (~1.00 mm) due to small amount of material. Thus, to approach the practical application of hydrogen storage tank, greater content of material is used to prepare the thicker pellets and the investigations based on kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling are in progress.

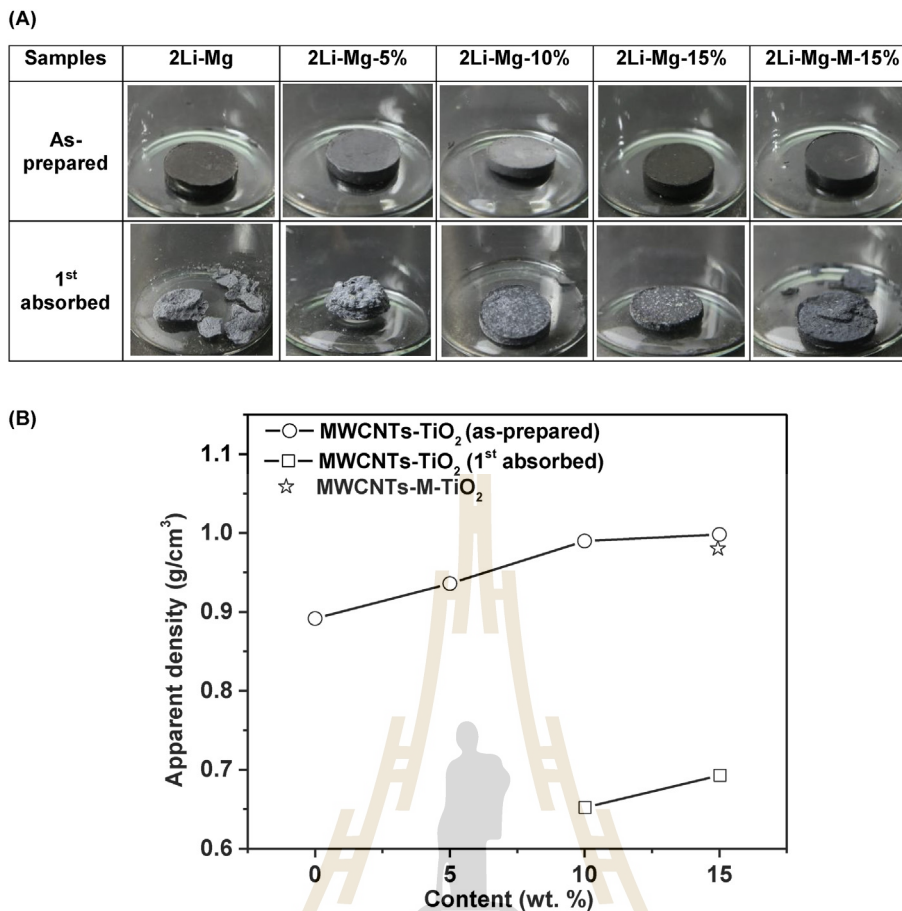


Fig. 6 – Pictures (A) and apparent densities (B) of compacted samples in the as-prepared and the 1st absorbed states.

To study the reaction mechanisms and explain the deficient hydrogen content released during cycling of compacted 2Li-Mg-15%, rehydrogenated (the 4th cycle) and dehydrogenated (the 5th cycle) samples were characterized by PXD and FTIR techniques. From Fig. 8(A), the 4th absorbed sample reveals diffraction patterns of LiBH₄ and MgH₂, suggesting successful reversibility of 2LiBH₄-MgH₂ composite. For further

dehydrogenation (the 5th cycle), diffraction peaks of MgB₂ and LiH are observed, hinting at complete dehydrogenation of this hydride composite. The formation of MgO can be due to the oxidation with air and/or the reaction with TiO₂ (from MWCNTs-TiO₂) of Mg-containing phases, which corresponds to the disappearance of TiO₂ diffraction peaks (Fig. 8(A)). For further investigation on boron (B)-containing phases, FTIR technique was used. From Fig. 8(B) (a-b), as-prepared samples of compacted 2Li-Mg and 2Li-Mg-15% show vibrational peaks of B–H stretching and bending of LiBH₄ at 2388–2226 and 1126 cm⁻¹, respectively [40,41], together with that of O–H at 1635 cm⁻¹ due to air and/or moisture contamination [37]. For compacted 2Li-Mg-15% after the 4th absorption, vibrational peaks of B–H and O–H bonds, corresponding to LiBH₄ and air (and/or moisture) contamination, respectively, are found as in cases of as-prepared sample, hinting at successful rehydrogenation (Fig. 8(B) (c)). In addition, the characteristic vibrations of B–H and B–O bonds from Li₂B₁₂H₁₂ and boron oxide, respectively, are detected at 2486 and 1429–1387 cm⁻¹ [42], respectively. The appearance of boron oxide confirms irreversibility of amorphous boron (a-B), which is one of the dehydrogenation products of LiBH₄. The formations of Li₂B₁₂H₁₂ and boron oxide during cycling of compacted 2Li-Mg-15% result in loss of boron for reversibility. Thus, the deficient hydrogen content released from compacted 2Li-Mg-

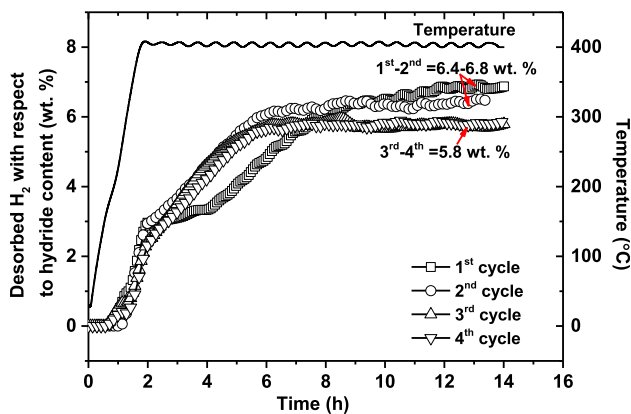


Fig. 7 – Dehydrogenation kinetics of compacted 2Li-Mg-15%.

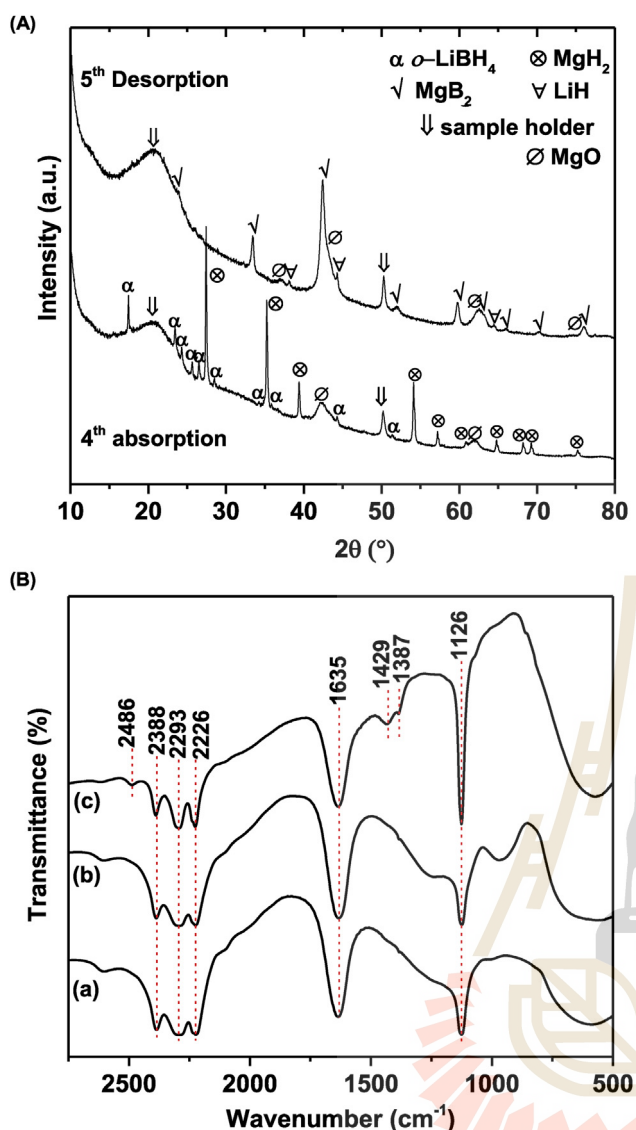


Fig. 8 – PXD spectra of the 4th absorbed and the 5th desorbed samples of compacted 2Li-Mg-15% (A) and FTIR spectra (B) of compacted 2Li-Mg (a), compacted 2Li-Mg-15% (b), and the 4th absorbed sample of compacted 2Li-Mg-15% (c).

15% is due to not only the slow hydrogen diffusion from compaction, but also the formation of irreversible phases ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and boron oxide) during cycling.

Conclusion

Via compaction, volumetric hydrogen storage capacity and thermal conductivity of hydride materials could be improved due to the reduction of void volume. However, the more the compaction pressure, the lower the hydrogen permeability. This led to slow dehydrogenation kinetics. In addition, instability of the compacted hydride upon cycling under high operating pressure and temperature was another concern. Improvement of dehydrogenation kinetics and mechanical

stability during cycling of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ by doping with 5–15 wt. % multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) decorated with TiO_2 (MWCNTs- TiO_2) was proposed. According to catalytic effect of TiO_2 on kinetics of hydride materials and good thermal conductivity of MWCNTs, benefiting heat transfer during de/rehydrogenation, kinetic improvement of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ could be obtained. Onset dehydrogenation temperature of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ decreased ($\Delta T = 25^\circ\text{C}$) after doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 . For hydrogen content released, 75–77% of theoretical hydrogen capacity were obtained from compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 , while that of undoped hydride was only 68%. Dehydrogenation kinetics, especially of thermodynamically stable LiBH_4 was significantly improved and maintained during cycling by doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 . Due to kinetic improvement and good compaction, volumetric hydrogen storage of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ enhanced from 35.6 to 68 gH_2/L (up to 91%) after doping with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 . Besides, mechanical stability under high stress and expansion during cycling of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ was achieved by doping with at least 10 wt. % MWCNTs- TiO_2 . Although, enhancement of porosity was observed after rehydrogenation of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with 15 wt. % MWCNTs- TiO_2 , leading to reduction of thermal conductivity, dehydrogenation kinetics of this sample was preserved during cycling due to probably good thermal conductivity of MWCNTs.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge The Thailand Research Fund (RSA5880002), The Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST) (012/2557), National Research Council of Thailand and Suranaree University of Technology (SUT1-102-60-12-08), and Office of the Higher Education Commission under National Research University Project of Thailand for financial support. We also would like to thank Professor Dr. Jatuporn Wittayakun for his comments, suggestions, and discussion on this research work.

REFERENCES

- [1] Jepsen J, Milanese C, Girella A, Lozano GA, Pistidda C, Bellosta von Colbe J, et al. Compaction pressure influence on material properties and sorption behavior of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:8357–66.
- [2] Lozano GA, Bellosta von Colbe J, Bormann R, Klassen T, Dornheim M. Enhanced volumetric hydrogen density in sodium alanate by compaction. *J Power Sources* 2011;196:9254–9.
- [3] Kim KJ, Montoya B, Razani A, Lee KH. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:609–13.
- [4] Chaise A, de Rango P, Ph Marty, Fruchart D, Miraglia S, Olivès R, et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8589–96.

- [5] Pohlmann C, Röntzsch L, Kalinichenka S, Hutsch T, Kieback B. Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:12829–36.
- [6] Yan MY, Sun F, Liu XP, Ye JH. Effects of compaction pressure and graphite content on hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:19656–61.
- [7] Bösenberg U. $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composites for hydrogen storage. Hamburg/Germany: Technische Universität Hamburg-Harburg; 2009. Institute of Materials Physics and Technology, vol. PhD.
- [8] Ruffieux P, Gröning O, Biemann M, Gröning P. Hydrogen chemisorption on sp^2 -bonded carbon: influence of the local curvature and local electronic effects. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2004;78:975–80.
- [9] Wu C, Cheng HM. Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides. *J Mater Chem* 2010;20:5390–400.
- [10] Thiangviriyana S, Utke R. Improvement of dehydrogenation kinetics of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ composite by doping with activated carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2797–806.
- [11] Lillo-Ródenas MA, Guo ZX, Aguey-Zinsou KF, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition. *Carbon* 2008;46:126–37.
- [12] Ranjbar A, Ismail M, Guo ZP, Yu XB, Liu HK. Effects of CNTs on the hydrogen storage properties of MgH_2 and $\text{MgH}_2\text{-BCC}$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7821–6.
- [13] Rather SU, Taimoor AA, Muhammad A, Alhamed YA, Zaman SF, Ali AM. Kinetics of hydrogen adsorption on MgH_2/CNT composite. *Mater Res Bull* 2016;77:23–8.
- [14] Bhatnagar A, Pandey SK, Dixit V, Shukla V, Shahi RR, Shaz MA, et al. Catalytic effect of carbon nanostructure on the hydrogen storage properties of $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:14240–6.
- [15] Hsu WC, Yang CH, Tsai WT. Catalytic effect of MWCNT on the dehydrogenation behavior of LiAlH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:927–33.
- [16] Wu T, Xue X, Zhang T, Hu R, Kou H, Li J. Effects of MWCNT on hydrogen storage properties of a Zr-based Laves phase alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:4168–76.
- [17] Ismail M, Zhao Y, Yu XB, Nevirkovets IP, Dou SX. Significantly improved dehydrogenation of LiAlH_4 catalysed with TiO_2 nanopowder. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:8327–34.
- [18] Mao JF, Yu XB, Guo ZP, Liu HK, Wu Z, Ni J. Enhanced hydrogen storage performances of $\text{NaBH}_4\text{-MgH}_2$ system. *J Alloys Compd* 2009;479:619–23.
- [19] Meggouh M, Grant DM, Walker DS. Optimizing the destabilization of LiBH_4 for hydrogen storage and the effect of different Al sources. *J Phys Chem C* 2011;115:22054–61.
- [20] Choi YJ, Lu J, Sohn HY, Fang ZZ. Reaction mechanisms in the $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiBH}_4$ and Al/LiBH_4 systems for reversible hydrogen storage. Part 1: H capacity and role of Al. *J Phys Chem C* 2011;115:6040–7.
- [21] Li Y, Xiao X, Chen L, Han L, Shao J, Fan X, et al. Effects of fluoride additives on the hydrogen storage performance of $2\text{LiBH}_4\text{-Li}_3\text{AlH}_6$ destabilized system. *J Phys Chem C* 2012;116:22226–30.
- [22] Mao JF, Guo ZP, Liu HK, Yu XB. Reversible hydrogen storage in titanium-catalyzed $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ system. *J Alloys Compd* 2009;487:434–8.
- [23] Blanchard D, Shi Q, Boothroyd CB, Vegge T. Reversibility of Al/Ti modified LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2009;113:14059–66.
- [24] Zhang L, Cai J, Zhao L, Gao W, Liu J, Wang Y. Improved hydrogen storage properties of LiAlH_4 by mechanical milling with TiF_3 . *J Alloys Compd* 2015;647:756–62.
- [25] Paduani C, Jena P. Role of Ti-based catalysts in the dehydrogenation mechanism of magnesium borohydride: a cluster approach. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:2357–62.
- [26] Yu XB, Grant DM, Walker GS. Low-temperature dehydrogenation of LiBH_4 through destabilization with TiO_2 . *J Phys Chem C* 2008;112:11059–62.
- [27] Mao J, Guo Z, Yu X, Ismael M, Liu H. Enhanced hydrogen storage performance of $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiF}_3$ composite. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5369–74.
- [28] Daryani M, Simchi A, Sadati M, Hosseini HM, Targholizadeh H, Khakbiz M. Effects of Ti-based catalysts on hydrogen desorption kinetics of nanostructured magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:21007–14.
- [29] Thaweelap N, Utke R. Dehydrogenation kinetics and reversibility of $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ doped with Ti-based additives and MWCNT. *J Phys Chem Solids* 2016;98:149–55.
- [30] Tan CY, Tsai WT. Effects of TiCl_3 -decorated MWCNTs addition on the dehydrogenation behavior and stability of LiAlH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:20038–44.
- [31] Yuan J, Zhu Y, Li Y, Zhang L, Li L. Effect of multi-wall carbon nanotubes supported palladium addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:10184–94.
- [32] Su W, Zhu Y, Zhang J, Liu Y, Yang Y, Mao Q, et al. Effect of multi-wall carbon nanotubes supported nano-nickel and TiF_3 addition on hydrogen storage properties of magnesium hydride. *J Alloys Compd* 2016;669:8–18.
- [33] Rather SU, Hwang SW. Comparative hydrogen uptake study on titanium-MWCNTs composite prepared by two different methods. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18114–20.
- [34] Muduli S, Lee W, Dhas V, Mujawar S, Dubey M, Vijayamohan K, et al. Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on hydrothermally synthesized $\text{TiO}_2\text{-MWCNT}$ nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009;1:2030–5.
- [35] Singjai P, Changarn S, Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method. *Mater Sci Eng A* 2007;443:42–6.
- [36] Plerdsranoy P, Wiset N, Milanese C, Laipple D, Marini A, Klassen T, et al. Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2014;40:392–402.
- [37] Gosalawit-Utke R, Meethom S, Pistidda C, Milanese C, Laipple D, Saisopa T, et al. Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:5019–29.
- [38] Liu J, Luo J, Yang W, Wang Y, Zhu L, Xu Y, et al. Synthesis of single-crystalline anatase TiO_2 nanorods with high-performance dye-sensitized solar cell. *J Mater Sci Technol* 2015;31:106–9.
- [39] Nielsen TK, Bösenberg U, Gosalawit R, Dornheim M, Cerenius Y, Basenbacher F, et al. A reversible nanoconfined chemical reaction. *ACS Nano* 2010;4:3903–8.
- [40] Thiangviriyana S, Utke R. LiBH_4 nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:4167–74.
- [41] Plerdsranoy P, Utke R. Confined $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:7083–92.
- [42] Mohlala PJ, Strydom CA. FTIR and XPS study of the adsorption of probe molecule used to model alkyd resin adhesion to low carbon aluminium killed steel. *Int J Adhes Adhes* 2009;29:240–7.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย) ระบุ อูทเคอ
(ภาษาอังกฤษ) Rapee Utke

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

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2545 ว.ท.บ. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 (3.91) มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ.ศ. 2550 Ph.D. (Polymer Science) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Proton exchange membranes, fuel cells, solid-state metal hydrides, hydrogen storage systems

ผลงานวิจัย

1. P. Plerdsranoy, N. Thaweelap, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, **R. Utke***, Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, in press.

2. N. Thaweelap, P. Plerdsranoy, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, P. Hirunsit, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, **R. Utke***, Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations, *FUEL*, 2020, 119608, in press.
3. P. Dansirima, L. Ngamwongwan, S. Suthirakun, O. Utke, **R. Utke***, Mg-Ni-La based small hydrogen storage tank: kinetics, reversibility and reaction mechanisms, *RSC Advances*, 2020, 10, 33171.
4. C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke***, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
5. S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. CHanlek, O. Utke, **R. Utke***, Enhanced hydrogen sorption of $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ by quenching dehydrogenation, ball milling, and doping with MWCNTs, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 136, 109202.
6. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke***, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
7. S. Thiangviriyaya, C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, G. Capurso, C. Pistidda, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, **R. Utke***, Hydrogen sorption kinetics, hydrogen permeability, and thermal properties of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
8. P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, O. Utke, **R. Utke***, Small hydrogen storage tank filled with $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
9. P. Plerdsranoy, S. Thiangviriyaya, P. Dansirima, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, **R. Utke***, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.

10. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
11. N. Thaweelap, P. Thongtan, C. Sitthiwet, S. Thiangviriya, P. Eiamlamai, **R. Utke***, Hydrogen sorption, kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of MgH_2 - xLiBH_4 doped with activated carbon nanofibers for reversible hydrogen storage based laboratory powder and tank scales. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 24915.
12. C. Sitthiwet, S. Thiangviriya, N. Thaweelap, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, **R. Utke***, Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH_4 nanoconfined into activated carbon nanofibers impregnated with TiO_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110, 344.
13. P. Plerdsranoy, K. Dechmongkhon, N. Chanlek, **R. Utke***, Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 6189.
14. P. Plerdsranoy, S. Chanthee, **R. Utke***, Compaction of LiBH_4 - MgH_2 doped with MWCNTs- TiO_2 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 978.
15. P. Plerdsranoy, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, **R. Utke***, Compaction of LiBH_4 - LiAlH_4 nanoconfined in activated carbon nanofibers: Dehydrogenation kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1036.
16. N. Thaweelap, **R. Utke***, Dehydrogenation kinetics and reversibility of LiAlH_4 - LiBH_4 doped with Ti-based additives and MWCNT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 98, 149.
17. S. Thiangviriya, **R. Utke***, Improvement of dehydrogenation kinetics of 2LiBH_4 - MgH_2 by doping with activated carbon nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 2797.

18. **R. Utke***, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, T.R. Jensen, C. Milanese, T. Klassen, M. Dornheim, 2LiBH₄-MgH₂ nanoconfined into carbon aerogel scaffold impregnated with ZrCl₄ for reversible hydrogen storage, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 169, 136.
19. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Ternary LiBH₄-MgH₂-NaAlH₄ hydride confined into nanoporous carbon host for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.
20. F. Karimi*, P. K. Pranzas, C. Pistidda, J. A. Puszkiel, C. Milanese, U. Vainio, M. Paskevicius, T. Emmeler, A. Santoru, **R. Utke**, M. Tolkiehn, C. B. Minella, A.L. Chaudhary, S. Boerries, C. E. Buckley, S. Enzo, A. Schreyer, T. Klassen, M. Dornheim, Structural and kinetic investigation of the hydride composite Ca(BH₄)₂+MgH₂ system doped with NbF₅ for solid-state hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 27328.
21. P. Plerdsranoy, S. Meethom, **R. Utke***, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined MgH₂-NaAlH₄, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.
22. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Confined LiBH₄-LiAlH₄ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7083.
23. S. Thiangviriyaya, **R. Utke***, LiBH₄ nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 4167.
24. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, **R. Utke***, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined 2LiBH₄-NaAlH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.
25. P. Plerdsranoy, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, **R. Gosalawit-Utke***, Improvement of thermal stability and reduction of LiBH₄/polymer host interaction of nanoconfined LiBH₄ for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 392.
26. **R. Gosalawit-Utke***, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, D. Laipple, C. Pistidda, N. Bergemann, C. Horstmann, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim, Effective

- nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ via simply MgH_2 premilling for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 15614.
27. J. Puzkiel*, F. C. Gennari, P. A. Larochette, H. E. Troiani, F. Karimi, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, M. Tolkiehn, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim, Hydrogen storage in Mg-LiBH_4 composites catalyzed by FeF_3 . *Journal of Power Sources* 2014, 267, 799.
28. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. Laipple, J. Puzkiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-}0.13\text{TiCl}_4$ confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 599, 78.
29. **R. Gosalawit-Utke***, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisophs, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 5019.
30. J. Puzkiel*, F. Gennari, P. A. Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim. 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* 2013, 38, 14618.
31. I. Saldan*, M. Schulze, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, O. Zavarotynska, L. H. Rude, J. Skibsted, D. Hasse, Y. Cerenius, T.R. Jensen, G. Spoto, M. Baricco, K. Taube, M. Dornheim. Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB_2 System. *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 17360.
32. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puzkiel, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiCl}_3$ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 3275.
33. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ for

- reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 1932.
34. I. Saldan*, **R. Gosalawit-Utke**, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klasen. Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB₂ System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7010.
 35. **R. Gosalawit-Utke***, T. K. Nielsen, K. Pranzas, I. Saldan, C. Pistidda, F. Karimi, D. Laipple, J. Skibsted, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim. 2LiBH₄-MgH₂ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 1526.
 36. **R. Gosalawit-Utke***, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann. Ca(BH₄)₂-MgF₂ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 3762.
 37. **R. Gosalawit-Utke***, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 10903.
 38. C. Bonatto Minella*, G. Barkhordarian, S. Garroni, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, C. Rongeat, O. Gutfleisch, T. R. Jensen, Y. Cerenius, M. D. Baro, R. Bormann, T. Klassen, M. Dornheim. Effect of Transition Metal Fluorides on Reversible Formation of Ca(BH₄)₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 2497.
 39. J. Yana, P. Nimmanpipug*, S. Chirachanchai, **R. Gosalawit**, S. Dokmaisrijan, S. Vannarat, T. Vilaithong, V. S. Lee. Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes. *Polymer* 2010, 51, 4631.
 40. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, **R. Gosalawit**, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolores Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner. Synthesis of amorphous Mg(BH₄)₂ from MgB₂ and H₂ at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508, 212.

41. **R. Gosalawit***, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann. LiF-MgB₂ System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 10291.
42. T. K. Nielsen*, U. Bösenburg, **R. Gosalawit**, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T. R. Jensen. A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 2010, 4, 2903.
43. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai*, A. Figoli. Physicochemical and Electrochemical Characterizations of Organically Montmorillonite (OMMT)/Sulfonated Poly (ether ether ketone) (SPEEK) Composite Membranes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering on Membrane Reactors* 2010, 5, 60.
44. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai*, A. Basile, A. Iulianelli. Thermo and electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes and Krytox-Si-Nafion composite membrane. *Desalination* 2009, 235, 293.
45. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Sulfonated montmorillonite (SMMT)/sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Membrane Science* 2008, 323, 337.
46. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Krytox-Montmorillonite-Nafion nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid State Ionics* 2007, 178, 1627.
47. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai*, H. Manuspiya, E. Traversa. Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. *Catalysis Today* 2006, 118, 259.

* Corresponding author

ประวัติผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย) ประภัสสร เพลิตสรระน้อย
(ภาษาอังกฤษ) Praphatsorn Plerdsranoy

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185

Email: praphatsorn@sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2554 ว.ท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

พ.ศ. 2557 ว.ท.ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations),

Design and building test stations for kinetics and thermodynamics of hydrides.

ผลงานวิจัย

1. **P. Plerdsranoy**, N. Thaweelap, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, in press.
2. N. Thaweelap, **P. Plerdsranoy**, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, P. Hirunsit, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Ni-doped

activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations, *FUEL*, 2020, 119608, in press.

3. C. Sitthiwet, **P. Plerdsranoy**, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
4. S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
5. S. Thiangviriyaya, C. Sitthiwet, **P. Plerdsranoy**, G. Capurso, C. Pistidda, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, R. Utke, Hydrogen sorption kinetics, hydrogen permeability, and thermal properties of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
6. P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, O. Utke, R. Utke, Small hydrogen storage tank filled with $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
7. **P. Plerdsranoy**, S. Thiangviriyaya, P. Dansirima, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.
8. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
9. **P. Plerdsranoy**, K. Dechmongkhon, N. Chanlek, R. Utke, Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 6189.

10. **P. Plerdsranoy**, S. Chanthee, R. Utke, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 978.
11. **P. Plerdsranoy**, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, R. Utke, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ nanoconfined in activated carbon nanofibers: Dehydrogenation kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1036.
12. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Ternary $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-NaAlH}_4$ hydride confined into nanoporous carbon host for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.
13. **P. Plerdsranoy**, S. Meethom, R. Utke, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.
14. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Confined $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7083.
15. S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, R. Utke, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.
16. **P. Plerdsranoy**, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, R. Gosalawit-Utke, 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*, 2015, 40, 392.