รหัสโครงการ SUT1-102-61-12-05

รายงานการวิจัย

$LiNH_2$-LiH-MWCNT ที่กดอัดเป็นเม็ดสำหรับเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนประเภทเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ และเพิ่มขนาดความจุแก๊สไฮโดรเจนจากระดับห้องปฏิบัติการไปเป็นระดับถังเก็บกักไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงอนุกรม

Compaction of $LiNH_2$-LiH-MWCNT for reversible hydrogen storage and upscaling hydrogen storage capacity from laboratory to storage tank for PEMFCs

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT1-102-61-12-05

รายงานการวิจัย

$LiNH_2$-LiH-MWCNT ที่กดอัดเป็นเม็ดสำหรับเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนประเภทเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ และเพิ่มขนาดความจุแก๊สไฮโดรเจนจากระดับห้องปฏิบัติการไปเป็นระดับถังเก็บกักไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงอนุกรม

Compaction of $LiNH_2$-LiH-MWCNT for reversible hydrogen storage and upscaling hydrogen storage capacity from laboratory to storage tank for PEMFCs

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. ระพี อูทเคอ

สาขาวิชาเคมี สานักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวจงสุธามณี สิทธิเวช

นางสาวประภัสสร เพลิดสระน้อย

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (รหัสโครงการ SUT1-102-61-12-05) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ทุนพัฒนานักวิจัย รหัสโครงการ RSA6280037) โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (ทุน TGIST) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (รหัสทุน Full-time 61/29/2564) สำหรับการสนับสนุนด้านทุนวิจัย งานวิจัยนี้ยังเป็นส่วนหนึ่งของโครงการศูนย์เครือข่ายการวิจัยและพัฒนาด้านนาโนเทคโนโลยี (Research Network of Nanotechnology: RNN) ของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ประเทศไทย)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อภาษาไทย

เนื่องจากในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH จะมีแก๊ส NH_3 เกิดขึ้น ซึ่งนอกจากจะทำให้ปริมาณไฮโดรเจนที่จะถูกปล่อยออกมาลดลงแล้ว แก๊สนี้ยังเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ติดอยู่บนเมมเบรนของเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย ดังนั้นแนวความคิดที่จะประกบผิวหน้าของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดด้วยชั้นของ LiH (10-30 wt. %) เพื่อทำปฏิกิริยากับ NH_3 ที่ปล่อยออกมา ให้เกิดเพียงแก๊ส H_2 จึงเกิดขึ้น ซึ่งจากผลการศึกษา พบว่า ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก ตัวอย่าง $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้นของ LiH ไม่มีสัญญาณของแก๊ส NH_3 ถูกปล่อยออกมา และให้ความจุไฮโดรเจนอยู่ที่ 3.5-4.0 wt. % แต่จากการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร (รอบที่ 2-6) พบว่า ตัวอย่าง $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้นของ LiH ที่ปริมาณต่ำกว่า (10 wt. %) มีการปล่อย NH_3 ออกมาด้วยในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจน ในขณะที่ตัวอย่างที่มีการประกบด้วยชั้นของ LiH ในปริมาณ 30 wt. ยังคงปล่อยออกมาเฉพาะแก๊ส H_2 โดยไม่มีแก๊ส NH_3 และความจุไฮโดรเจนของทั้งสองตัวอย่างลดลงมาอยู่ที่ 2.3-2.6 wt. % ซึ่งสาเหตุของการลดลงของปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมานี้ ก็เนื่องมาจากการก่อตัวขึ้นของเฟสที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ เช่น Li_2O, $LiTi_2O_4$, และ Li_5TiN_3 และสำหรับตัวอย่าง LNL-30 %LiH พบว่า นอกจากจะมีปริมาณของ LiH ที่เพียงพอในการทำปฏิกิริยากับ NH_3 แล้ว ตัวอย่างนี้ยังมีเฟสใหม่ที่เกิดขึ้น ได้แก่ $LiH_{1-x}F_x$ และ $Li_2NH_{1-y}F_y$ ที่ส่งผลดีต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH และเนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่ได้จากตัวอย่างวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH มีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย ดังนั้นถังกักเก็บที่บรรจุวัสดุไฮไดร์ชนิด MgH_2 ที่มีระบบหมุนเวียนความร้อนภายใน (โดยบรรจุวัสดุตัวอย่าง~46 กรัม ในถังกักเก็บที่มีปริมาตร 96 mL) จึงถูกนำมาใช้ในการทดสอบกับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่อกับถังกักเก็บไฮโดรเจนที่บรรจุวัสดุไฮไดร์ชนิด MgH_2 สามารถให้กำลังไฟฟ้ารวม 17 Wh ด้วยค่ากระแสที่คงที่ 0.6 A เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

During decomposition of $LiNH_2$-LiH composite, NH_3 emission not only leads to deficient hydrogen content release but also poisons fuel cell catalysts. The idea of sandwiching $LiNH_2$-LiH pellet with LiH layers (10-30 wt. %) for reacting with NH_3 to produce H_2 is of interest. The LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets show no sign of NH_3 release with hydrogen capacitates 3.5-4.0 wt. % H_2 during the first cycle. Upon cycling (the 2^{nd}-6^{th} cycles), decomposition of the LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellet with low amount of LiH layer (10 wt. %) reveals NH_3 release, while that with 30 wt. % LiH layers still liberates hydrogen without NH_3 with the reduced capacities of 2.3-2.6 wt. % H_2. Deficient hydrogen content release is described by the formations of irreversible phases of Li_2O, $LiTi_2O_4$, and Li_5TiN_3. Effective dehydrogenation of 30 wt. % LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellet is due to not only sufficient LiH content to react with NH_3 but also the formation of new active phases of $LiH_{1-x}F_x$ and $Li_2NH_{1-y}F_y$, likely benefiting de/rehydrogenation kinetics and reversibility of $LiNH_2$-LiH composite. Since reversible hydrogen storage capacity of LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets is rather low, MgH_2-based hydrogen storage tank (~46 g in 96 mL packing volume) with heat exchanger is selected to combine with fuel cells. Fuel cell stack connected with MgH_2-based tank reveals total electrical power of 17 Wh with constant current of 0.6 A for 2 h 30 min.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	6
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	6
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	9
3.1 การเตรียมตัวอย่าง	9
3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง	9
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่อเข้ากับถังกักเก็บไฮโดรเจนที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT	12
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	13
บทที่ 5 บทสรุป	25
บรรณานุกรม	26
ประวัติผู้วิจัย	30
ภาคผนวก	41
ภาคผนวก ก. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์แล้ว	
ภาคผนวก ข. ผลงานที่กำลังส่งเพื่อตีพิมพ์	

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

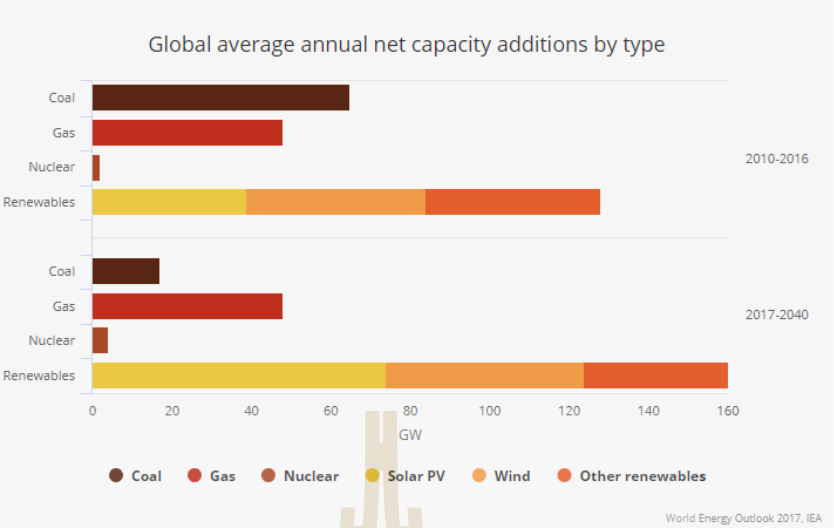
สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1.	การเติบโตของสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน ในช่วงปี 2553-2583	2
2.	ค่าพลังงานจำเพาะ (MJ/kg) และ ความหนาแน่นพลังงาน (MJ/L) ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ที่มีค่าความร้อนต่ำ (LHV).	3
3.	วิธีการกักเก็บไฮโดรเจน	4
4.	ภาพจำลองของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH (A) ตำแหน่งของเซนเซอร์วัดอุณหภูมิ (TC) และตัวอย่างภายในถังกักเก็บ (B) และองค์ประกอบของถังกักเก็บที่ใช้บรรจุตัวอย่างสำหรับการทดสอบด้วยเครื่องวัดปริมาณไฮโดรเจน (C)	10
5.	ผลการทดสอบตัวอย่าง LNL LNL-10% LiH LNL-20% LiH และ LNL-30% LiH แบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิค DSC-TG-MS	13
6.	กราฟแสดงอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่1 (A) และการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน (B) ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH แบบอัดเม็ด	15
7.	กราฟแสดงอัตราการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจน และการผันกลับได้ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH แบบอัดเม็ด	16
8.	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC-TG-MS ของตัวอย่าง LNL-10% LiH (A) และ LNL-30% LiH.(B) หลังจากการทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนรอบที่ 6	17
9.	สเปกตรา PXD ของตัวอย่าง LNL-10%LiH ที่เตรียมได้ (a), หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (b) และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 (c)	18
10.	สเปกตรา PXD (A) และ N 1s XPS (B) ของตัวอย่าง LNL-30%LiH แบบอัดเม็ดที่เตรียมได้ (a) หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (b) และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 (c) ร่วมด้วย $LiNH_2$ ชนิดผงที่ถูกบดละเอียด	20
11.	ภาพถ่ายจากกล้อง Microscope ของตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่เตรียมได้ และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 ของตัวอย่าง LNL-10% LiH (A) และ LNL-30% LiH (B)	22
12.	กราฟโพลาไรเซชัน (A) และประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้า (B) ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ใช้แหล่งจ่ายไฮโดรเจนเป็นถังกักเก็บที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT	24

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

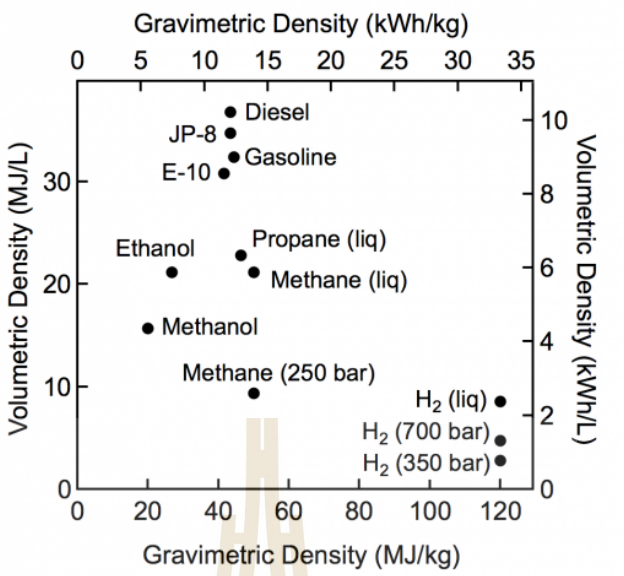
จากแผนการพลังงานประจำปี 2560 ที่จัดทำโดยองค์การพลังงานระหว่างประเทศ (International Energy Agency, IEA) มีการรายงานว่า แม้ความต้องการพลังงานของโลกมีอัตราการเติบโตช้ากว่าที่ผ่านมาก็จริง แต่ก็ยังคงมีแนวโน้มที่จะขยายตัวได้ถึงร้อยละ 30 ในช่วงระหว่างปี 2559-2583 (อัตราการเติบโตประมาณร้อยละ1.3 ต่อปี) [1] เอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เอเชียตะวันออกกลาง และแอฟริกา ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของภูมิภาคที่มีความต้องการพลังงานสูง (420-485 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ) สำหรับประเทศไทยกระทรวงพลังงานได้มีการคาดการณ์ว่า ในช่วงปี 2557-2579 ความต้องการพลังงานไฟฟ้ารวมสุทธิของประเทศจะมีอัตราการเติบโตเฉลี่ยร้อยละ 2.67 ต่อปี [2] และจากการเก็บสถิติพลังงานโลกในเดือนกรกฎาคมปี 2560 ของ British Petroleum (BP) พบว่า น้ำมันดิบยังคงเป็นเชื้อเพลิงหลักของโลก โดยมีการเติบโตของการบริโภคเฉลี่ยทั่วโลก 1.6 ล้านbarเรลต่อวัน แต่อัตราการผลิตน้ำมันทั่วโลกกลับอยู่ที่ 0.4 ล้านbarเรลต่อวัน [3] นอกจากนี้ปัญหาการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนอันส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสภาพอากาศ การเพิ่มขึ้นของระดับน้ำทะเล และภัยพิบัติจากธรรมชาติ ยังเป็นปัญหาที่สำคัญระดับโลก ซึ่งหลังจากการประชุมสหประชาชาติว่าด้วยการเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศโลกครั้งที่ 21 ที่กรุงปารีส หรือ Conference of Parties 21 (COP21) ในเดือนธันวาคมปี 2558 ผู้แทนกว่า196 ประเทศทั่วโลกรวมถึงประเทศไทยที่ได้เข้าร่วมการประชุม ได้ลงนามในข้อตกลงปารีส (Paris Agreement) ซึ่งข้อตกลงฉบับนี้ถือเป็นจุดเปลี่ยนสำคัญและเป็นการร่วมมือกันในระดับนานาชาติเพื่อจัดการปัญหาภาวะโลกร้อนอย่างจริงจัง โดยมีเป้าหมายเพื่อจำกัดระดับอุณหภูมิเฉลี่ยของโลกไม่ให้เกินระดับ 2 °C จากระดับก่อนยุคอุตสาหกรรมและรักษาการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเฉลี่ยของโลกให้น้อยลงไปอีกจนต่ำกว่า 1.5 °C [4-6] จากแผนการพลังงานขององค์การพลังงานระหว่างประเทศปี 2560 ยังได้มีการคาดการณ์ว่า พลังงานหมุนเวียน (น้ำ ลม แสงอาทิตย์ พลังความร้อนใต้พิภพ และอื่น ๆ) จะเป็นแหล่งพลังงานที่มีความต้องการใช้เติบโตสูงสุด โดยจะครองสัดส่วนถึงร้อยละ 40 ในปี 2583 (รูปที่ 1.) ซึ่งรัฐบาลไทยยังอยู่ระหว่างการร่างข้อบังคับเรื่องการลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่เกิดจากการคมนาคมขนส่งและอุตสาหกรรมในเมืองใหญ่และเขตอุตสาหกรรมภาคตะวันออก อีกทั้งมีเป้าหมายที่จะเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน รวมทั้งพิจารณาถึง ศักยภาพแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถนำมาพัฒนาได้ ทั้งในรูปของพลังงานไฟฟ้า ความร้อน และเชื้อเพลิงชีวภาพ ภายใต้แผนการพัฒนาพลังงานทดแทน (AEDP2015) ให้เป็นร้อยละ 30 ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายในปี 2579 [7]



รูปที่ 1. การเติบโตของสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทน ในช่วงปี 2553-2583.

ไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) ถือเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืน สะอาด และมีศักยภาพในการนำมาใช้เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากเป็นธาตุที่มีอยู่ทั่วไป (พบได้ประมาณ 15 mol% บนเปลือกโลก ในรูปของน้ำ ชีวมวล และอื่นๆ) ไม่เป็นพิษ ไม่มีรสชาติ สี และกลิ่น [8] และที่สำคัญ คือ ไฮโดรเจน มีความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุด เมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงอื่นๆ โดยมีค่าความร้อนต่ำ (lower heating value) ประมาณ 120 MJ/kg (รูปที่ 2)

การนำไฮโดรเจนมาใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง จะมีประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าอยู่ที่ 40-60% ซึ่งนับว่าสูงกว่าการใช้เครื่องยนต์สันดาปที่ใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังเป็นการลดมลพิษทางเสียงและทางอากาศ เนื่องจากระบบเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนไม่ทำให้เกิดเสียงและไม่มีการปล่อยแก๊สพิษ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x), ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x), และคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ออกมาในระหว่างการใช้งาน ซึ่งที่ผ่านมาในภาคอุตสหกรรมยานยนต์ก็ได้มีการนำเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนมาใช้ [10, 11] โดยรถยนต์พลังงานเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell Vehicles, FCV) รุ่นแรกที่ถูกจำหน่ายในประเทศญี่ปุ่น

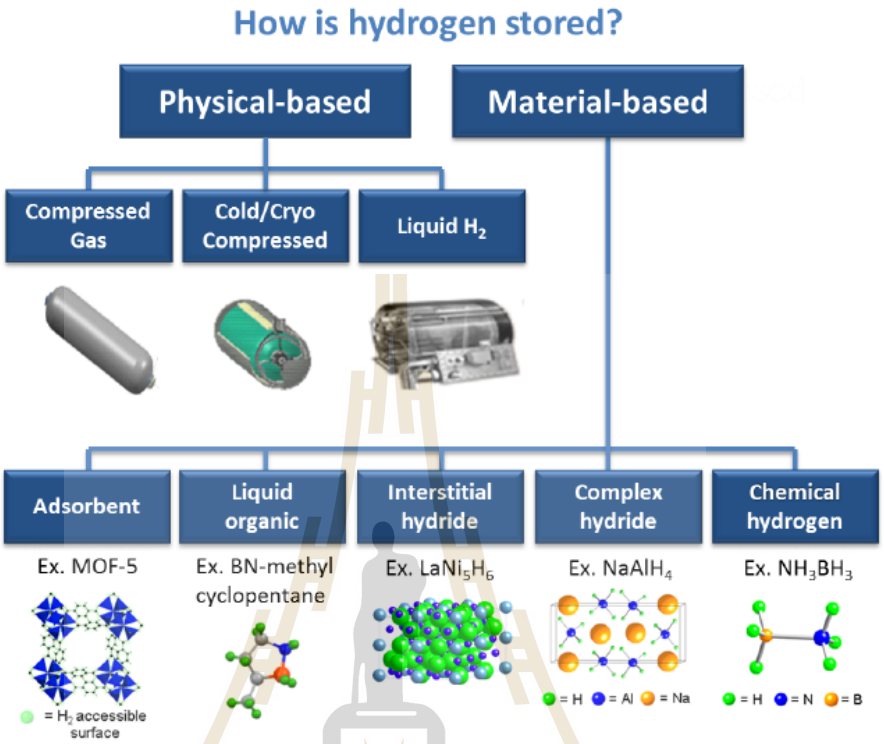


รูปที่ 2. ค่าพลังงานจำเพาะ (MJ/kg) และ ความหนาแน่นพลังงาน (MJ/L) ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ที่มีค่าความร้อนต่ำ (LHV). [9]

ในปี 2558 คือ Toyota Mirai ในอนาคตอันใกล้ บริษัทฮอนด้าจะเข้ามามีส่วนแบ่งของตลาดรถยนต์ FCV รวมถึงการเปิดสถานีเติมไฮโดรเจนแบบอัจฉริยะ (Smart hydrogen station, SHS) ทั่วประเทศญี่ปุ่น [12, 13] นอกจากด้านการคมนาคมขนส่งแล้ว ระบบเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนยังสามารถใช้เป็นแหล่งกักเก็บและตัวขนถ่ายพลังงาน (energy storage and carrier) ได้อีกด้วย โดยกระแสไฟฟ้าที่ถูกผลิตจากแหล่งพลังงานทดแทน เช่นเซลล์แสงอาทิตย์และกังหันลมสามารถนำมาเก็บในรูปของไฮโดรเจนสำหรับเป็นแหล่งพลังงานสำรองไว้ใช้ในช่วงเวลาที่ปริมาณไฟฟ้าไม่เพียงพอ สำหรับบ้านเรือนและอุตสาหกรรม [14, 15] ทั้งนี้ หนึ่งในส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ก็คือ ระบบกักเก็บไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพ

ในสภาวะบรรยากาศปกติ ไฮโดรเจนจะอยู่ในรูปแก๊ส แต่เนื่องจากไฮโดรเจนมีความหนาแน่นต่ำ (0.083 g/Lที่อุณหภูมิ 25 °Cและความดัน 1 bar [16]) มีพลังงานต่อหน่วยปริมาตรต่ำ (น้อยกว่า 10 MJ/L สำหรับไฮโดรเจนอัดและไฮโดรเจนเหลว) (รูปที่ 2) จึงทำให้การจัดเก็บให้ได้ในปริมาณมากและมีขนาดเล็กทำได้ยาก ซึ่งโดยทั่วไป การกักเก็บไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธีหลัก คือ (1) การกักเก็บด้วยวิธีทางกายภาพ ในรูปของแก๊สความดันสูง (350-700 bar) แก๊สอัดที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิ 63 K ภายใต้ความดัน ≤350 bar) และในรูปของไฮโดรเจนเหลวที่อุณหภูมิ 20 K และ (2) การกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน โดยวิธีนี้ยังสามารถแบ่งออกเป็น การกักเก็บไฮโดรเจน

ทางกายภาพในตัวดูดซับ และการกักเก็บไฮโดรเจนทางเคมีในรูปของของเหลวและของแข็ง เช่น ของเหลวไอออนิก โลหะผสม และสารประกอบไฮไดร์เชิงซ้อน เป็นต้น (รูปที่ 3)



รูปที่ 3. วิธีการกักเก็บไฮโดรเจน [9]

สำหรับระบบกักเก็บไฮโดรเจนที่ใช้ในรถยนต์เซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบัน เป็นการกักเก็บไฮโดรเจนที่ความดันสูง (700 bar) เพื่อให้ใช้เวลาในการเติมแก๊สที่น้อย (3 นาที) และได้ระยะทาง (400 km) ใกล้เคียงกับเครื่องยนต์สันดาป [17] แต่อย่างไรก็ตามการอัดไฮโดรเจนให้มีความดันสูงจนถึง 700 และ 350 bar ก็ยังต้องใช้พลังงานถึง 15 และ 13 % ของ H_2-LHV [18, 19] อีกทั้งการอัดแก๊สไฮโดรเจนให้อยู่ในถังที่ความดัน 700 bar ก็ยังคงได้ความจุต่อหน่วยปริมาตรเพียง 30 gH_2/L ซึ่งน้อยกว่าเป้าหมายสำหรับระบบกักเก็บไฮโดรเจนที่กำหนดโดยกระทรวงพลังงานสหรัฐ (US-DOE) ที่กำหนดไว้ว่า ในปี 2020 ระบบจะต้องมีความจุโดยปริมาตรในช่วง 40-70 gH_2/L [8] และในแง่ความปลอดภัยสำหรับการใช้งานระบบที่มีความดันสูงยังคงเป็นประเด็นที่น่ากังวลอยู่มาก สำหรับระบบกักเก็บไฮโดรเจนในรูปไฮโดรเจนเหลวที่อุณหภูมิเย็นยิ่งยวด 20-30 K แม้ว่าจะมีความจุความจุไฮโดรเจนทั้งโดยปริมาตรและโดยมวลอยู่ในเกณฑ์ที่ US-DOE กำหนดไว้สำหรับปี 2020 (40 gH_2/L และ 5.5 wt.% H_2 ตามลำดับ [8]) แต่การรักษาไฮโดรเจนให้อยู่ในรูปของเหลวที่อุณหภูมิเย็นยิ่งยวดนั้นก็ต้องใช้พลังงานมากถึง 30 % ของ H_2-LHV ประกอบกับการใช้ฉนวนความร้อนอย่างดีซึ่งมีราคาแพงสำหรับ

หุ้มถังกักเก็บและสถานีเติมไฮโดรเจนเพื่อป้องกันการสูญเสียความเย็นและป้องกันการขยายตัวเนื่องจากความร้อน ทำให้การใช้ระบบกักเก็บไฮโดรเจนในรูปของเหลวจึงไม่เป็นที่แพร่หลายนัก [18] และในส่วนของการกักเก็บไฮโดรเจนในถังอัดเย็นยิ่งยวด (cryo-compressed H_2 tank) ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการกักเก็บไฮโดรเจนที่ 63 K และความดัน≤350 bar มีความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรและโดยมวลอยู่ที่ 5.5 wt.% H_2 และ 31-33 gH_2/L ตามลำดับ [20] หากพิจารณาข้อจำกัดในด้านอุณหภูมิและความดันของระบบกักเก็บไฮโดรเจนทางกายภาพแล้ว การใช้ระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในรูปของของแข็ง (การกักเก็บทางเคมีด้วยวัสดุไฮไดรด์) จึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจ โครงการวิจัยนี้จึงเกี่ยวข้องกับการพัฒนาระบบกักเก็บไฮโดรเจนชนิดของแข็งไฮไดร์ โดยจะทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนในระดับถังกักเก็บ รวมไปถึงการต่อถังกักเก็บเข้ากับเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนเพื่อศึกษาประสิทธิการผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งหนึ่งในวัสดุไฮไดรด์ที่น่าสนใจสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน คือ วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH เนื่องจากมีความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีสูง อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ และมีราคาถูก โดยเป็นการศึกษาการเพิ่มขนาดบรรจุของวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH ที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ (TiF_4) และมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWCNT) เป็นระดับถังกักเก็บขนาดเล็ก โดยผงตัวอย่างของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ที่เติมและไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกอัดให้เป็นเม็ดเพื่อเพิ่มความจุไฮโดรเจนเชิงปริมาตรและน้ำหนักรวมถึงคุณสมบัติการนำความร้อน นอกจากนี้จะมีการประกบชั้นของ LiH บนผิวทั้งสองด้านของเม็ดตัวอย่าง เพื่อเป็นการป้องกันการปล่อยแก๊ส NH_3 ของวัสดุตัวอย่างที่อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ที่เติมด้วย 5 wt.% MWCNT และ 5 wt.% TiF_4 ด้วยเทคนิค ball milling
2. เพื่อกดอัด $LiNH_2$-LiH-MWCNT- TiF_4 เป็นเม็ดโดยชั้นนอกสุดเป็น LiH (10, 20 และ 30 wt. % เมื่อเทียบกับปริมาณสารประกอบคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH-MWCNT- TiF_4)
3. เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยเทคนิค Simultaneous differential scanning calorimetry (DSC)-thermogravimetry (TG)-mass spectrometry (MS)
4. เพื่อบรรจุเม็ดตัวอย่างที่ได้จากข้อ 2 ในถังกักเก็บไฮโดรเจนขนาดประมาณ 20 mL โดยมีการวางเซ็นเซอร์สำหรับวัดอุณหภูมิและความดันในตำแหน่งต่างๆ ของถังกักเก็บไฮโดรเจน

5. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของถังกักเก็บไฮโดรเจนที่ได้จากข้อ 4
6. เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนโดยการใช้ข้อมูลอุณหภูมิและความดันที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา และองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค x-ray powder diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) และเทคนิคอื่นๆ ตามความเหมาะสม
7. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงประเภท PEMFCs (Polarization curve) ที่ต่อเข้ากับถังกักเก็บไฮโดรเจน

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมตัวอย่างกดอัด $LiNH_2$-LiH-MWCNT-TiF_4 เป็นเม็ดโดยให้มีชั้นของ LiH ที่ผสม MWCNT ประกบอยู่ 2 ด้าน ในปริมาณ 10-30 wt. % เมื่อเทียบกับปริมาณสารประกอบคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH-MWCNT- TiF_4
2. ศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร
3. ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน
4. ทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงประเภท Polymer Electrolyte Membrane Fuel cells (PEMFCs) stack ขนาด 20 W ที่ต่อเข้ากับถังกักเก็บไฮโดรเจนขนาดเล็ก

1.4. ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เพื่อพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนให้มีประสิทธิภาพสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม มีความเสถียรเชิงกล และมีความจุไฮโดรเจนทั้งโดยน้ำหนักและปริมาตรที่ดี
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
การทบทวนวรรณกรรม

ในบรรดาวัสดุไฮไดรด์หลายๆ ชนิด วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH มีความน่าสนใจสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน เนื่องจากอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ และมีราคาถูก [21] จากงานวิจัยก่อนหน้า Chen และคณะ พบว่า วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (แสดงดังสมการ (1)) ซึ่งปฏิกิริยารวมตามสมการที่ 1 จะประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยของสารมัธยันตร์ 2 ขั้นตอน (ตามสมการที่ (2) และ (3)) และมีความจุไฮโดรเจนรวม 6.5 wt.% H_2 [22, 23]

$$LiNH_2 + LiH \leftrightarrow Li_2NH + H_2 \quad (1)$$

$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3 \quad (2)$$

$$NH_3 + LiH \leftrightarrow LiNH_2 + H_2 \quad (3)$$

จากสมการข้างต้น NH_3 ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของ $LiNH_2$ จะทำปฏิกิริยากับ LiH อย่างรวดเร็ว และเกิดเป็น $LiNH_2$ ด้วยปฏิกิริยาแบบคายความร้อนอีกครั้งพร้อมกับการปล่อยไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH มีคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ไม่ดี เนื่องจาก NH_3 แพร่ผ่านชั้นของ Li_2NH ที่เกิดและเคลือบอยู่ชั้นนอกของ $LiNH_2$ ได้ช้า และการที่ LiH และ NH_3 เจอกันน้อย ทำให้กระบวนการสลายตัวให้ไฮโดรเจนเกิดได้ช้าลง [24] นอกจากนี้การที่ LiH เสียสภาพจากการถูกไฮโดรไลซิส/ออกซิเดชันในระหว่างการใช้งาน ยังส่งผลให้ NH_3 ที่เกิดขึ้นไม่ถูกทำปฏิกิริยา และถูกปล่อยออกมาเพิ่มมากยิ่งขึ้น ซึ่งจะเป็นพิษต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) [24, 25] สำหรับวิธีการปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ได้แก่ การเติมสารเติมแต่ง และ/หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น สารประกอบไฮดรอกไซด์ เฮไลด์ และเอไมด์ของโลหะอัลคาไลน์ (เช่น LiOH NaOH KOH KF KCl KBr KI RbF และKNH_2 [26-29]) สารประกอบไนไตรด์(เช่น BN และ TiN [30-32]) สารประกอบที่มีโลหะ Ti เป็นองค์ประกอบ (เช่น โลหะTi TiO_2 $TiCl_3$ $LiTi_2O_4$ และ สารประกอบของTi-Li-N [33-37]) และวัสดุคาร์บอน ซึ่งจากผลการศึกษาที่ผ่านมา พบว่า การเติมสารประกอบของโลหะโพแทสเซียม (KOH KF หรือ KNH_2) และ RbF สามารถช่วยปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH โดยเข้าไปทำปฏิกิริยากับ LiH แล้วเกิดเป็น KH และ RbH ในขณะที่

สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์อื่น (เช่น LiOH และ NaOH) และสารประกอบเฮไลด์ของโลหะโพแทสเซียม (เช่น KCl และ KBr) ไม่ส่งผลใดใดในเชิงบวก [26-29] สำหรับสารประกอบไนไตรด์ เช่น TiN พบว่าช่วยเพิ่มปฏิกิริยาบนพื้นผิวของ $LiNH_2$ ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเติม BN นอกจากช่วยรักษาขนาดของผลึกให้คงที่ตลอดในระหว่างการทำปฏิกิริยากักเก็บ/ปลดปล่อยไฮโดรเจน ยังช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนโดยการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่กระจายของ Li^+ จาก LiH ไปยัง $LiNH_2$ เพื่อสร้างสารมัธยันตร์ที่มีโครงสร้าง $Li_2NH_2^+$ และ Li_2NH_3 ที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น H_2 และ Li_2NH (ตามสมการที่ (1)) ได้ดีขึ้น [31, 32] นอกจากนี้ ยังพบว่า การเติมสาร $LiTi_2O_4$ ทำให้การเคลื่อนที่ของ Li^+ ในระบบ Li-N-H เพิ่มขึ้นได้อย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากโครงสร้างแบบสปิเนลของ $LiTi_2O_4$ ที่ Li^+ สามารถแพร่กระจายโดยไม่ต้องใช้พลังงานสูงได้ที่อุณหภูมิห้อง [37] สำหรับสารเติมแต่งอื่นๆ ที่มีโลหะ Ti เป็นองค์ประกอบ พบว่าการเติมโลหะTi และ TiO_2 ที่มีอนุภาคระดับนาโนและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ สามารถช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ได้ดี [34] ยิ่งไปกว่านั้น ยังมีการศึกษาทั้งในเชิงทฤษฎีและการทดลองเกี่ยวกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารมัธยันตร์ (เช่น Li_5TiN_3 $Li_5TiN_3(NH_3)_x$ และ $TiCl_3(NH_3)_x$) ที่เกิดขึ้นในระบบ Li-N-H ที่มีการเติมสารประกอบของโลหะ Ti (เช่น โลหะTi $TiCl_3$ TiO_2) [36, 39-40] โดยพบว่า Li_5TiN_3 และ $TiCl_3$ จะทำหน้าที่เป็นตัวพา NH_3 จาก $LiNH_2$ ไปยัง LiH ในรูปของ $Li_5TiN_3(NH_3)_x$ และ $TiCl_3(NH_3)_x$ ตามลำดับ ซึ่งสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นนี้ สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH โดยการเร่งปฏิกิริยาตามสมการที่ (1) และช่วยยับยั้งการปล่อย NH_3 [35-36] นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาการป้องกันการเกิดไฮโดรไลซิส/ออกซิเดชันของ LiH ที่จะนำไปสู่การปลดปล่อย NH_3 ที่มากขึ้นเนื่องจากมี LiH ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา ด้วยการเติมแกรไฟต์ลงในวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-1.2LiH [38]

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักรของวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH ที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไททาเนียมเป็นองค์ประกอบ (TiF_4) และมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWCNT) ด้วยปัญหาการปลดปล่อย NH_3 จึงเกิดแนวคิดการนำชั้น LiH มาประกบตัวอย่าง $LiNH_2$-LiH ที่ถูกกดอัด เพื่อเพิ่มความจุโดยปริมาตรและการนำความร้อนของระบบกักเก็บไฮโดรเจนรวมถึงการลดการปลดปล่อย NH_3 นอกจากนี้ TiF4 และ MWCNT ยังช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนและเพิ่มความสามารถในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนในตัวอย่างที่กดอัด

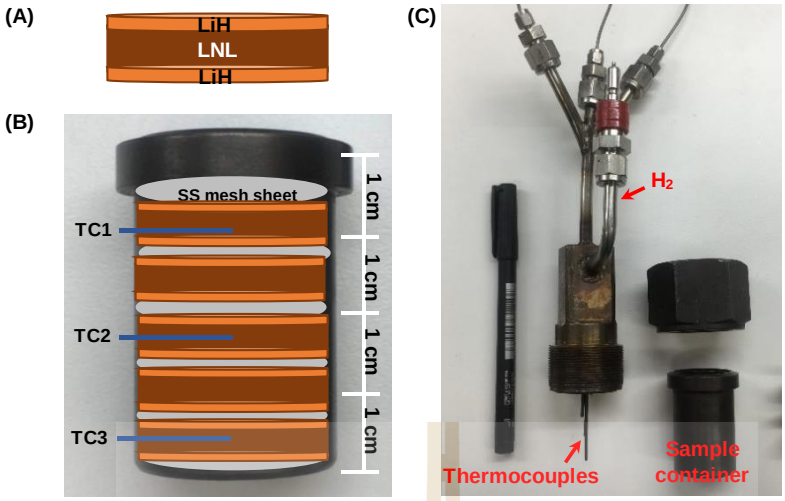
บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 การเตรียมตัวอย่าง

วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$ (95%, Aldrich) และ LiH (95%, Aldrich) อัตราส่วนโมล 1:1 ถูกเตรียมโดยวิธี ball milling เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง QM0.4 L Planetary Ball Mill (Nanjing Chistan Chishun Science & Technology) จากนั้น วัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ถูกนำมาบดผสมกับ TiF_4 ปริมาณ 5 wt.% เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และบดผสมกับ MWCNTs (จาก Nano Materials Research Unit, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [41]) ที่ผ่านการทรีทเมนต์ที่อุณหภูมิ 450 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ นาน 5 ชั่วโมง ในปริมาณ 5 wt.% เป็นเวลาอีก 10 นาที เพื่อให้ได้เป็นวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ที่เติม TiF_4 และ MWCNTs ซึ่งจะใช้ชื่อย่อว่า LNL จากนั้นนำ LiH มาบดนาน 5 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง ball milling แล้วเติม MWCNTs ในปริมาณ 1 wt.% และบดต่ออีก 30 นาที อัตราส่วนลูกบอลต่อผงตัวอย่างและความเร็วรอบในการบดที่ใช้ ได้แก่ 20:1 และ 580 rpm ตามลำดับ ในการเตรียมตัวอย่างแบบอัดเม็ด ผงตัวอย่าง LNL ถูกอัดโดยให้มีชั้นของLiH ที่ผสม MWCNTs ประกบอยู่ในปริมาณที่แตกต่างกัน (10, 20, และ 30 wt. % ของปริมาณ LNL) ด้วยแรงอัด 200 MPa โดยใช้โมลอัดทีมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 mm ซึ่งลักษณะของตัวอย่างที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4(A) ตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่ได้จะใช้ชื่อเรียกตามปริมาณชั้นของ LiH ที่แตกต่างกัน (10, 20, และ 30 wt. %) ได้แก่ LNL-10% LiH LNL-20% LiH และ LNL-30% LiH นอกจากนี้ตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ไม่มีการประกบชั้นของ LiH ยังถูกเตรียมด้วยวิธีการเดียวกัน เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ

3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนร่วมกับการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ด้วยเครื่อง Netzsch STA 449F3 Jupiter โดยทำการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่มีน้ำหนัก ~10-15 mg ไปที่ 500 °C (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/นาที) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ไหลผ่าน 50 mL/นาที และในขณะที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัว องค์ประกอบของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา (เช่น ไฮโดรเจน (H_2) และแอมโมเนีย (NH_3)) จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Mass spectrometer (MS) (Netzsch QMS 403C)



รูปที่ 4 ภาพจำลองของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH (A) ตำแหน่งของเซนเซอร์วัดอุณหภูมิ (TC) และตัวอย่างภายในภาชนะเก็บตัวอย่าง (B) และองค์ประกอบของถังกักเก็บที่ใช้บรรจุตัวอย่างสำหรับการทดสอบด้วยเครื่องวัดปริมาณไฮโดรเจน (C)

การวัดปริมาณไฮโดรเจนและคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนด้วยชุดอุปกรณ์ที่ได้พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ภายในห้องปฏิบัติการ โดยการบรรจุตัวอย่างแบบอัดเม็ดจำนวน 5 เม็ด (มีน้ำหนักและความหนาแน่นต่อเม็ดตัวอย่างอยู่ที่ 0.63-0.67 g และ ~0.70 g/mL ตามลำดับ) และในแต่ละชั้นของเม็ดตัวอย่างจะมีการแทรกแผ่น Mesh ที่ทำจากวัสดุแสตนเลสสตีลชนิด 304 เพื่อช่วยในการแพร่กระจายของไฮโดรเจน ลงในถ้วยบรรจุตัวอย่างสำหรับประกอบเป็นถังกักเก็บขนาดเล็ก (ที่มีปริมาตรบรรจุ 21.70 mL) ที่ภายในมีเทอร์โมคัปเปิล Type K (SL heater) เสียบตามแนวแกนกลางที่ตำแหน่งด้านบน (TC1) ตรงกลาง (TC2) และด้านล่าง (TC3) ดังแสดงในรูปที่ 4(B) จากนั้นประกอบถ้วยที่บรรจุตัวอย่างแล้วเข้ากับส่วนอื่นๆ (ตามรูปที่ 4(C)) ในระหว่างกระบวนการทดสอบจะมีโซลินอยด์วาล์ล (Bürkert Type 0255) คอยทำหน้าที่เปิด-ปิดเพื่อจ่ายแก๊สไฮโดรเจน การเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer (0-3000 psig, an OMEGA Engineering PX309-3KGI) สัญญาณอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของแก๊สที่เกิดขึ้น จะถูกอ่านค่าและถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ด้วย Datalogger (National Instruments NI USB-6009 และ Wisco AI210) การทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน ทำการทดสอบที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ (T_{set} =330 °C) ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 10-15 bar ในส่วนของการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจน ทำทดสอบที่อุณหภูมิ T_{set} =330 °C และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 15 bar ซึ่งเป็นความดันที่คงค้างอยู่ภายในระบบหลังจากการทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน

อุปกรณ์ตรวจวัดและควบคุมอัตรการไหลของแก๊ส (Mass flow controller, MFC, Bronkhorst EL-FLOW selected F-201CV) ที่ใช้ในการทดสอบเพื่อวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างกระบวนการปลดปล่อยไฮโดรเจน มีช่วงอัตราการไหลที่วัดได้เท่ากับ 0-1.0 standard L/min (SLM) ปริมาตรไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยจากตัวอย่างที่สภาวะมาตรฐานของ MFC (V_S) สามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟที่พล็อตระหว่างอัตราการไหลของแก๊ส (SCCM หรือ standard liter per minute, SLM) กับเวลา (นาที) จากนั้นจึงนำค่า V_S มาคำนวณหาปริมาตรแก๊สที่สภาวะ Standard Temperature and Pressure หรือ STP (V_{STP}) เพื่อนำไปคำนวณหาจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจน (n_{H2}) และความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนัก ดังสมการที่ (1)-(3)

$$V_{STP} = \frac{V_S \cdot T_{STP}}{T_S} \quad (1)$$

$$n_{H_2} = \frac{V_{STP}}{22.4\ L \cdot mol^{-1}} \quad (2)$$

$$\text{ความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนัก (wt. \% } H_2) = \frac{n_{H_2} \times 2.016\ g/mol}{\text{Sample weight (g)}} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อกำหนด V_S (SL) และ V_{STP} (L) คือ ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่สภาวะมาตรฐานของ MFC (T_s = 296.15 K และ P_s = 1.0156 bar), และที่สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (T_{STP} = 273.15 K และ P_{STP} = 1.0133 bar) ตามลำดับ n_{H2} คือ จำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจน (mol) และค่าปริมาตรต่อโมลมาตรฐาน (Molar volume) ของแก๊ส เท่ากับ 22.4 L/mol

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างด้วยเทคนิค powder X-ray diffraction (PXD) โดยใช้เครื่อง Bruker D8 ADVANCE ซึ่งใช้แหล่ง x-ray ประเภท Cu K_α radiation (λ = 0.15406 nm) ตัวอย่างที่ถูกอัดเป็นเม็ดจะถูกนำมาบดให้เป็นผงและบรรจุในถาดใส่ตัวอย่างชนิดมีฝาครอบปิดเพื่อป้องกันอากาศภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน glove box จากนั้น ทำการทดสอบที่ช่วง 2θ เท่ากับ 10-80° โดยใช้ scanning step 0.02°/วินาที

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) โดยใช้เครื่อง Bruker T27/Hyp2000 ทำการทดสอบด้วยโหมด Attenuated total reflection (ATR) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 4000-400 cm^{-1} จำนวน 64 สแกน

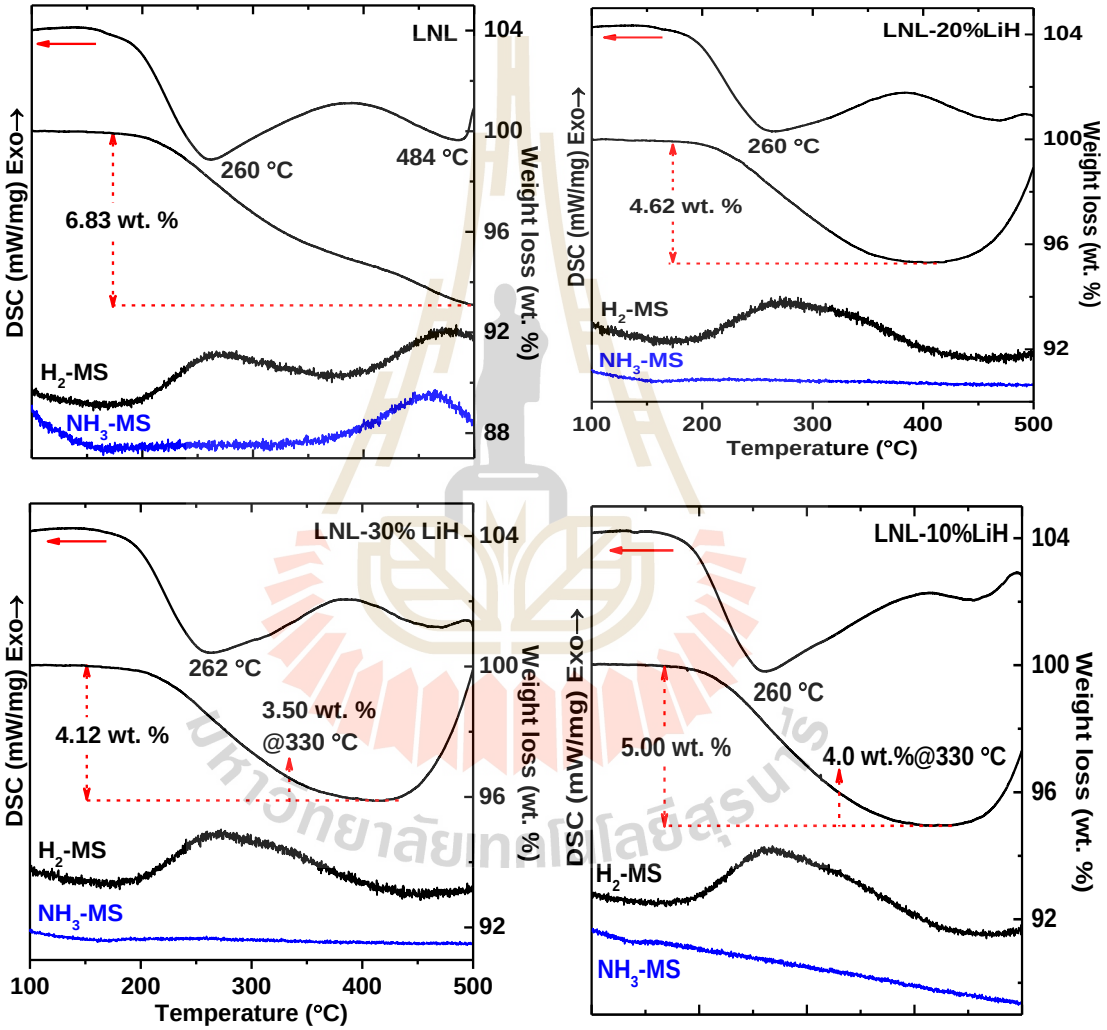
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ได้ดำเนินการที่ระบบลำเลียงแสง BL5.2a ซึ่งเป็นความร่วมมือระหว่างมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี-นาโนเทค-สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ที่อยู่ภายในห้องปฏิบัติการแสงสยาม ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยใช้เครื่อง PHI5000 Versa Probe II (ของบริษัท ULVAC-PHI ประเทศญี่ปุ่น) ที่มีแหล่งกำเนิดแสงX-ray ชนิด Al K_{α} (1.486 keV) ในขั้นตอนการทดสอบ ตัวอย่างจะถูกติดลงบนแผ่นติดตัวอย่างของเครื่อง XPS โดยใช้เทปกาวชนิดคาร์บอน (carbon tape) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนใน glove box จากนั้นนำตัวอย่างใส่ใน Ultrahigh vacuum chamber ของเครื่องมือ ซึ่งก่อนที่จะทำการวิเคราะห์จะต้องทำการดูดอากาศภายใน chamber ให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศที่ระดับความดัน 1×10^{-8} mbar เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการวิเคราะห์ XPS แต่ละธาตุที่ทำการศึกษาถูกสแกนด้วยความละเอียดสูงโดยใช้ Pass energy ที่ 46.95 eV และ step size ที่ 0.05 eV และใช้วิธี Dual beam charge neutralization เพื่อลดการรวมตัวของประจุบนตัวอย่าง ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding energy) ของแต่ละธาตุที่วัดได้จากตัวอย่างจะถูกปรับเทียบกับพีคของ C 1s (284.8 eV) และใช้โปรแกรม Multipak version 9.6.0 (ULVAC-PHI, Japan) ในการวิเคราะห์สเปกตรัม

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่อเข้ากับถังกักเก็บไฮโดรเจนที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT

ในศึกษาประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) ขนาด 20 W (Horizon 20W PEM Fuel cell, จาก Fuel Cell Store, USA) ที่ประกอบด้วย 13 single-cells และต้องการอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 0.28 L/นาทีเพื่อให้ทำงานได้เต็มสมรรถนะ ซึ่งการสร้างกราฟโพลาไรเซชันของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFCs ที่ใช้ถังกักเก็บไฮโดรเจนที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT (ขนาด 96 mL) เป็นแหล่งจ่ายไฮโดรเจน ได้ดำเนินการโดยจ่ายแก๊สไฮโดรเจนที่มีความชื้นและมีค่าอัตราการไหลที่ 0.10-0.25 SLM ไปที่ขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ส่วนฝั่งแคโทดจะใช้อากาศที่ความดันบรรยากาศ โดยตรวจวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (V) ด้วยเครื่อง Keysight electronic load ในโหมดการทดลองแบบกระแสคงที่ (Constant current (CC) mode) ที่ช่วง 0.05-2.55 A โดยค่อยๆปรับเพิ่มกระแสที่ละ 0.05 A และปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 5 วินาที ซึ่งก่อนทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit voltage, OCV) ของแต่ละการทดลอง เซลล์เชื้อเพลิงPEMFCs จะถูก stabilize เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

บทที่ 4
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ผลการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดและตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ด้วยเทคนิค DSC-TG-MS แสดงดังรูปที่ 5

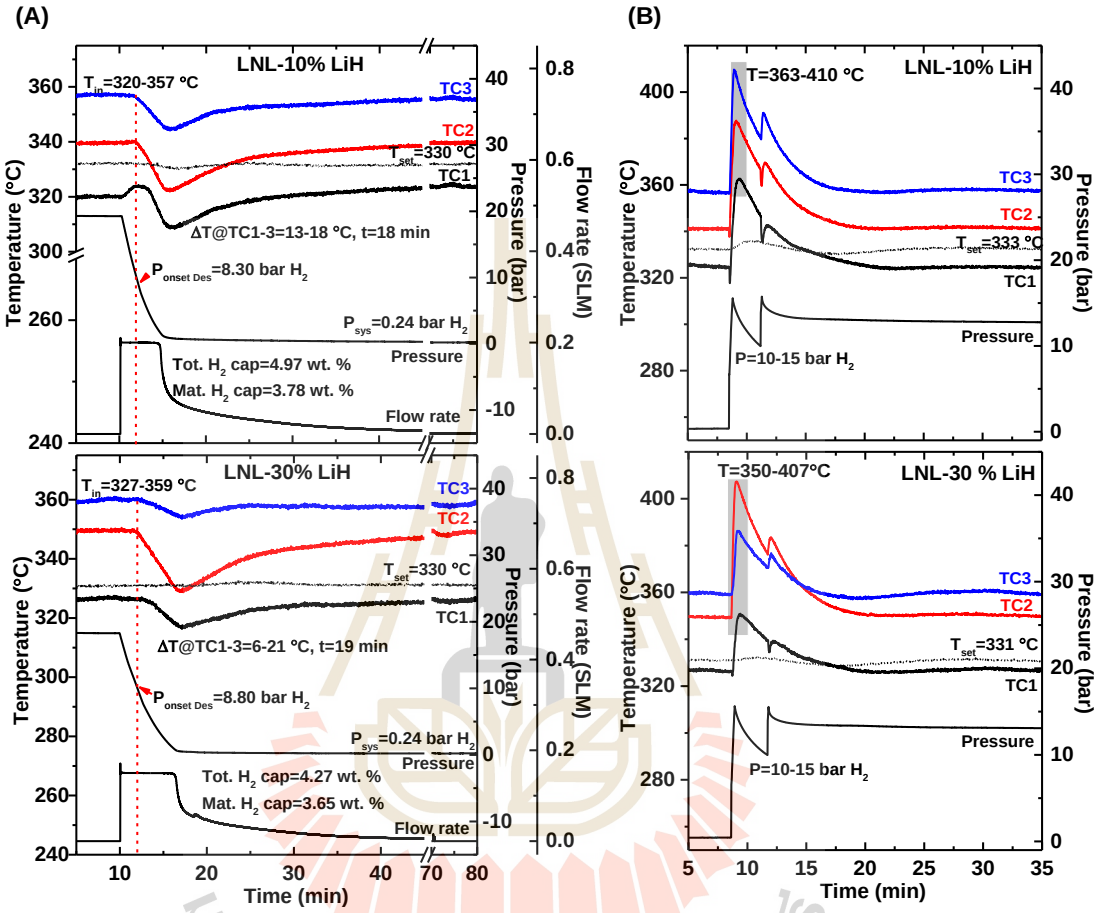


รูปที่ 5 ผลการทดสอบตัวอย่าง LNL LNL-10% LiH LNL-20% LiH และ LNL-30% LiH แบบอัดเม็ด ด้วยเทคนิค DSC-TG-MS

จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่า ทุกตัวอย่างเริ่มปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิใกล้เคียงกัน ที่ประมาณ 200 °C โดยตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดมีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาปล่อยไฮโดรเจนเป็นแบบ 2 ขั้นตอนที่อุณหภูมิ 260 และ 484 °C และมีการปล่อยแก๊ส NH_3 ร่วมด้วยในระหว่างขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิ 484 °C สำหรับตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH พบว่า รูปแบบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของทั้งสองตัวอย่างเป็นแบบขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ 260-262 °C และไม่พบสัญญาณของแก๊ส NH_3 ดังนั้นค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการสลายตัวของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ด (6.83 wt. %) จึงเป็นปริมาณรวมของแก๊ส H_2 และ NH_3 ในขณะที่ของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH (4.12-5.00 wt. %) เป็นปริมาณของแก๊ส H_2 เพียงอย่างเดียว (รูปที่ 5) นอกจากนี้การที่ตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH มีอุณหภูมิในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ใกล้เคียงกัน ทำให้สามารถกล่าวได้ว่า ปริมาณของ LiH ที่ผสม MWCNTs ที่ประกบทั้งสองด้านของเม็ดตัวอย่าง LNL ที่แตกต่างกัน (10-30 wt. %) ไม่มีผลต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก และการที่ตัวอย่าง LNL-30%LiH มีปริมาณความจุไฮโดรเจนน้อยกว่าตัวอย่างอื่นๆ ก็เนื่องมาจากการที่ตัวอย่างนี้มีปริมาณ LiH ที่ผสม MWCNTs ประกบอยู่ในปริมาณมากที่สุด (30 wt. %) คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน การผันกลับได้ และการยับยั้งการปลดปล่อย NH_3 รวมถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ที่มีปริมาณ LiH ที่ผสม MWCNTs ในปริมาณน้อยและมากมากที่สุด (LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH ตามลำดับ) จะถูกศึกษาในขั้นต่อไป

รูปที่ 6 แสดงอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 1 (T_{set}=330 °C) และการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน (T_{set}=330 °C ภายใต้สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจน 10-15 bar) ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH จากรูปที่ 6 (A) จะเห็นได้ว่า อุณหภูมิเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยา (T_{in}) ที่ถูกตรวจวัดได้จาก TC1-TC3 ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของทั้งสองตัวอย่าง มีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ 320-359 °C ซึ่งสอดคล้องกับค่าความดันสมดุล (Equilibrium pressure, P_{eq}) ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH (P_{eq} =2.5-8.0 bar) [42] การเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบดูดความร้อนของทั้งสองตัวอย่าง ถูกยืนยันโดยการลดลงของอุณหภูมิที่ทุกตำแหน่ง TC ตรวจวัดได้เมื่อปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออกจากบริเวณบรรจุตัวอย่าง จนความดันไฮโดรเจนมีค่าลดลงมาที่ช่วงประมาณ 8.30-8.80 bar ($P_{onset\ des}$) ซึ่งเป็นค่า P_{eq} ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH และเมื่อสังเกตุที่กราฟของตัวอย่าง LNL-10% LiH พบว่าก่อนที่จะเกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจน ตัวอย่างมีการเกิดปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน

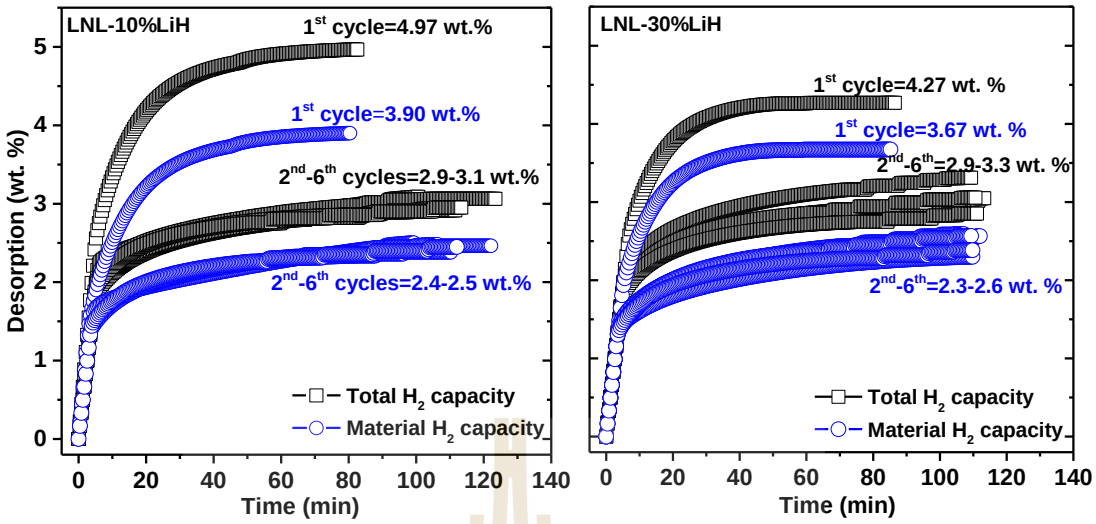
บริเวณตำแหน่งบนของภาชนะบรรจุตัวอย่าง (TC1) เห็นได้จากการที่อุณหภูมิที่จุดนั้น มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนเล็กน้อยของตัวอย่าง LNL-10% LiH ที่ตำแหน่งบนสุดของภาชนะบรรจุ (TC1) ก็อาจเนื่องมาจากที่จุดนี้มีค่า T_{in} ที่ต่ำทำให้ค่า P_{eq} ที่จุดนี้ต่ำด้วย (รูปที่ 6 (A))



รูปที่ 6 กราฟแสดงอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 1 (A) และการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจน (B) ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH

เมื่อพิจารณาถึงการลดลงของอุณหภูมิ (ΔT) ในช่วงที่เกิดการดูดความร้อนเพื่อใช้ในการสลายตัวและปลดปล่อยไฮโดรเจน การที่ค่า ΔT มีค่ามากบ่งบอกได้ถึงการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพของตัวอย่างแบบอัดเม็ด จากกราฟการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LNL-10% LiH จะเห็นว่า ค่า ΔT ของแต่ละจุดในถังบรรจุตัวอย่าง (TC1-TC3) มีค่าใกล้เคียงกัน (13-18 °C) จึงกล่าวได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดได้อย่างทั่วถึงภายในถังกักเก็บ สำหรับ

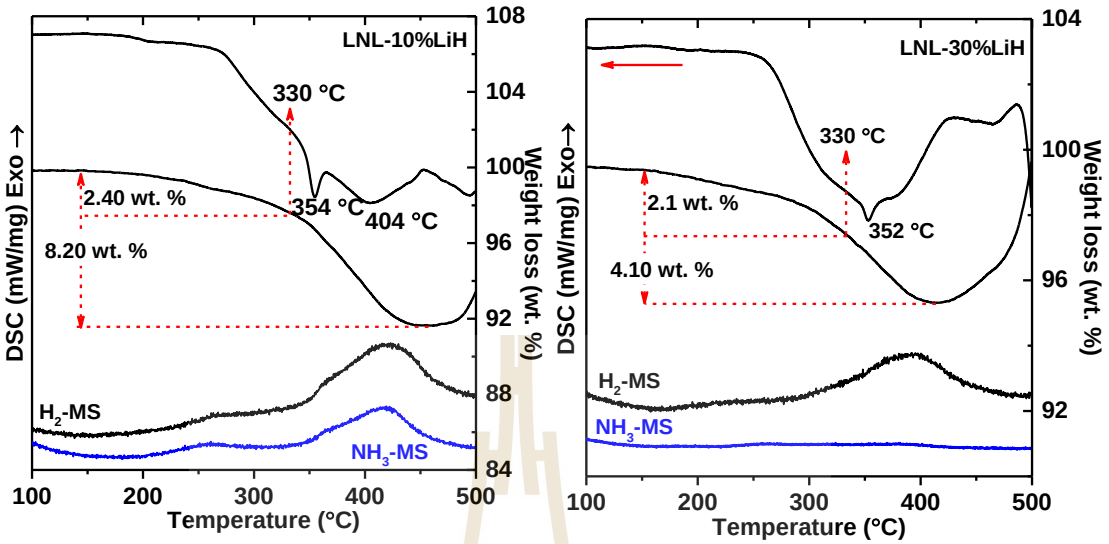
ในกรณีของตัวอย่าง LNL-30% LiH ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนจะเกิดได้มากที่สุดที่บริเวณช่วงกลาง (TC2 และมีค่า ΔT=21 °C) ในขณะที่บริเวณส่วนบนและล่าง (TC1 และ TC3) ปฏิกิริยาเกิดได้ค่อนข้างน้อย (ΔT=6-10 °C) อาจเนื่องมาจากความสามารถในการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนในแต่ละบริเวณที่ไม่เท่ากัน หรือเกิดจากขั้นตอนการบรรจุตัวอย่างที่ทำให้ตัวอย่างอาจจะสัมผัสกับเซนเซอร์วัดอุณหภูมิได้ไม่ดีในระหว่างการทดลอง นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH สามารถปล่อยไฮโดรเจนออกมาได้ 3.78 และ 3.65 wt. % ตามลำดับ ภายในเวลาเพียง 19 นาที (รูปที่ 6 (A)) เมื่อเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเสร็จสมบูรณ์แล้ว ตัวอย่างถูกทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ T_{set}~330 °C และให้ความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 10-15 bar เนื่องจากปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ดังนั้นอุณหภูมิแต่ละจุดภายในภาชนะบรรจุตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH จึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วไปจนถึง 350-410 °C ซึ่งสอดคล้องกับค่าอุณหภูมิที่สภาวะ P_{eq}=9-17 bar ที่ได้มีการรายงานไว้ก่อนหน้า [42] (รูปที่ 3 (B)) นอกจากนี้ปรากฏการณ์นี้ยังแสดงให้เห็นว่า ไฮโดรเจนสามารถแพร่กระจายในตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ในภาชนะบรรจุสารได้ดี เมื่ออุณหภูมิภายในถังกักเก็บลดต่ำลงมาจนเท่ากับ T_{in} แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนของตัวอย่างเสร็จสมบูรณ์แล้ว โดยจะเห็นได้ว่า อุณหภูมิที่ตรวจวัดได้ภายในถังกักเก็บลดลงหลังจากที่มีการเติมแก๊สไฮโดรเจนเข้าไป 2 รอบ และใช้เวลาเพียง 20 นาที ในส่วนของการทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของตัวอย่าง LNL-30% LiH ที่แม้ว่าค่า T_{in} ที่ตำแหน่งตรงกลาง (TC2) ของถังกักเก็บจะมีค่าต่ำกว่าบริเวณด้านล่าง (TC3) แต่การเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนก็สามารถเกิดได้ดี (เห็นได้จากการเพิ่มอุณหภูมิอย่างมีนัยสำคัญที่ตำแหน่ง TC2) ซึ่งอาจเกิดจากการแพร่ของไฮโดรเจนภายในตัวอย่างที่ดี ซึ่งตรงกันกับผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ทั้งนี้ทั้งนั้นเมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (19-20 นาที) ความจุไฮโดรเจนที่ได้ และจำนวนรอบการเติมไฮโดรเจน สามารถกล่าวได้ว่า ปริมาณของ LiH ที่ผสม MWCNTs ที่ประกบอยู่ทั้งสองด้านของเม็ดตัวอย่าง LNL ที่แตกต่างกัน (10-30 wt. %) ไม่มีผลต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก ซึ่งสอดคล้องกันกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC-TG-MS (รูปที่ 5)



รูปที่ 7 กราฟแสดงอัตราการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจน และการผันกลับได้ ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจน และการผันกลับได้ของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ทั้งสองตัวอย่าง จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่า ค่าความจุไฮโดรเจนโดยรวมของระบบและค่าความจุไฮโดรเจนของวัสดุ (Total and material capacities) ที่ได้ในรอบแรกของตัวอย่าง LNL-10% LiH เท่ากับ 4.97 และ 3.90 wt. % ตามลำดับ ในขณะที่ตัวอย่าง LNL-30% LiH มีค่าอยู่ที่ 4.27 และ 3.67 wt. % ตามลำดับ ซึ่งค่าความจุไฮโดรเจนของวัสดุที่ได้ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH (3.90 และ 3.67 wt. % ตามลำดับ) สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DCS-TG-MS ที่อุณหภูมิ 330 °C (4.0 และ 3.50 wt. % ตามลำดับ) (รูปที่ 5) สำหรับในรอบถัดไป จะเห็นได้ว่าตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ทั้งสองตัวอย่างมีค่าความจุไฮโดรเจนโดยรวมของระบบและค่าความจุไฮโดรเจนของวัสดุที่ใกล้เคียงกันในช่วง 2.9-3.3 และ 2.3-2.6 wt. % ตามลำดับ และพบว่าการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรกเสร็จสิ้นภายใน 60 นาที ในขณะที่รอบที่ 2-6 ต้องใช้เวลานานกว่า 120 นาที ซึ่งหลังจากการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร ตัวอย่างหลังจากการทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนรอบที่ 6 ของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ทั้งสองตัวอย่าง ถูกนำไปทดสอบด้วยเทคนิค DSC-TG-MS อีกครั้งเพื่อยืนยันว่าตัวอย่างยังคงไม่ได้มีการปล่อยแก๊ส NH_3 ออกมาแม้ผ่านการทำปฏิกิริยาไปแล้วหลายรอบ

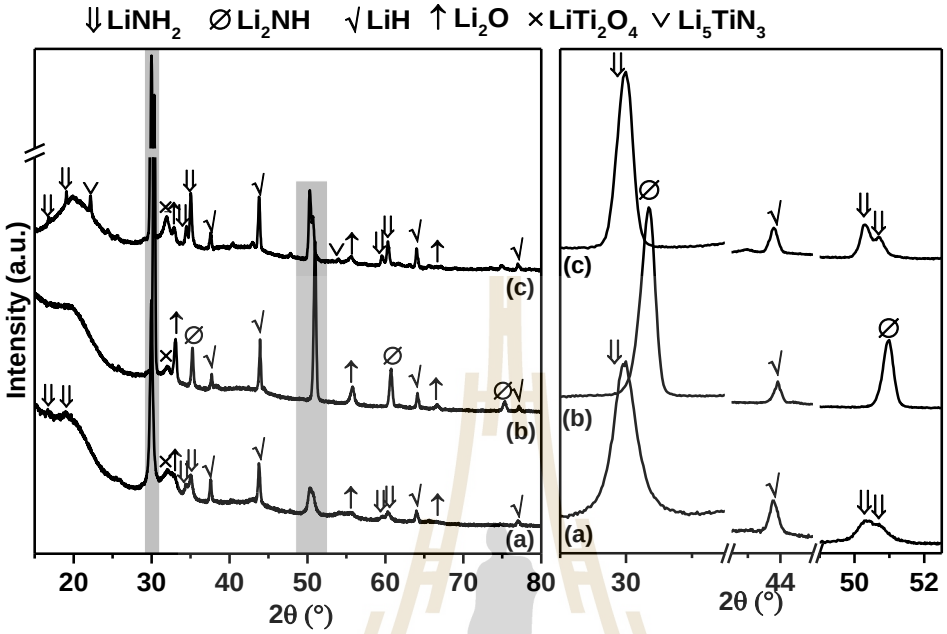
(A) (B)



รูปที่ 8 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC-TG-MS ของตัวอย่าง LNL-10% LiH (A) และ LNL-30% LiH.(B) หลังจากการทำปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจนรอบที่ 6

จากรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่า ทั้งสองตัวอย่างเกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน โดยตัวอย่าง LNL-10% LiH มีการปล่อยแก๊สออกมาทั้ง H_2 และ NH_3 ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกันที่ ~250 และ 400 °C ส่งผลให้มีค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงรวมมากถึง 8.20 wt. % (รูปที่ 8 (A)) แต่สำหรับตัวอย่าง LNL-30% LiH พบเพียงสัญญาณของ H_2-MS ที่อุณหภูมิช่วง 250-400 °C โดยมีปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยมาอยู่ที่ 4.10 wt. % (รูปที่ 8 (B)) ซึ่งค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ 330 °C ของตัวอย่าง LNL-10% LiH และ LNL-30% LiH อยู่ที่ 2.40 และ 2.10 wt. % ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกันกับปริมาณแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 2-6 (2.3-2.6 wt. %) (รูปที่ 7) และเมื่อพิจารณาปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ทั้งสองตัวอย่าง จะได้ว่า ตัวอย่าง LNL-30% LiH ปล่อยเพียง H_2 แต่ตัวอย่าง LNL-10% LiH ปล่อยออกมาทั้ง NH_3 และ H_2 ดังนั้นประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรของตัวอย่าง LNL-30% LiH จึงมากกว่าของตัวอย่าง LNL-10% LiH ซึ่งประสิทธิภาพในการยับยั้งการปลดปล่อยแก๊ส NH_3 ของตัวอย่าง LNL-30% LiH อาจเนื่องมากการมีปริมาณ LiH (จากชั้นของ LiH ที่ผสม MWCNTs) ที่เพียงพอสำหรับทำปฏิกิริยากับ NH_3 เพื่อให้ได้ H_2 ออกมา (สมการที่ (3)) สำหรับสาเหตุที่มี NH_3 ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง LNL-10% LiH ก็

อาจเนื่องมาจากการหลุด และ/หรือ การแตกออกของชั้น LiH อันเนื่องมาจากการหดและขยายตัวของเม็ดตัวอย่างในระหว่างการทำปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร

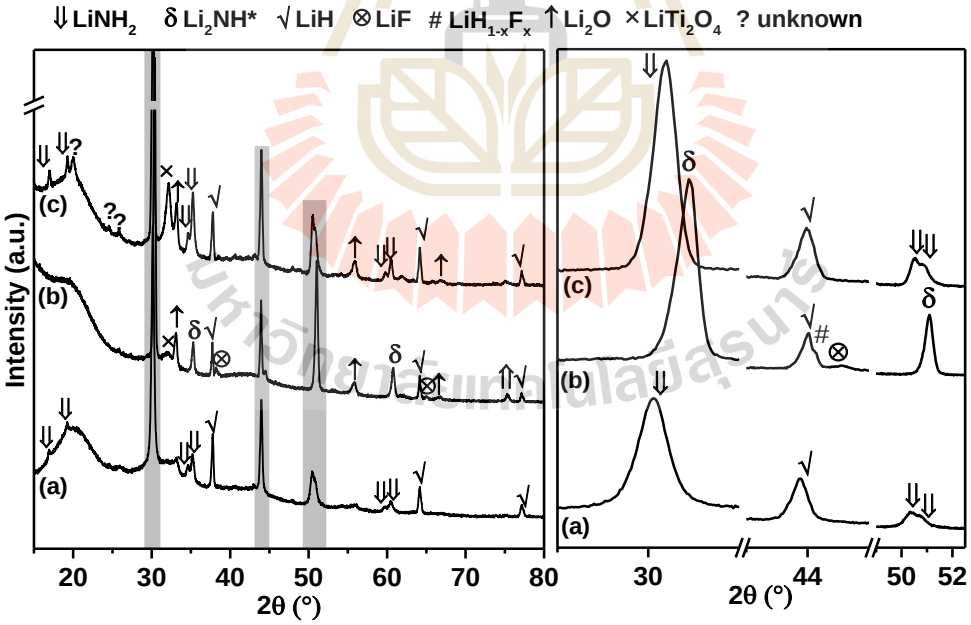


รูปที่ 9 สเปกตรา PXD ของตัวอย่าง LNL-10%LiH ที่เตรียมได้ (a), หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (b) และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 (c)

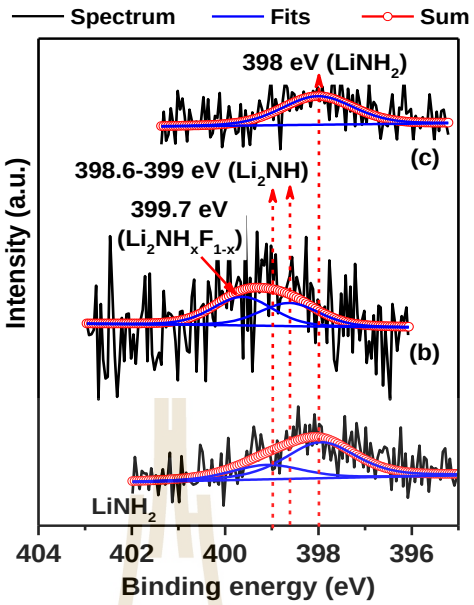
เนื่องจากปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างที่เกิดขึ้นค่อนข้างคงที่ในระหว่างรอบที่ 2-6 ดังนั้นตัวอย่างหลังถูกทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนในรอบสุดท้ายจึงถูกเลือกเพื่อนำมาใช้ในการศึกษาว่าเกิดอะไรขึ้นบ้างในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน ซึ่งจากผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่เตรียมได้และภายหลังการถูกนำไปทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนด้วยเทคนิค PXD และ XPS พบว่า สเปกตรา PXD ของตัวอย่าง LNL-10% LiH ที่เตรียมได้ แสดงพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $LiNH_2$ LiH Li_2O และ $LiTi_2O_4$ และตัวอย่างภายหลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 พบพีคของ Li_2NH LiH, Li_2O และ $LiTi_2O_4$ (รูปที่ 9 (a-b)) สำหรับตัวอย่างภายหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 พบว่ามีพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $LiNH_2$ และ Li_5TiN_3 เป็นหลัก และยังมีพีคของเฟสอื่นๆ ที่ถูกพบในตัวอย่างหลังเตรียมและหลังการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (เช่น LiH, Li_2O, and $LiTi_2O_4$) (รูปที่ 9 (c)) การเกิด Li_2NH และ $LiNH_2$ หลังจากการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนตามลำดับ เป็นการยืนยันว่าวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ (ตาม

สมการที่ (1)) ส่วนการที่พบพีคของ LiH ตลอดเวลา ก็เนื่องมาจากการมี LiH ส่วนเกินจากการเพิ่มชั้นของ LiH ที่ผสม MWCNTs เข้าไปในตัวอย่าง และการเกิดเฟส Li_2O และ $LiTi_2O_4$ ก็อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออซิเดชั่นกับอากาศ และ/หรือ ความชื้นในระหว่างการทดลองของเฟสที่มี Li เป็นองค์ประกอบและสารประกอบของ Li-Ti ที่เกิดภายในตัวอย่างตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า $LiTi_2O_4$ สามารถช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออน Li^+ ระหว่าง LiH กับ $LiNH_2$ ซึ่งส่งผลที่ดีต่อการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH [37] และยิ่งไปกว่านั้น Li_5TiN_3 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง $LiNH_2$ กับ Ti (จาก TiF_4) สามารถช่วยดูดซับ NH_3 ที่เกิดขึ้น กลายเป็นเฟสที่มีโครงสร้างเป็น $Li_5TiN_3(NH_3)_x$ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยปรับปรุงปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ Li-N-H [36] การลดลงอย่างมีนัยสำคัญของปริมาณแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรของตัวอย่าง LNL-10% LiH (รูปที่ 7) จึงสามารถอธิบายได้จากการเกิดเฟสที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ เช่น Li_2O $LiTi_2O_4$ และ Li_5TiN_3

(A)



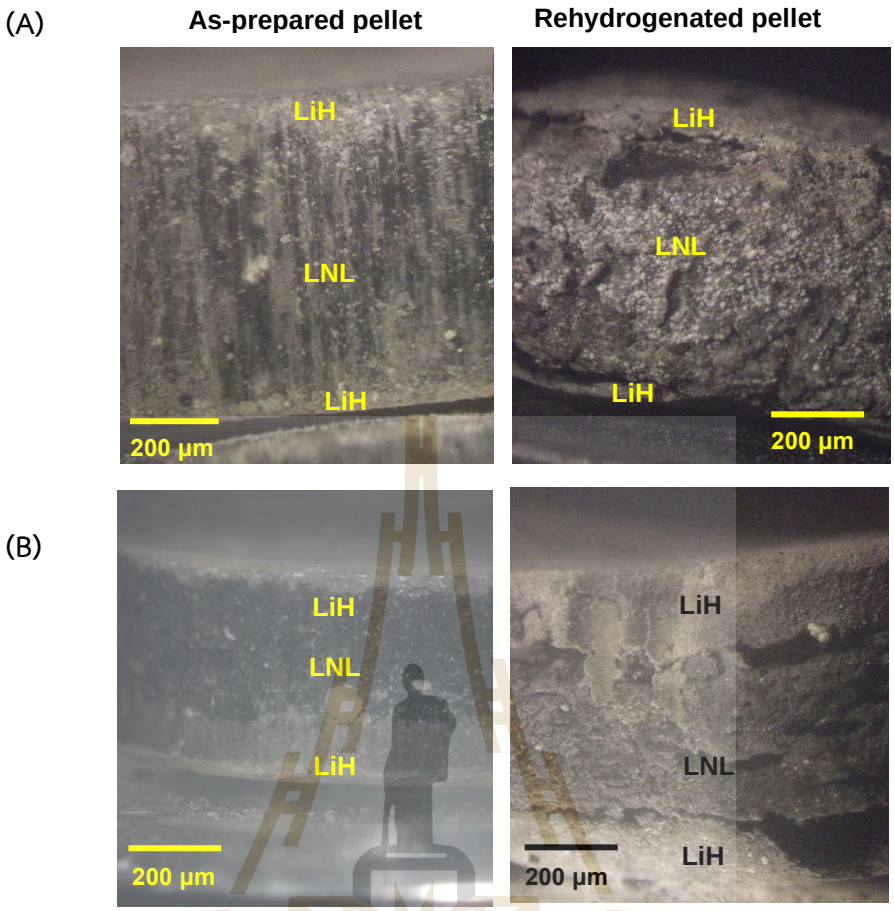
(B)



รูปที่ 10 สเปกตรา PXD (A) และ N 1s XPS (B) ของตัวอย่าง LNL-30%LiH ที่เตรียมได้ (a) หลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 (b) และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 (c) และ $LiNH_2$ ชนิดผงที่ถูกบดละเอียด

สำหรับสเปกตรัม PXD ของตัวอย่าง LNL-30% LiH ที่เตรียมได้ พบพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $LiNH_2$ และ LiH (รูปที่ 10 (A) (a)) ตัวอย่างภายหลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 พบพีคของ Li_2NH* Li_2O LiH และ LiF ร่วมกับเฟส $LiH_{1-x}F_x$ ซึ่งมีขนาดผลึกอยู่ระหว่างของ LiH และ LiF (รูปที่ 10 (A) (b)) โดยพีคที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของเฟส Li_2NH* พบว่ามีค่า 2θ ที่ลดต่ำลง (~0.1°) เมื่อเปรียบเทียบกับพีคของ Li_2NH ดังแสดงในรูปที่ 9 (b) บ่งบอกว่ามีการขยายตัวของ Unit cell ของ Li_2NH ที่อาจมาจากการเกิดการแทนที่ของอะตอม H ด้วย F ในโครงสร้าง Li_2NH ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรเช่นเดียวกันกับการเกิด $LiH_{1-x}F_x$ (รูปที่ 10 (A) (b)) ในส่วนของตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 พบว่า มีพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $LiNH_2$ $LiTi_2O_4$ LiH และ สาร unknown (รูปที่ 10 (A) (c)) ซึ่งการเกิดของเฟส Li_2NH* และ $LiNH_2$ หลังจากการทำปฏิกิริยาปลดปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจนตามลำดับเป็นการยืนยันว่าวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH สามารถผันกลับได้ นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค XPS ในการยืนยันการแทนที่ของอะตอม F ในโครงสร้างของ Li_2NH เพื่อเกิดเป็น $Li_2NH_{1-y}F_y$ (หรือ Li_2NH*) โดยจากรูป

ที่ 10 (B) จะเห็นได้ว่า สเปกตรัม N 1s XPS ของตัวอย่าง $LiNH_2$ ที่บดละเอียด มีพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $LiNH_2$ และ Li_2NH ปรากฏที่ตำแหน่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 398 และ 398.6 eV ตามลำดับ ซึ่งการปรากฏของเฟส Li_2NH ในตัวอย่าง $LiNH_2$ ที่บดละเอียด อาจเนื่องมาจากการสลายตัวบางส่วนของ $LiNH_2$ ในระหว่างการบดด้วยเทคนิค ball milling สำหรับสเปกตรัม N 1s XPS ของตัวอย่างภายหลังทำปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 5 พบว่า มีพีคของ Li_2NH ที่ตำแหน่ง 399 eV ร่วมกับอีกหนึ่งพีคที่มีค่าพลังงานสูงขึ้นที่ตำแหน่ง 399.7 eV (รูปที่ 7 (B) (b)) ซึ่งโดยทั่วไปเมื่อ N มีการเกิดพันธะกับอะตอมที่มีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนที่มากขึ้น (ค่า Electronegativity, EN สูง) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกของอะตอม N จะลดลง ทำให้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวใน 1s orbital มีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้น ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่สูงขึ้น (ที่ 399.7 eV) เมื่อเทียบกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ N-H ของ Li_2NH (ที่ 399 eV) จึงบ่งบอกว่าอะตอมของ N มีการเกิดพันธะกับอะตอมที่มีความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนที่มากขึ้น ซึ่งในกรณีของงานวิจัยนี้น่าจะเป็นการเกิดพันธะ N-F และยิ่งไปกว่านั้น ด้วยรัศมีโควาเลนต์ของอะตอม H (0.31 Å) ที่ใกล้เคียงกันกับรัศมีของอะตอม F (0.57 Å) ทำให้แน่ใจได้ว่า มีการแทนที่ของอะตอม F ใน Li_2NH เกิดเป็น $Li_2NH_{1-y}F_y$ อย่างแน่นอน ซึ่งก่อนหน้านี้ได้มีการรายงานไว้แล้วจำนวนมากเกี่ยวกับการแทนที่ของอะตอม F ที่ตำแหน่งอะตอมของ H ในสารประกอบไฮไดรด์หลายชนิด เช่น $LiBH_4$ [43-44] $Ca(BH_4)_2$ [45] และ Na_3AlH_6 [46-47] โดยจากการศึกษาแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกของเฟสที่อยู่ในสถานะกึ่งเสถียร (Metastable phase) ของ $Li_4B_4H_{16-x}F_x$ ($0 \le X \le 16$) ที่เกิดจากการแทนที่ของอะตอม F ใน $LiBH_4$ พบว่า มีผลทำให้ความเสถียรของ $LiBH_4$ ลดลง สำหรับในงานวิจัยนี้ ตัวอย่าง LNL-30 %LiH ไม่เพียงแต่จะมีปริมาณของ LiH ที่เพียงพอในการทำปฏิกิริยากับ NH_3 เพื่อผลิต H_2 (สมการที่ (3)) แต่ยังมีเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ได้แก่ $LiH_{1-x}F_x$ และ $Li_2NH_{1-y}F_y$ ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH โดยเห็นได้จากปริมาณไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง LNL-10% LiH (รูปที่ 7) ซึ่งในส่วนของกลไกการเกิดปฏิกิริยาและผลของเฟสที่มีการแทนที่ด้วยอะตอม F ที่มีต่อคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH จะถูกศึกษาเพิ่มเติมในงานถัดไป



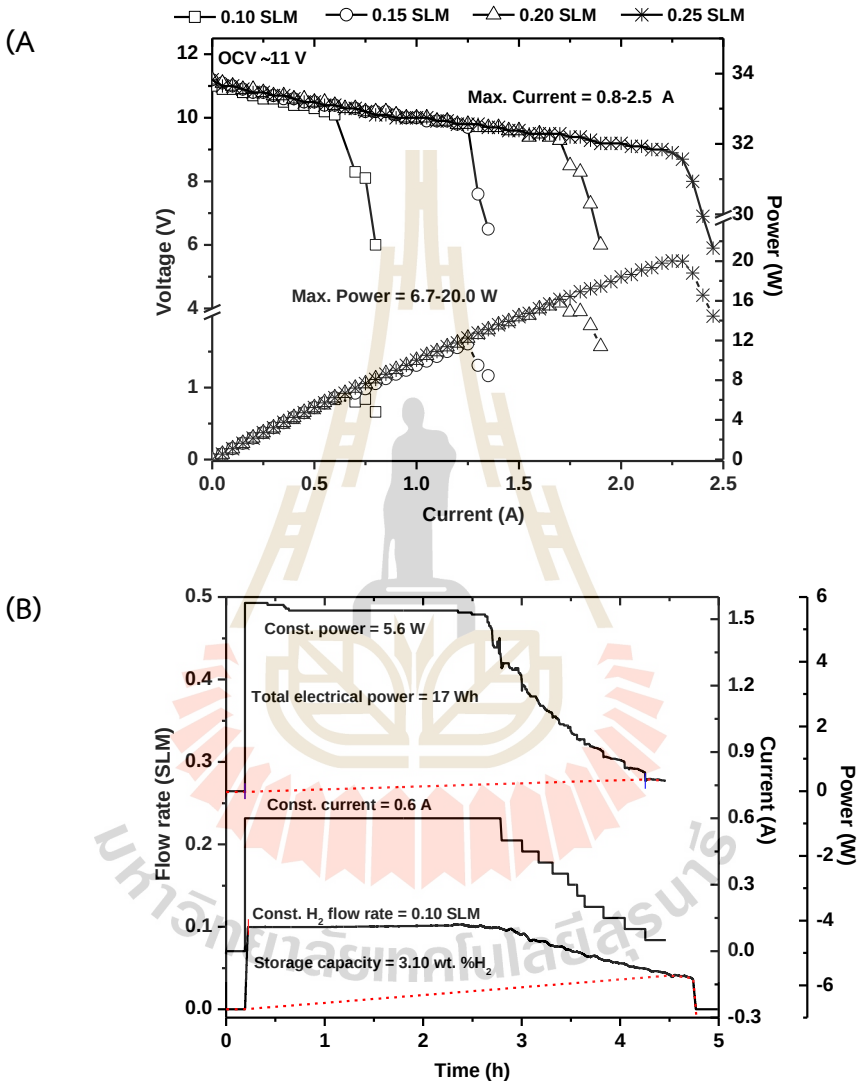
รูปที่ 11 ภาพถ่ายจากกล้อง Microscope ของตัวอย่างแบบอัดเม็ดที่เตรียมได้ และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 ของตัวอย่าง LNL-10% LiH (A) และ LNL-30% LiH (B)

นอกจากนี้ จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ที่เตรียมได้และหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 เห็นว่า ตัวอย่าง LNL-10% LiH ที่เตรียมได้ มีชั้นที่หนาแน่นของ LNL อยู่ตรงกลางและถูกประกบด้วยชั้นบาง ๆ ของ LiH ที่ผสม MWCNTs (รูปที่ 11 (A)) แต่ในส่วนของตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 6 มีรูพรุนและรอยแตกเกิดขึ้นจำนวนมากในชั้นของ LNL และมีการหลุด/แยกออกของชั้น LiH ที่ผสม MWCNTs ที่อาจเกิดขึ้นจากการหดและขยายตัวของเม็ดตัวอย่างในระหว่างการทำปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร (รูปที่ 11 (A)) ซึ่งตรงจุดนี้สามารถนำมาใช้อธิบายถึงสาเหตุที่มีแก๊ส NH_3 ถูกปล่อยออกมาได้ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรของตัวอย่าง LNL-10% LiH (รูปที่ 11) สำหรับลักษณะของตัวอย่าง LNL-30% LiH ที่เตรียมได้

จะเห็นว่า มีชั้นของ LNL ที่ถูกอัดแน่นอยู่ตรงกลางและถูกประกบด้วยชั้นที่ค่อนข้างหนาของ LiH ที่ผสม MWCNTs (รูปที่ 11 (B)) และหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร จะเห็นได้ว่า ในชั้นของ LNL มีความพรุนและเกิดรอยแตกเช่นเดียวกันกับในกรณีของตัวอย่าง LNL-10% LiH แต่ชั้นของ LiH ที่ผสม MWCNTs ยังคงมีสภาพดีอยู่ (ตามรูปที่ 11 (B)) ทำให้ตัวอย่าง LNL-30% LiH ยังคงความสามารถในการยับยั้งการปล่อยแก๊ส NH_3 ในระหว่างการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรได้

เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่ได้จากตัวอย่างวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH มีปริมาณน้อยและไม่เหมาะสมที่จะไปใช้งานร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) ขนาด 20 วัตต์ ดังนั้นในการทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนจากถังกักเก็บ ทางคณะผู้วิจัยจึงทำการศึกษาโดยใช้ถังกักเก็บขนาด 96 mL ที่บรรจุวัสดุไฮไดร์ชนิด MgH_2 ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา TiF_4 ร่วมกับ MWCNTs (MgH_2-TiF_4-CNT∼46 กรัม) ซึ่งจากผลการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit voltage, OCV) ของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ถูกป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปที่อัตราการไหลที่แตกต่างกันในช่วง 0.10-0.25 SLM มีค่าใกล้เคียงกัน (~11 V) (รูปที่ 12 (A)) ซึ่งใกล้เคียงกันกับค่า OCV ที่ทางผู้ผลิตได้ระบุไว้ (~12 V) ค่ากระแสสูงสุดและกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 0.8 เป็น 2.5 A และจาก 6.7 เป็น 20.0 W ตามลำดับ เมื่ออัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น แม้ว่ากระแสและกำลังไฟฟ้าสูงสุดจะได้จากการใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 0.25 standard L/min (SLM) แต่ถังเก็บไฮโดรเจนสามารถรักษาอัตราการไหลนี้ได้เพียง ~30 นาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกทำการศึกษาโดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 0.10 SLM ในการจ่ายให้กับเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC โดยจะทำการดึงกระแสจากจาก PEMFC ด้วยอัตราคงคงที่ที่ 0.6 A ซึ่งจากรูปที่ 12 (B) จะเห็นได้ว่า ในช่วงที่อัตราการไหลของแก๊สคงที่ ค่ากระแสและกำลังไฟฟ้าคงที่อยู่ที่ 0.6 A และ 5.6 W ตามลำดับเป็นระยะเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง 30 นาที หลังจากนั้นอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนจะค่อยๆลดลงเนื่องจากแรงดันและปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากถังกักเก็บที่ไม่เพียงพอ ทำให้ทั้งกระแสและกำลังไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ลดลงไปด้วย โดยความจุไฮโดรเจนที่ได้จากถังกักเก็บทั้งหมดที่จ่ายให้กับเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC มีค่าเท่ากับ 3.10 wt. % ซึ่งทำให้ได้กำลังไฟฟ้ารวม 17 Wh แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFCs ที่นำมาใช้ในการทดสอบต้องการอัตราการไหลของแก๊สที่คงที่ที่ 0.28 L/min เพื่อให้ทำงานได้เต็มสมรรถนะ ดังนั้นหากต้องการปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นสำหรับ

วัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT ก็อาจจะทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้กับถังกักเก็บ (ให้ $T_{initial}$ เพิ่มขึ้นมาอยู่ในช่วง 330-335 °C) เพื่อให้วัสดุตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ดีขึ้นและสามารถทำให้เซลล์เชื้อเพลิง PEMFCs ทำงานได้เต็มสมรรถนะ



รูปที่ 12 กราฟโพลาไรเซชัน (A) และประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้า (B) ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ใช้แหล่งจ่ายไฮโดรเจนเป็นถังกักเก็บที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT

บทที่ 5
บทสรุป

วัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH ที่เติม TiF_4-MWCNTs ถูกอัดเป็นเม็ดโดยมีชั้นของ LiH ที่ผสม MWCNTs (10-30 wt. %) ประกบอยู่เพื่อยับยั้งการปลดปล่อย NH_3 ทำให้ประสิทธิภาพการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนและการผันกลับได้ดีขึ้น ในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก ตัวอย่าง $LiNH_2$-LiH แบบอัดเม็ดปล่อย NH_3 ออกมาพร้อมกันกับ H_2 ในขณะที่ตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ปล่อยไฮโดรเจนโดยไม่มีการปล่อย NH_3 ดังนั้น การศึกษาในขั้นต่อมาจึงเป็นการศึกษาผลของปริมาณของ LiH ที่ผสม MWCNTs (10 และ 30 wt. %) ที่มีต่อการอัตราเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของวัสดุคอมโพสิท $LiNH_2$-LiH คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อย/กักเก็บไฮโดรเจนในรอบแรกของทั้งสองตัวอย่างจะใกล้เคียงกัน (3.5-4.0 wt. % H_2 ในวลา 60 นาที) แต่ในรอบที่ 2-6 ปริมาณแก๊สที่ปล่อยออกมาจากทั้งคู่อยู่ที่ 2.3-2.6 wt. % ซึ่งก็เป็นการปล่อยแก๊สผสม H_2+NH_3 และการปล่อย H_2 เพียงอย่างเดียวจากของตัวอย่าง LNL แบบอัดเม็ดที่ประกบด้วยชั้น LiH ปริมาณ 10 และ 30 wt. % ตามลำดับ การลดลงของปริมาณไฮโดรเจนในระหว่างการทำปฏิกิริยาแต่ละรอบ เกิดจากการเกิดเฟสอื่นที่ไม่สามารถผันกลับได้ เช่น Li_2O, $LiTi_2O_4$, และ Li_5TiN_3 (เกิดเฉพาะในตัวอย่างที่เติมของ LiH ที่ผสม MWCNTs ปริมาณ 10 wt. %) การยับยั้งการปล่อย NH_3 ที่มีประสิทธิภาพพบในตัวอย่าง LNL-30% LiH เกิดจากการที่มีปริมาณของ LiH ที่เพียงพอในการปกคลุมวัสดุคอมโพสิทของ $LiNH_2$-LiH เพื่อทำปฏิกิริยากับ NH_3 ซึ่งเป็นผลให้ปริมาณไฮโดรเจนดีขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาแบบเป็นรอบ นอกจากนี้การแทนที่ของอะตอม H ด้วยอะตอมของ F ใน LiH และ Li_2NH เกิดเป็น $LiH_{1-x}F_x$ และ $Li_2NH_{1-y}F_y$ ตามลำดับ ถูกพบในระหว่างการเปิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LNL-30% LiH น่าจะเป็นตัวที่ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์และการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของระบบ Li-N-H และในส่วนของการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ต่อกับถังกักเก็บที่บรรจุวัสดุ MgH_2-TiF_4-CNT (ใช้อัตราการไหลของแก๊สคงที่=0.1 SLM) พบว่า ค่ากระแสและกำลังไฟฟ้าคงที่อยู่ที่ 0.6 A และ 5.6 W ตามลำดับ นาน 2 ชั่วโมง 30 นาที โดยความจุไฮโดรเจนที่ได้จากถังกักเก็บทั้งหมดที่จ่ายให้กับเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC มีค่าเท่ากับ 3.10 wt. % ซึ่งทำให้ได้กำลังไฟฟ้ารวม 17 Wh

บรรณานุกรม

[1] https://www.iea.org/weo2017/ (accessed on July 11, 2018)

[2] แผนพัฒนากำลังผลิตไฟฟ้าของประเทศไทย พ.ศ. 2558 - 2579 (PDP2015), กระทรวงพลังงาน (http://www.eppo.go.th/images/POLICY/PDF/PDP_TH.pdf) (accessed on July 11, 2018)

[3] https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energyeconomics/statisti cal-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf (accessed on July 13,2018)

[4] https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement (accessed on July 13,2018)

[5] https://www.nature.org/ourinitiatives/urgentissues/global-warming-climate-change/ the parisagreement-what-does-it-mean.xml (accessed on July 12, 2018)

[6] https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en (accessed on July 12, 2018)

[7] http://www.dede.go.th/download/files/AEDP2015_Final_version.pdf (accessed on October 24, 2018)

[8] Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Li H-W. Hydrogen-A sustainable energy carrier. Prog Nat Sci Mat Int 2017, 27, 34-40.

[9] https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage (accessed on July 13, 2018)

[10] Sattler G. Fuel cells going on-board. J Power Sources 2000, 86, 61-67.

[11] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature 2001, 414, 353-358.

[12] http://world.honda.com/FuelCell/HydrogenStation/SHS/ (accessed on July 12, 2018)

[13] Nakazawa K. Honda's activities for hydrogen society. Grand Renewable Energy 2018, Yokohama, Japan.

[14] Godula-Jopek A, Jehle W, Wellnitz J. Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

[15] Weidenthaler C, Felderhoff M. Solid-state hydrogen storage for mobile applications: Quo Vadis?. Energy Environ Sci 2011, 4, 2495-2502.

[16] Lide DR. CRC handbook of Chemistry and Physics, 88th ed., CRC Press 2017.

[17] Sloth M. 48 hours to build a hydrogen refueling station, 3 minutes to fuel: 10+ years to profit. Fuel Cell Bull 2013, 5, 12-14.

[18] von Helmolt R, Eberle U. Fuel cell vehicles: status 2007. J Power Sources 2007, 165, 833-834.

[19] Jensen JO, Vestbø AP, Li Q, Bjerrum NJ. The energy efficiency of onboard hydrogen storage. J Alloys Compd 2007, 446-447, 723-728.

[20] Technical Assessment: Cryo-Compressed Hydrogen Storage for Vehicular Applications, U.S. Department of Energy Hydrogen Program (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/cryocomp_report.pdf). (accessed on July 13,2018)

[21] Fernández Albanesi L, Arneodo Larochette P, Gennari FC. Destabilization of the $LiNH_2$-LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation. Int J Hydrogen Energy 2013, 38, 12325-12334.

[22] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan KL. Interaction between lithium amide and lithium hydride. J Phys Chem B 2003, 107, 10967-10970.

[23] Chen P, Xiong Z, Luo J, Lin J, Tan KL. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. Nature 2002, 420, 302-304.

[24] Shaw LL, Osborn W, Markmaitree T, Wan X. The reaction pathway and rate-limiting step of dehydrogenation of $LiNH_2$-LiH mixture. J Power Sources 2008, 177, 500-505.

[25] Varin RA, Czujko T, Wronski ZS. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Sceince+Bussiness Media, New York, NY 10013, USA, 2009.

[26] Dong BX, Ge J, Teng YL, Gao JJ, Song L. Improved dehydrogenation properties of the $LiNH_2$-LiH system by doping with alkaline metal hydroxides. J Mater Chem 2015, 3, 905-911.

[27] Dong BX, Gao JJ, Tan H, Teng YL, Wang L., Liu WL. Hydrogen desorption improvement of the $LiNH_2$-LiH-KF composite. Int J Hydrogen Energy 2016, 41, 16122-16128.

[28] Dong BX, Wang LZ, Teng YL, Li ZW, Zhao J. Superior effect of RbF on decreasing the dehydrogenation operating temperature of the $LiNH_2LiH$ system. J Alloys Compd 2017, 697, 62-67.

[29] Ping C, Feng BQ, Ge J, Li GZ, Zhu W, Teng YL, Zhang YR, Dong BX. Cyclic reaction-induced enhancement in the dehydrogenation performances of the KNH_2-doped $LiNH_2$ and LiH system. Int J Hydrogen Energy 2020, 45, 25927-25934.

[30] Nayebossadri S, Aguey-Zinsou KF, Guo ZX. Effect of nitride additives on Li-N-H hydrogen storage system. Int J Hydrogen Energy 2011, 36, 7920-7926.

[31] Du L, Mauer G, Vaben R. Reaction behavior of the Li-N-H hydrogen storage system with boron nitride as an additive. Metall Mater Trans 2015, 2, 50-57.

[32] Aguey-Zinsou KF, Yao J, Guo ZX. Reaction paths between $LiNH_2$ and LiH with effects of nitrides. J Phys Chem B 2007, 11, 12531-12536.

[33] Lin HJ, Li HW, Murakami H, Akiba E. Remarkably improved hydrogen storage properties of $LiNH_2$-LiH composite via the addition of CeF_4. J Alloys Compd 2018, 735, 1017-1022.

[34] Isobe S, Ichikawa T, Hanada N, Leng HY, Fichtner M, Fuhr O, Fujii H. Effect of Ti catalyst with different chemical form on Li-N-H hydrogen storage properties. J Alloys Compd 2005, 404-406, 439-442.

[35] Ichikawa T, Hanada N, Isobe S, Leng H, Fujii H. Mechanism of novel reaction from $LiNH_2$ and LiH to Li_2NH and H_2 as a promising hydrogen storage system. J Phys Chem B 2004, 108, 7887-7892.

[36] Teng YL, Ichikawa T, Kojima Y. Catalytic effect of Ti-Li-N compounds in the Li-N-H system on hydrogen desorption properties. J Phys Chem C 2011, 115, 589-593.

[37] Zhang T, Isobe S, Matsuo M, Orimo SI, Wang Y, Hashimoto N, Ohnuki S. Effect of lithium-ion conduction on hydrogen desorption of $LiNH_2$-LiH solid composite. ACS Catal 2015, 5, 1552-1555.

[38] Varin RA, Jang M. The effects of graphite on the reversible hydrogen storage of nanostructured lithium amide and lithium hydride ($LiNH_2$-1.2LiH) system. J Alloys Compd 2011, 509, 7143-7151.

[39] Nicholls D, Anthony Ryan T. The reactions of titanium (III) chloride and bromide and of titanium (II) chloride and bromide with ammonia. J Inorg Nucl Chem 1977, 39, 961-964.

[40] Tsumuraya T, Shishidou T, Oguchi T. Theoretical analysis of x-ray absorption spectra of Ti compounds used as catalysts in lithium amide/imide reactions. Phys Rev B 2008, 77, 235114.

[41] 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, 42-46.

[42] Kojima Y, Kawai Y. IR characterization of lithium imide and amide. J Alloys Compd 395, 2005, 236-239.

[43] Yin L, Wang P, Fang Z, Cheng H. Thermodynamically tuning $LiBH_4$ by fluorine anion doping for hydrogen storage: A density functional study. Chem Phys Lett 2008, 450, 318-321.

[44] Corno M, Pinate E, Ugliengo P, Baricco M. A computational study on the effect of fluorine substitution in $LiBH_4$. J Alloys Compd 2011, 509, S679-S683.

[45] Gosalawit-Utke R, Suarez K, Bellosta von Colbe JM, Bösenberg U, Jensen TR, Crenius Y, Bonatto Minella C, Pistidda C, Barkhordarian G, Schulze M, Klassen M, Bormann R, Dornheim M. $Ca(BH_4)_2$-MgF_2 reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms and kinetic properties. J Phys Chem C 2011, 115, 3762-3768.

[46] Eigen N, Bösenberg U, Bellosta von Colbe J, Jensen TR, Cerenius Y, Dornheim M, Klassen T, Bormann R. Reversible hydrogen storage in NaF-Al composites. J Alloys Compd 2009, 447, 76-80.

[47] Brinks HW, Fossdal A, Hauback BC. Adjustment of the stability of complex hydrides by anion substitution. J Phys Chem C 2008, 112, 5658-5661.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย) ระพี อูทเคอ

(ภาษาอังกฤษ) Rapee Utke

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ดร.

หน่วยงานที่อยู่ที่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สานักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

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

โทรศัพท์ 044-224-654โทรสาร 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

สาขาวิชาการที่มีความชานาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

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

ผลงานวิจัย

1. S. Thiangviriya, P. Plerdsranoy, A. Hagenah, T.T. Le, P. Kidkhunthod, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, C. Pistidda, **R. Utke***, Effects of Ni-loading contents on dehydrogenation kinetics and reversibility of Mg_2FeH_6, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 32099 - 32109.
2. 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

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 5427-5440.

3. 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*, 2021, 288, 119608.
4. 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.
5. C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke*,** Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $LiNH_2$-LiH based small hydrogen storage tank by doping with TiF4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
6. S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. CHanlek, O. Utke, **R. Utke***, Enhanced hydrogen sorption of $LiBH_4$-$LiAlH_4$ by quenching dehydrogenation, ball milling, and doping with MWCNTs, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 136, 109202.
7. S. Thiangviriya, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke***, MgH_2-TiF_4-MWCNTs based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
8. S. Thiangviriya, 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 $2LiBH_4$-MgH_2 doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
9. P. Dansirima, S. Thiangviriya, P. Plerdsranoy, O. Utke, **R. Utke***, Small hydrogen storage tank filled with $2LiBH_4$-MgH_2 nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

10. P. Plerdsranoy, S. Thiangviriya, P. Dansirima, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, **R. Utke***, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon
11. nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.
12. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, P. Plersranoy, **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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

18. 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.

19. 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.

20. **R. Utke***, S. Thiangviriya, P. Javadian, T.R. Jensen, C. Milanese, T. Klassen, M. Dornheim, $2LiBH_4$-MgH_2 nanoconfined into carbon aerogel scaffold impregnated with $ZrCl_4$ for reversible hydrogen storage, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 169, 136.

21. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Ternary $LiBH_4$-MgH_2-$NaAlH_4$ hydride confined into nanoporous carbon hot for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.

22. F. Karimi*, P. K. Pranzas, C. Pistidda, J. A. Puszkiel, C. Milanese, U. Vainio, M. Paskevicius, T. Emmler, 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 $Ca(BH_4)_2$+MgH_2 system doped with NbF5 for solid-state hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 27328.

23. P. Plerdsranoy, S. Meethom, **R. Utke***, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined MgH_2-$NaAlH_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.

24. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Confined $LiBH_4$-$LiAlH_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2015, 40, 7083.

25. S. Thiangviriya, **R. Utke***, $LiBH_4$ nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2015, 40, 4167.

26. S. Thiangviriya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, **R. Utke***, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined $2LiBH_4$-$NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.

27. 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.

28. **R. Gosalawit-Utke***, S. Thiangviriya, P. Javadian, D. Laipple, C. Pistidda, N. Bergemann, C. Horstmann, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim, Effective nanoconfinement of $2LiBH_4$-MgH_2 via simply MgH_2 premilling for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 15614.

29. J. Puszkiel*, 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.

30. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. laipple, J. Puszkiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, $2LiBH_4$-MgH_2-$0.13TiCl_4$ confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 599, 78.

31. **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.

32. J. Puszkiel*, F. Gennari, P. A. Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Clobe, T. Klassen, M. Dornheim. Sorption behavior of the MgH_2-Mg_2FeH_6 hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 14618.

33. 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.

34. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puszkeil, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined $2LiBH_4$-MgH_2-$TiCl_3$ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 3275.

35. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined $2LiBH_4$-MgH_2 for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 1932.

36. 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-MgB_2 System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7010.

37. **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. $2LiBH_4$-MgH_2 in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 1526.

38. **R. Gosalawit-Utke***, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann. $Ca(BH_4)_2$-MgF_2 Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 3762.

39. **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.

40. 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 $Ca(BH_4)_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 2497.

41. 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.

42. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, **R. Gosalawit**, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolors Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner. Synthesis of amorphous $Mg(BH_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508, 212.
43. **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.
44. 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.
45. **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.
46. **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.
47. **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.
48. **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.
49. **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) จงสุทธามณี สิทธิเวช

(ภาษาอังกฤษ) Chongsutthamani Sitthiwet

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ (นักศึกษา)

หน่วยงานที่อยู่ที่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สานักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

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

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

Email: chongsutthamani@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2556 ว.ท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

พ.ศ. 2564 ว.ท.ม. (เคมี) กำลังศึกษาที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชานาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

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

ผลงานวิจัย

1. **C. Sitthiwet**, P. Plerdsranoy, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $LiNH_2$-LiH based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
2. S. Thiangviriya, P. Plerdsranoy, **C. Sitthiwet**, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, MgH_2-TiF_4-MWCNTs based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3. S. Thiangviriya, **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 $2LiBH_4$-MgH_2 doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
4. 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.
5. **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.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย) ประภัสสร เพลิดสระน้อย

(ภาษาอังกฤษ) Praphatsorn Plerdsranoy

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ

หน่วยงานที่อยู่ที่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สานักวิทยาศาสตร์ 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

สาขาวิชาการที่มีความชานาญพิเศษ (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. S. Thiangviriya, **P. Plerdsranoy**, A. Hagenah, T.T. Le, P. Kidkhunthod, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, C. Pistidda, R. Utke, Effects of Ni-loading contents on dehydrogenation kinetics and reversibility of Mg_2FeH_6, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 32099 - 32109.
2. **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:

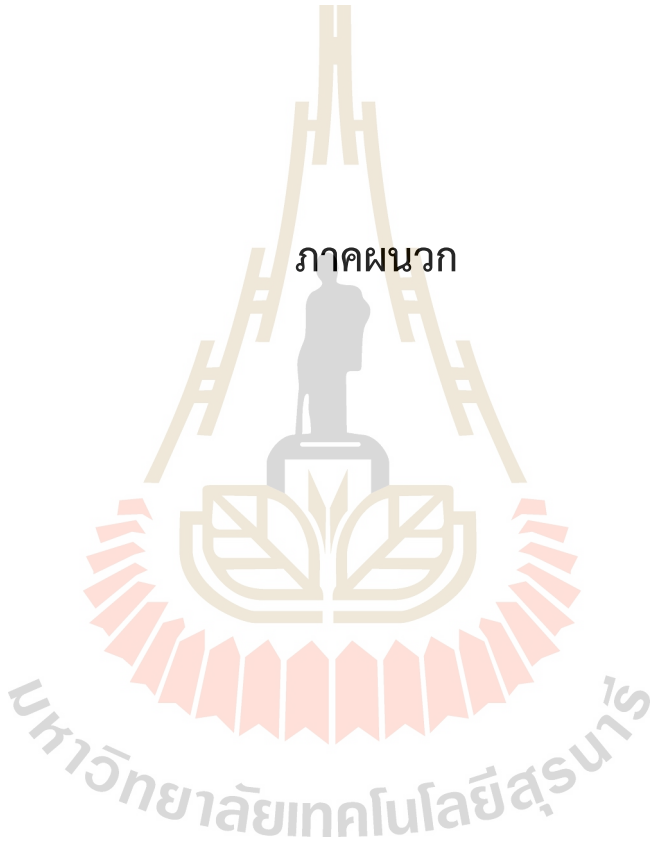
Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 5427-5440.

3. 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*, 2021, 288, 119608.
4. C. Sitthiwet, **P. Plerdsranoy**, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $LiNH_2$-LiH based small hydrogen storage tank by doping with TiF4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
5. S. Thiangviriya, **P. Plerdsranoy**, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, MgH_2-TiF_4-MWCNTs based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
6. S. Thiangviriya, 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 $2LiBH_4$-MgH_2 doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
7. P. Dansirima, S. Thiangviriya, **P. Plerdsranoy**, O. Utke, R. Utke, Small hydrogen storage tank filled with $2LiBH_4$-MgH_2 nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
8. **P. Plerdsranoy**, S. Thiangviriya, 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.
9. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, **P. Plersranoy,** 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.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Ternary $LiBH_4$-MgH_2-$NaAlH_4$ hydride confined into nanoporous carbon hot for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.
14. **P. Plerdsranoy**, S. Meethom, R. Utke, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined MgH_2-$NaAlH_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.
15. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Confined $LiBH_4$-$LiAlH_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2015, 40, 7083.
16. S. Thiangviriya, **P. Plerdsranoy**, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, R. Utke, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined $2LiBH_4$-$NaAlH_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.
17. **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.

ภาคผนวก

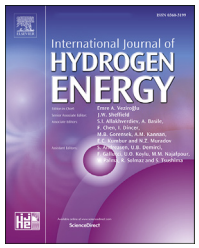


ภาคผนวก ก. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์แล้ว

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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



MgH_2–TiF_4-MWCNTs based hydrogen storage tank with central tube heat exchanger

Sophida Thiangviriya [a], *Praphatsorn Plerdsranoy* [a], *Chongsutthamani Sitthiwet* [a], *Palmarin Dansirima* [a], *Puttimate Thongtan* [a], *Priew Eiamlamai* [b], *Oliver Utke* [c], *Rapee Utke* [a,d,*]

[a] *School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*
[b] *Electrochemical Materials and System Laboratory, Materials for Energy Research Unit, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathum Thani 12120, Thailand*
[c] *Mechanical System Division, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*
[d] *Research Network NANOTEC-SUT on Advanced Nanomaterials and Characterization, School of Chemistry, Suranaree University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

HIGHLIGHTS

- H_2 sorption and reaction mechanisms of MgH_2–TiF_4-MWCNTs tank with heat exchanger.
- Reduced dehydrogenation time from 200 to ~120 min by improved hydrogen diffusion.
- Enhanced hydrogenation kinetics significantly due to superior heat transfer.
- Reversible capacity up to 5.60 wt % H_2 (82% of theoretical value) upon 20 cycles.
- Total electrical power of 17 Wh obtained from PEMFC stack by using 3.10 wt % H_2.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 May 2019
Received in revised form
29 May 2019
Accepted 1 June 2019
Available online 2 July 2019

Keywords:
Hydrogen sorption
Hydrides
Kinetics
Hydrogen permeability
Carbon
Exothermic hydrogenation

ABSTRACT

Improvement of hydrogen sorption kinetics of MgH_2–TiF_4-MWCNTs based tank by addition of central tube heat exchanger and enhancement of hydrogen diffusion is proposed. After doping with TiF_4 and MWCNTs, dehydrogenation temperature of MgH_2 decreases significantly (ΔT = up to 90 °C). Superior hydrogen permeability, favoring hydrogen sorption kinetics is detected at hydrogen supply side to the middle of the tank, while effective heat transfer during exothermic hydrogenation is assured by the temperature increment of heat exchanger fluid (compressed air at room temperature). Hydrogen desorption and absorption can be completed within 120–150 and 25 min, respectively, up to twice as fast as the tank without heat exchanger from the previous studies. Due to fast hydrogenation rate resulting in short reaction time at high equilibrium temperature (up to 390 °C), particle agglomeration and/or sintering of MgH_2 upon cycling are prevented. Enhanced de/rehydrogenation rates and suppression of MgH_2 particle growth during cycling yield to considerable reversibility upon 20 de/rehydrogenation cycles with storage capacity up to 5.60 wt % H_2 (82% theoretical value). By increasing operating temperature to 330–335 °C, hydrogen released with constant flow rate of 0.30 standard L/min is prolonged up to three times, favoring electrical power production of PEMFC stack. Electrical performances

* *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).
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.002
0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

obtained from PEMFC stack (13 single cells) supplied with hydrogen gas from MgH_2-based tank are also investigated.

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Magnesium hydride (MgH_2) has attracted particular attention as hydrogen storage medium because of high gravimetric and volumetric capacities (7.6 wt % H_2 and 110 gH_2/L, respectively), low cost, and natural abundance. However, high desorption enthalpy (75 kJ/mol H_2) and slow H diffusion coefficient in bulk state hampered its practical uses in hydrogen storage application [1,2]. Among several strategies to improve hydrogen sorption of MgH_2, catalytic and/or additive doping by ball milling technique have been intensively reported. However, kinetics of ball milled Mg/MgH_2 degraded rapidly during cycling due to grain growth of nanocrystalline Mg [2]. Introduction of carbon materials (e.g., activated carbon (AC), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), expanded natural graphite (ENG), carbon aerogel microspheres, graphene nanofibre, and carbon nanofibers (CNFs)) into MgH_2 not only prevented particle agglomeration upon cycling and surface oxidation, but also enhanced sorption properties, hydrogen diffusion and heat transfer for de/rehydrogenation [1,3–10]. By doping MgH_2 with 5 wt % CNFs slightly containing Ni impurity, dehydrogenation time (T = 300 °C) reduced from 240 to 20 min together with cycling stability upon five de/rehydrogenation cycles [5]. Besides carbon materials, transition metals (Ti, V, Mn, Fe, Ni, Nb, etc. [11,12]) as well as their oxides and halides (TiO_2, Fe_3O_4, Nb_2O_5, TiF_3, NbF_5, $TiCl_3$, etc. [13–17]) have been applied to improve kinetics of MgH_2. Transition metals affected charge transfer between Mg and H and created new bond with Mg by weakening Mg–H bond, while transition metal oxides and halides facilitated hydrogen sorption of MgH_2 via the formation of new active phases during de/rehydrogenation, such as $Mg_xNb_{1-x}O$ (MgH_2-0.2 mol % Nb_2O_5) and Ti–F–Mg (MgH_2-4 mol % TiF_3) [12,16,18,19]. Furthermore, synergistic effects of carbon materials and transition metals-based catalysts (e.g., carbon-supported nanocrystalline TiO_2, Pd–Ni bimetallic nanoparticles on mesoporous carbon, and Co nanoparticles on CNTs) on improving hydrogen sorption of MgH_2 have been widely studied [20–23].

For upscaling to hydrogen storage tank, de/rehydrogenation performances depends on not only sorption kinetics, but also thermal conductivity, hydrogen diffusion, and mechanical stability during cycling of hydride beds. Thermal conductivity of MgH_2 increased ~10 times in radial direction after doping with 20 wt % ENG and compaction into the pellet and compacted MgH_2-5 wt. % ENG based tank with tube heat exchanger and copper fins could absorb 5.8 wt % H_2 (T = 300 °C and p(H_2) = 10 bar) within 25 min [7]. Moreover, de/rehydrogenation rates (T = 300–330 °C under 1–11 bar H_2) of compacted MgH_2–Ti–V–Cr-ENG tank (270 mL) with compressed air flow heat exchanger were up to 3–4 times greater than the sample without ENG [24]. Nevertheless, high ENG content and compaction pressure resulted in deficient hydrogen diffusion through hydride beds, leading to poor hydrogen sorption kinetics [7,24,25].

Recently, we reported the performances and reaction mechanisms of small hydrogen storage tank without heat exchanger tightly packed with loose powder of MgH_2–TiF_4-AC [26]. Although homogeneous heat transfer in the radial direction of the tank was obtained by controlling inner diameter, slow hydrogenation rate and poor hydrogen diffusion yielded to inferior reversibility. For example, hydrogen capacity reduced from 4.5 wt % H_2 (the 1st-2nd cycles) to 3.4–3.6 wt % H_2 (the 3rd-15th cycles). In the present work, we would like to propose the development of hydrogenation performances of MgH_2-based tank (MgH_2–TiF_4-MWCNTs) by addition of central tube heat exchanger with compressed air as heat transfer fluid. Among several designs of heat exchangers for hydride-based tanks, for instance, inner spiral finned tube combined with outer conventional jackets and concentric triple-tube heat exchanger ($LaNi_5$-based tanks) [27–29], metallic honeycomb structure with hexagonal cells ($NaAlH_4$-based tank) [30], copper fins combined with central cooling tube (MgH_2-based tanks) [7,31], central tube heat exchanger is the most practical when convenience and efficiency during hydride packing are considered. By using the tank with comparable packing volume and inner diameter with the previous studies (96.2 mL and 35 mm, respectively) [26], homogeneous heat transfer (in the radial direction) can be achieved. Moreover, hydrogen diffusion is benefited by stainless steel (SS) mesh wrapped around the central tube heat exchanger and the room (~2 mm) between tank wall and SS mesh cylinder filled with the powder sample (Fig. 1 (A)). Kinetics, cycling stability, hydrogen storage capacities, and reaction mechanisms as well as electrical performances of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack combined with hydrogen storage tank are investigated.

Experimental details

As-received Mg powder (≥99.0%, Aldrich) was hydrogenated at 320 °C under 15–20 bar H_2 for 12 h to obtain as-prepared MgH_2. As-received TiF_4 (99%, Acros Organics) and as-prepared MgH_2 were milled for 3 and 5 h, respectively, by using a QM0.4L Planetary Ball Mill, Nanjing Chishun Science & Technology. As-prepared MgH_2 was doped with 5 wt % milled TiF_4 by milling for 3 h. Ball-to-powder weight ratio (BPR) and rotational speed were 10:1 and 580 rpm, respectively. To improve hydrogenation, the powder sample of MgH_2-5 wt. % TiF_4 was pressurized under 10–15 bar H_2 at 250 °C for 2 h. Multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) purchased from Nano Generation Co., Ltd., Thailand was treated at 500 °C under vacuum for 3 h to remove oxygen and moisture.

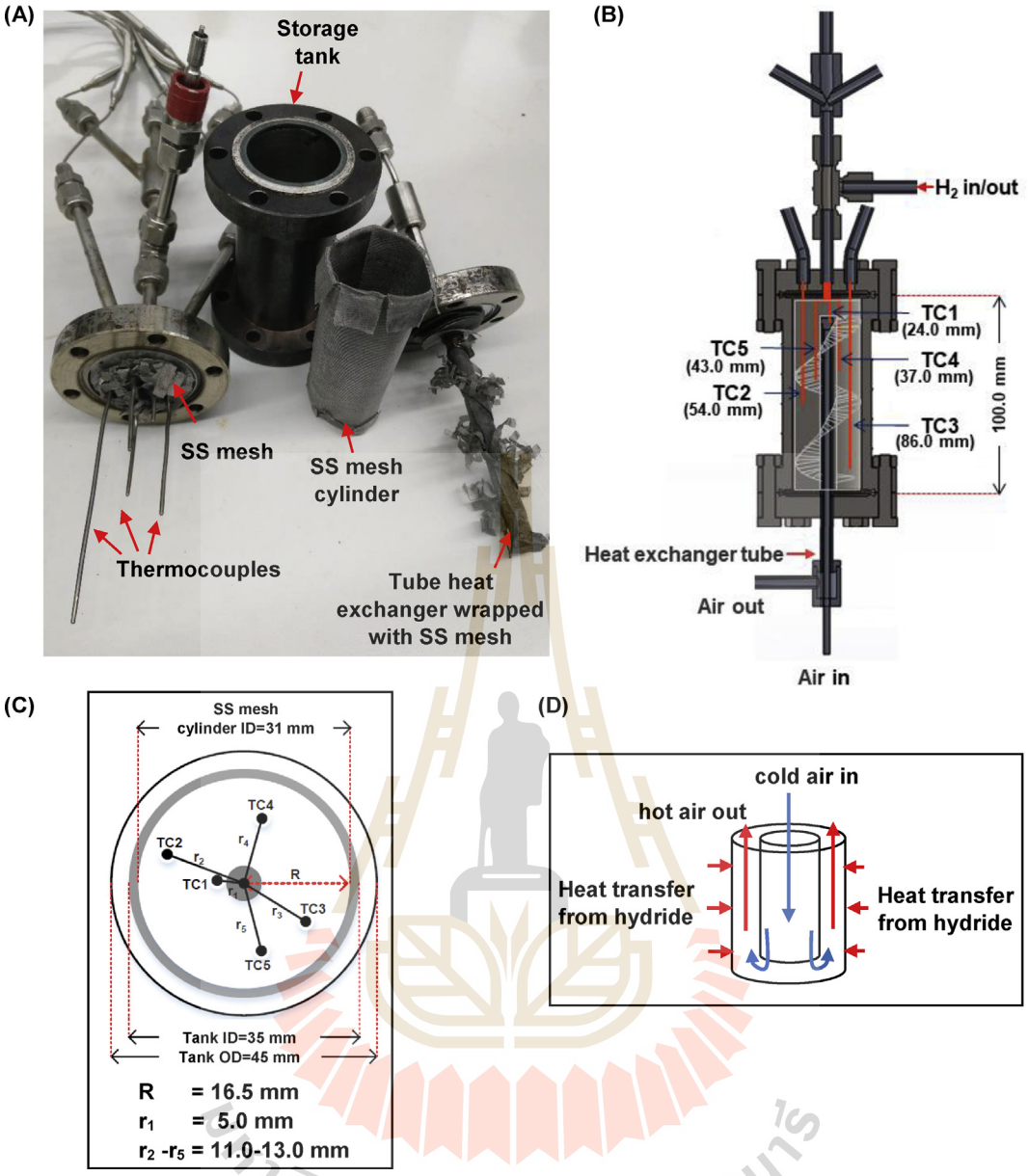


Fig. 1 – The components of hydrogen storage tank (A), positions of thermocouples along the tank length (B) and radius (C), and central tube heat exchanger (D).

Hydrogenated MgH_2-5 wt. % TiF_4 was doped with 5 wt % treated MWCNTs by ball milling technique to achieve MgH_2-5 wt. % TiF_4-5 wt. % MWCNTs, denoted as MH-TiF_4-CNT. Milling time and BPR were 30 min and 10:1, respectively.

Powder X-ray diffraction (PXD) experiments were carried out by using a Bruker D2 PHASER with a Cu Kα radiation (λ = 0.15406 nm). The powder sample 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 the 2θ range and the scanning step of 10–80° and 0.02°/s, respectively. Dehydrogenation profiles of as-prepared MgH_2 and MH-TiF_4-CNT were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) using a Netzsch STA449F3 Jupiter. The powder sample of ~15 mg was heated from room temperature to 500 °C (5 °C/min) under N_2 flow of 50 mL/min. The relative composition of hydrogen in the exhaust gas was simultaneously detected by mass spectroscopy (MS) using a Netzsch QMS 403C mass spectrometer.

The powder sample of MH-TiF_4-CNT (45.1482 g) was packed tightly into the stainless-steel (SS) mesh cylinder (SS304, No. 120), placed inside a storage tank with packing volume and inner diameter of 96.2 mL and 35 mm, respectively (Fig. 1 (A)). The central tube heat exchanger connected to the tank cover was wrapped with SS mesh (Fig. 1 (A)) and inserted into MH-TiF_4-CNT powder packed in SS mesh cylinder and storage tank. The other tank cover was mounted with hydrogen supply tube and K-type thermocouples (TCs, -250-1300 °C, SL heater) for temperature sensing at different positions inside the tank. Five TCs were located along the tank length (Fig. 1

(B)) approximately at the center (TC1) and at 11.0–13.0 mm in the radial direction (TC2-TC5) (Fig. 1 (C)). For the heat exchanger, compressed air flowed into the inner tube and went through the space between the inner and outer tubes to absorb heat from the reaction (Fig. 1 (D)). De/rehydrogenation was carried out by using a test station automatically controlled by the software developed in a LabVIEW® environment [26]. Two pressure transducers with operating pressures of 0–1500 psig (PX409-1.5KGI, OMEGA Engineering) and 0–3000 psig (PX309-3KGI, OMEGA Engineering) were used to measure the system pressure during the experiments. Hydrogen gas released from and applied to the tank during de/rehydrogenation was controlled by using the direct-acting plunger solenoid valves (Type 0255, Bürkert). Hydrogen content liberated during desorption was measured by a mass flow controller (MFC, a Bronkhorst EL-FLOW select F–201CV) with operating flow rate of 0–2 standard L/min (SLM), which standard temperature (T_s) and pressure (P_s) were 294.15 K and 1.0085 bar, respectively. The measured temperature, pressure, and mass flow rate as well as the command to automatically open and close the solenoid valves were transferred to the computer by using the module data loggers (NI USB-6009, National Instruments and AI210, Wisco). Hydrogenation was done under isothermal condition at setting temperature (T_{set}) of 250–300 °C under 10–20 bar H_2, while dehydrogenation was at T_{set} = 300 °C with the initial pressure of ~15 bar H_2, remaining after hydrogenation. During hydrogenation, compressed air at room temperature (T~25–27 °C) with the flow rate of ~3–5 L/min was used as heat transfer fluid. The volume of hydrogen gas released from the tank (standard L, SL) was calculated by integrating the area of the plot between hydrogen flow rate (SLM) and time (min). Total hydrogen storage capacity defined as the combination of material storage capacity and hydrogen content remaining after hydrogenation was calculated by the following equations.

$$V_{STP} = \frac{P_s\ V_s\ T_{STP}}{T_s\ P_{STP}} \quad (1)$$

$$n_{H_2} = \frac{V_{STP}}{22.4\ \frac{L}{mol}} \quad (2)$$

$$H_2\ \text{Capacity (wt. \%)} = \frac{n_{H2} \times 2.016\ \frac{g}{mol}}{\text{sample weight}} \times 100 \quad (3)$$

where V_{STP} (L) and V_s (SL) are volumes of hydrogen gas at standard temperature and pressure condition (STP, T_{STP} = 273.15 K and P_{STP} = 1.0133 bar) and at standard condition of MFC, respectively. n_{H2} (mol) is hydrogen moles and standard molar volume is 22.4 L/mol.

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack containing 13 single cells with rated power of 20 W requiring hydrogen flow rate at maximum output of 0.28 L/min was purchased from Fuel Cell Store, USA (a Horizon 20W PEM Fuel cell). Polarization experiments and electrical performances of PEMFC stack supplied by hydrogen gas from MH-TiF_4-CNT tank were characterized at room temperature (30 °C) under atmospheric pressure by using a N3304A 300 W Electronic Load Module (Keysight Technologies, USA). Anode of PEMFC stack was fed by humidified hydrogen gas with flow rates of 0.10–0.25 SLM, while cathode was with air under atmospheric pressure. The measurements were carried out by using a constant current (CC) mode in the range of 0.05–2.55 A. The current increment and the dwelling time at each step were 0.05 A/step and 5 s/step, respectively. Stabilization time during an open-circuit voltage (OCV) for all experiments was 1 h.

Results and discussion

To investigate phase compositions and dehydrogenation of MH-TiF_4-CNT, PXD and simultaneous DSC-TG-MS are carried out. From Fig. 2 (A), MH-TiF_4-CNT shows diffraction peaks of MgH_2 and Mg, suggesting incomplete hydrogenation of Mg during sample preparation. The disappearance of TiF_4 diffraction can be due to small amount and/or amorphous state obtained after ball milling. Fig. 2 (B) reveals onset and main dehydrogenation of as-received MgH_2 at 400 and 433 °C, respectively, while those of MH-TiF_4-CNT reduce significantly to 310 and 388 °C, respectively (ΔT = 90 and 45 °C, respectively). Kinetic improvement of MgH_2 can be due to catalytic effects of TiF_4 as well as enhanced hydrogen permeability and thermal conductivity from carbon material (MWCNTs), in

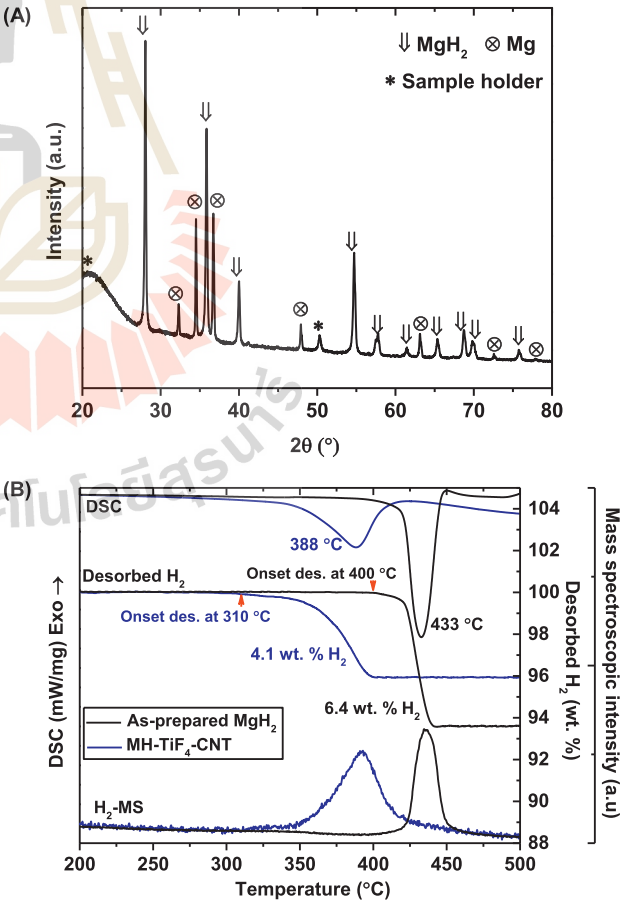


Fig. 2 – PXD spectrum of as-prepared MH-TiF_4-CNT (A) and simultaneous DSC-TG-MS results of as-prepared MgH_2 and MH-TiF_4-CNT (B).

agreement with the previous reports [7,26]. Hydrogen contents released from as-received MgH_2 and MH-TiF_4-CNT are 6.4 and 4.1 wt % H_2, respectively. Considering theoretical storage capacity of MH-TiF_4-CNT (6.84 wt % H_2), deficient hydrogen content liberated is due to incomplete hydrogenation of Mg to MgH_2 as shown in PXD result (Fig. 2 (A)). To improve hydrogenation of MH-TiF_4-CNT, hydrogen storage tank is heated from room temperature to 300 °C under 6 bar H_2 to prevent dehydrogenation of MgH_2 (Fig. 3 (A)). During hydrogenation, since TC5 is used as temperature controller inside the tank, temperature changes are detected only by TC1-TC4. By heating to 78–212 °C, system pressure decreases from 6 to 0.5 bar H_2, corresponding to hydrogenation of Mg to MgH_2 due to greater system pressure than equilibrium pressure of MgH_2 at 78–212 °C (P_{eq}<3 bar H_2) [24]. Once isothermal condition (T = 300 °C) is reached, hydrogen pressure of 15–20 bar and compressed air with flow rate of ~5 L/min are applied to the tank (Fig. 3 (A)). Temperatures at all positions inside the tank rise rapidly to equilibrium temperatures (T_{eq}) at 310–376 °C, hinting at fast hydrogenation rate with insufficient heat transfer (Fig. 3 (B)) [26]. These T_{eq} agree with equilibrium pressures (P_{eq}) of 3–13 bar H_2 [24], lower than the applied pressure (15–20 bar H_2). P_{eq} values at TC1, TC2, and TC4 approach to the applied pressure (P_{eq} = 6–13 bar at T_{eq} = 343–376 °C), while that at TC3 is significantly lower (Fig. 3 (A)). This implies greater hydrogen permeability at the positions near hydrogen supply to the middle of the tank (TC1, TC2, and TC4) than the other end of the tank (TC3). Since the powder sample of MH-TiF_4-CNT is tightly packed and mostly in hydride form (MgH_2) with expanded volume, inhomogeneous and poor hydrogen permeability (especially at TC3) inside the tank can be observed. Temperature fluctuation of compressed air ($T_{air\ out}$ = 51–78 °C) used as heat transfer fluid is due to unstable flow rate (~3–5 mL/min) during the experiment (Fig. 3 (B)). Within ~150 min, hydrogen refilling rate decreases, suggesting complete hydrogenation.

Dehydrogenation is carried out at isothermal condition (T_{set} = 300 °C) with initial pressure of ~15 bar H_2, remaining after hydrogenation (Fig. 4 (A)). By releasing hydrogen through MFC, system pressure decreases gradually until dehydrogenation begins, assured by the reduction of temperatures at all positions inside the tank to T_{eq} = 292–298 °C (Fig. 4 (A)). Although dehydrogenation at all positions is complete approximately at the same time (~150 min), confirmed by the

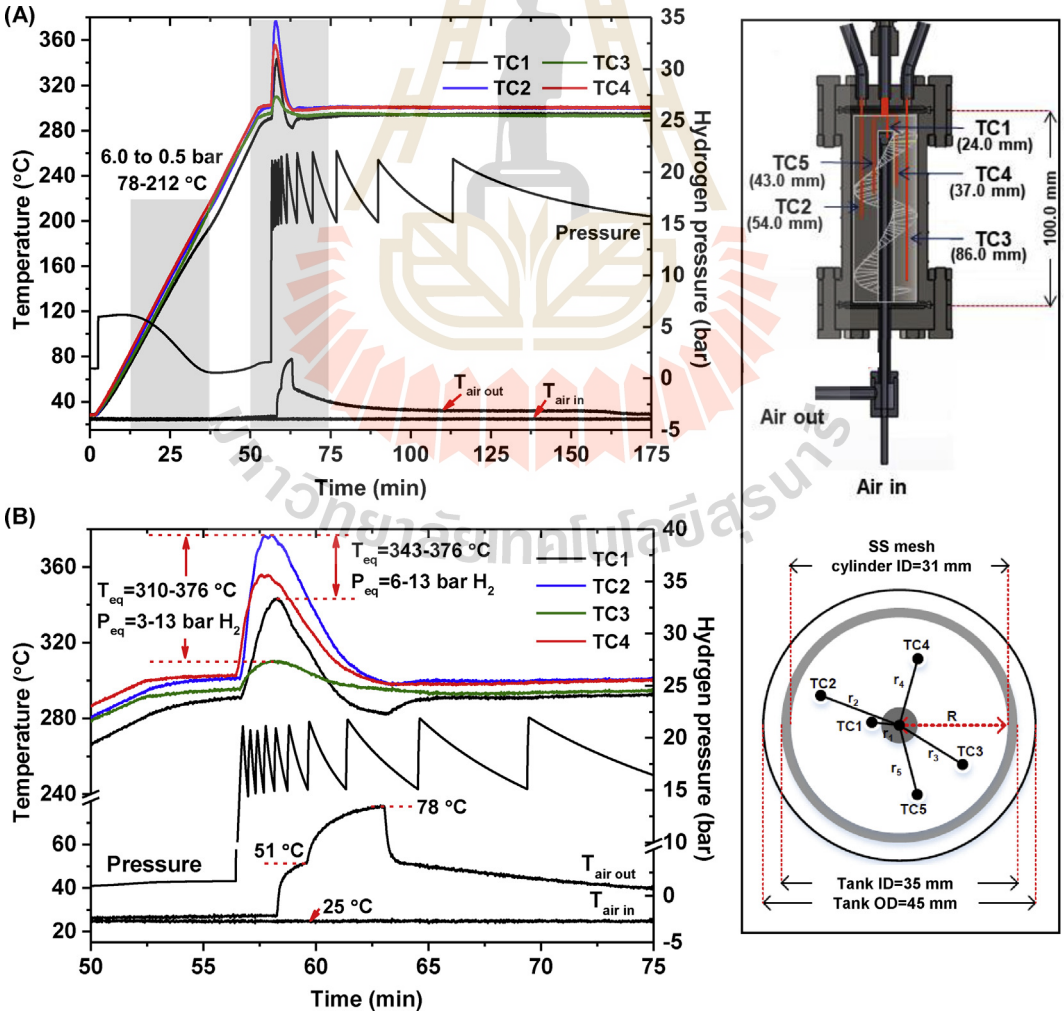


Fig. 3 – Hydrogenation (T = 300 °C and p(H_2) = 15–20 bar) of MH-TiF_4-CNT tank (A) and the results from (A) during t = 50–75 min (B).

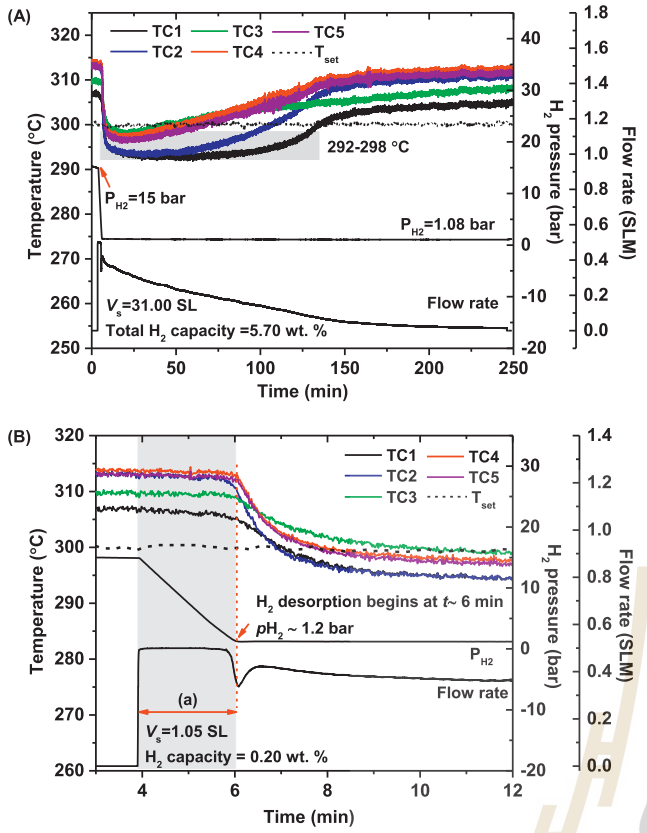


Fig. 4 – Dehydrogenation (T_{set} = 300 °C) of MH-TiF_4-CNT tank (A) and the results from (A) during t = 2–12 min (B).

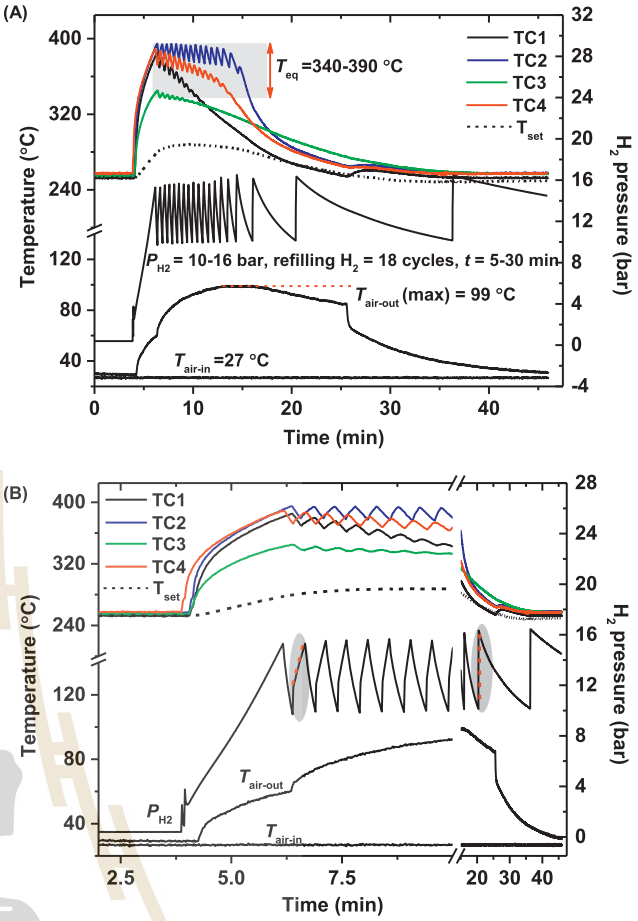


Fig. 5 – Rehydrogenation (T=250 °C and p(H_2)=10–15 bar) of MH-TiF_4-CNT tank (A) and the detailed results from (A) during t=2–10 min (B).

increase of temperatures to the initial values, long plateau range detected at TC1 and TC2 hints at the effective dehydrogenation [26]. This agrees with good hydrogen permeability at these positions observed during hydrogenation (Fig. 3). During dehydrogenation, constant system pressure at 1.08 bar H_2, slightly lower than P_{eq} at 292–298 °C of MgH_2 (~1.4 bar H_2 [24]) encourages dehydrogenation of MH-TiF_4-CNT. Total hydrogen volume and capacity of 31.00 SL and 5.70 wt % H_2 are obtained, respectively. Considering the results during t = 2–12 min (Fig. 4 (B)), the flow rate of ~0.50 SLM is constantly detected for 2 min (t = 4–6 min) and decreases to ~0.35 SLM during the release of hydrogen gas remaining after hydrogenation. Once the system pressure drops to ~1.20 bar (t~6 min) dehydrogenation begins, shown as temperature reduction and flow rate enhancement to ~0.40 SLM (Fig. 4 (B)). The calculated volume and capacity of the remained hydrogen gas after hydrogenation (t = 4–6 min) are 1.05 SL and 0.20 wt % H_2, respectively. This yields to the material storage capacity of 5.50 wt % H_2 (81% of theoretical storage capacity), which is greater than the previous study of hydrogen storage tank without heat exchanger filled with MgH_2–TiF_4-activated carbon (AC) (4.50 wt % H_2 and 65% of theoretical capacity) [26].

After dehydrogenation, system temperature is reduced to 250 °C and rehydrogenation is further performed at isothermal condition (T_{set} = 250 °C) under 10–16 bar H_2 with compressed air flow of ~3–5 L/min (T_{air-in} = 27 °C) as heat transfer fluid. By applying hydrogen pressure, temperatures at all positions rise to T_{eq} of 340–390 °C due to exothermic reaction of hydrogenation (Fig. 5 (A)). Different temperature at each position, corresponding to its P_{eq} is due to inhomogeneous hydrogen permeability inside the tank similar to the discussion of the results in Fig. 3. Temperature of heat transfer fluid increases from 27 °C to maximum value of 99 °C, suggesting successful heat transport from the reaction. Complete hydrogenation confirmed by temperature reduction at all positions to the initial values is observed within 25 min together with 18 hydrogen refilling cycles (Fig. 5 (A)). It should be noted that hydrogenation kinetics significantly improves after adding heat exchanger system into the storage tank, for example, hydrogenation time of the tank decreases from 55 min (MgH_2-based tank without heat exchanger [26]) to 25 min (this study). For hydrogen refilling, the detailed mechanisms during t = 2–10 min is further investigated. Considering the previous work of MgH_2–TiF_4-AC based tank without heat exchanger [26], the sample temperatures reaching T_{eq} rapidly after applying hydrogen pressure implied low heat transfer during hydrogenation, resulting in poor hydrogenation and reversibility. In this study, due to fast hydrogenation kinetics during the enhancement of system pressure in the 1st refilling cycle of MH-TiF_4-CNT tank, up to

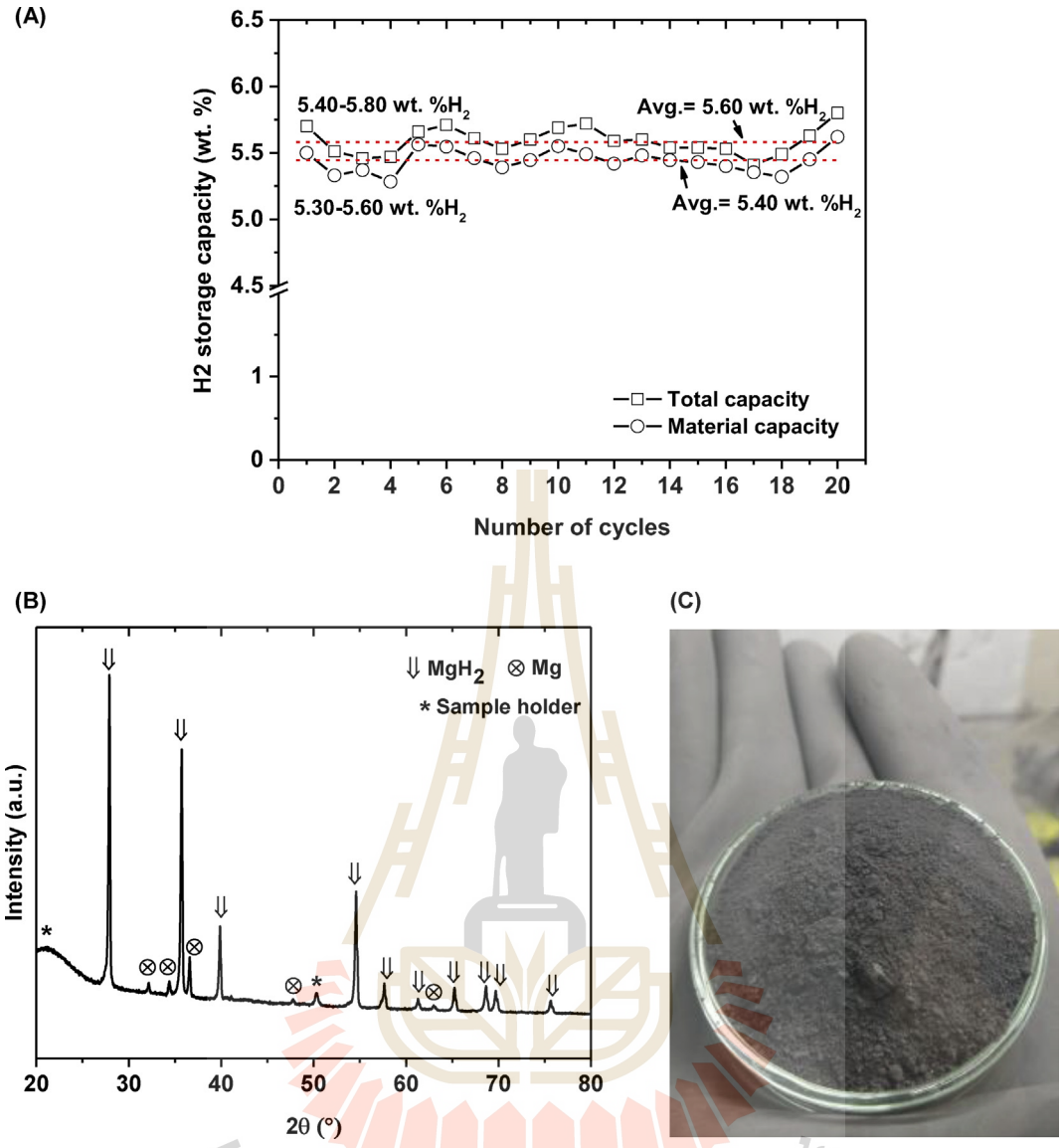


Fig. 6 – Hydrogen contents released and reproduced upon 20 cycles (A) as well as PXD spectrum (B) and physical appearance (C) of the powder sample after the 20th hydrogenation.

3 min are required for increasing pressure from ~4 to 16 bar and temperature from 250 °C to T_{eq} (Fig. 5 (B)). For the next hydrogen refilling, the pressure increment is faster, especially in very last cycles due to nearly complete hydrogenation.

Upon 20 de/rehydrogenation cycles, cycling stability with total and material storage capacities up to 5.80 and 5.60 wt % H_2, respectively, in accordance with 82% of theoretical value are obtained from MH-TiF_4-CNT tank (Fig. 6 (A)). These are superior to those of the hydrogen storage tank without heat exchanger in the previous work releasing only 3.4–3.6 wt % H_2 (50–52% of theoretical capacity) during the 3rd –15th cycles [26]. Thus, considerable kinetic improvement, especially during hydrogenation of MgH_2-based hydrogen storage tank can be achieved by adding heat exchanger system. Moreover, it should be noted that reversible material storage capacity of 5.6 wt % H_2 obtained from MH-TiF_4-CNT tank is comparable to the US-DOE target for onboard hydrogen storage for 2025 (5.5 wt % H_2) [32]. Furthermore, phase compositions of the 20th hydrogenated sample is investigated by PXD technique together with its physical appearance after cycling. Fig. 6 (B) reveals diffraction peaks of MgH_2 and Mg. Residual Mg, implying incomplete hydrogenation is responsible for deficient hydrogen content released and reproduced upon 20 cycles with respect to theoretical capacity (Fig. 6 (A)). However, greater relative content of MgH_2 to Mg in the 20th hydrogenated sample as compared with as-prepared sample (Fig. 2 (A)) hints at the improvement of hydrogenation upon cycling. From Fig. 6 (C), fine powder sample suggests insignificant agglomeration and/or sintering of MgH_2 upon 20 hydrogen uptake and release cycles. It was reported that particle agglomeration and/or sintering of Mg/MgH_2 could be observed at de/rehydrogenation temperature approaching 400 °C [33]. Due to the fast hydrogenation kinetics of the tank with heat exchanger, reaction time at high T_{eq} up to 390 °C

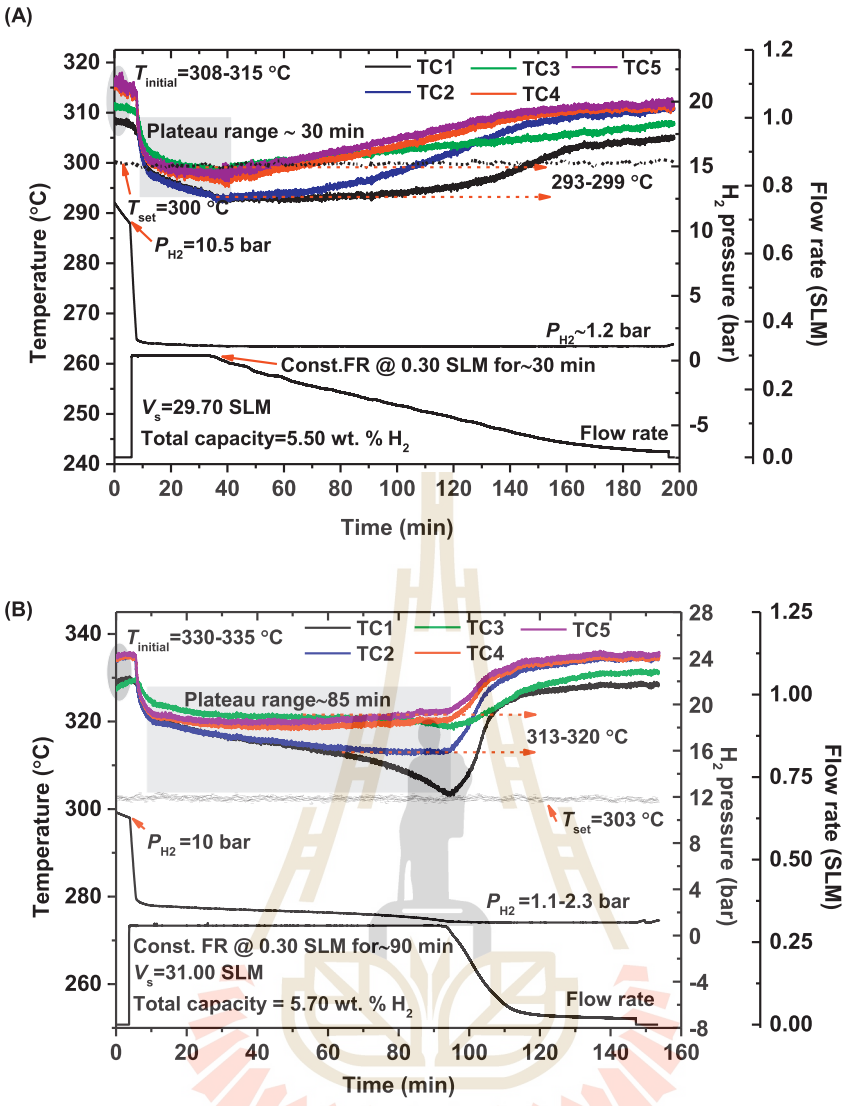


Fig. 7 – The 3rd (A) and 5th (B) dehydrogenations (T_{set} = 300 °C) of MH-TiF_4-CNT tank.

significantly reduces to 25 min, leading to deficient particle growth. This benefits high reactive surface area and effective hydrogen permeability through hydride bed and results in superior kinetics and cycling stability (Fig. 6 (A)).

Furthermore, detailed mechanisms during dehydrogenation and the performances of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack supplied by hydrogen from MH-TiF_4-CNT tank are studied. Upon 20 de/rehydrogenation cycles, two dehydrogenation mechanisms are observed due to different initial temperatures ($T_{initial}$) applied to the tank, for example, $T_{initial}$ = 308–315 and 330–335 °C (TC1-TC5) for the 3rd and 5th cycles, respectively (Fig. 7). High $T_{initial}$ detected in the 5th dehydrogenation is accidentally obtained due to fast heating rate during temperature increment from 250 to 300 °C of transition from the 4th hydrogenation. At low initial temperature of 308–315 °C (the 3rd dehydrogenation), plateau range of ~30 min at 293–299 °C is observed and corresponds to total hydrogen capacity of 5.50 wt % H_2 with constant flow rate of 0.30 SLM for only 30 min (Fig. 7 (A)). By increasing initial temperature to 330–335 °C (the 5th dehydrogenation), plateau range during desorption at 313–320 °C and constant flow rate of 0.30 SLM are extended to 90 min together with total storage capacity of 5.70 wt % H_2 (Fig. 7 (B)). Thus, enhanced desorption kinetics, confirmed by longer plateau temperature range and constant flow rate can be obtained by increasing desorption temperature ($T_{initial}$) by ~ 20 °C. In addition, dehydrogenation is found effective at TC1 and TC2 for both cycles, in agreement with the 1st desorption (Fig. 4). With respect to MgH_2–TiF_4-AC tank in the previous studies [26], time required to complete the dehydrogenation significantly reduces from 200 to ~120–150 min (the 3rd and 5th cycles as shown in Fig. 7) probably due to the improved hydrogen diffusion.

The polarization curves and electrical performances at room temperature (~30 °C) of combined PEMFC stack with MH-TiF_4-CNT tank are characterized. From Fig. 8 (A), open-circuit voltage (OCV) of PEMFC stack supplied by different hydrogen flow rates of 0.10–0.25 SLM are comparable (~11 V), approaching to the OCV (~12 V) reported by the manufacturer.

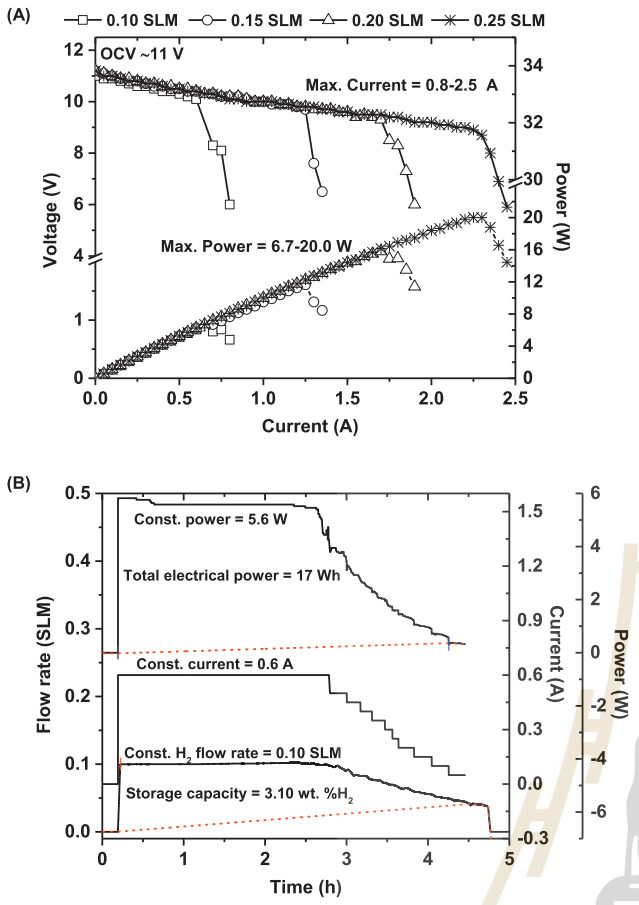


Fig. 8 – Polarization curve (A) and electrical performances (B) obtained from PEMFC stack supplied by hydrogen gas from MH-TiF_4-CNT tank.

Maximum current and power enhance from 0.8 to 2.5 A and from 6.7 to 20.0 W, respectively, with increased hydrogen flow rates. Although maximum current and power are obtained by using hydrogen flow rate of 0.25 SLM, hydrogen storage tank can maintain this flow rate only ~30 min due to T_{set} and $T_{initail}$ for dehydrogenation of 300 °C and only ~310–315 °C, respectively (Figs. 4 and 7 (A)). Lower constant hydrogen flow rate of 0.10 SLM is applied to PEMFC stack for investigating the electrical performances with constant current (0.6 A) mode. From Fig. 8 (B), constant current and power of 0.6 A and 5.6 W, respectively, are preserved for ~2 h 30 min during constant hydrogen flow rate. Afterwards, hydrogen flow rate reduces gradually due to insufficient hydrogen pressure and content released from the tank, yielding the decrease of both current and power from PEMFC stack. Total hydrogen capacity supplied to PEMFC stack is 3.10 wt % H_2, resulting in electrical power of 17 Wh. Since PEMFC stack requires constant flow rate of 0.28 L/min to achieve maximum output, the prolonged constant flow rate of 0.30 SLM (~0.31 L/min at 30 °C under ~1 atm) as the result in Fig. 7 (B) favors PEMFC performance. Therefore, higher $T_{initial}$ up to 330–335 °C should be applied to MH-TiF_4-CNT tank to obtain maximum electrical output from PEMFC.

Conclusions

De/rehydrogenation performances, reaction mechanisms, and reversibility of MgH_2–TiF_4-MWCNTs tank with central tube heat exchanger as well as electrical performances of PEMFC stack combined with hydrogen storage tank were studied. By doping with 5 wt % of TiF_4 and MWCNTs, onset and main dehydrogenation temperatures of MgH_2 reduced by 90 and 45 °C, respectively. Due to the enhanced hydrogen permeability by using stainless steel meshes, kinetic improvement shown as significant reduction of dehydrogenation time from 200 min (tank without heat exchanger from the previous work) to ~120–150 min was obtained. During hydrogenation (T_{set} = 250 °C and p(H_2) = 10–15 bar), temperature of the compressed air used as heat transfer fluid increased from ~25 to 27–99 °C, suggesting successful heat transport from exothermic reaction. This resulted in the decrease of reaction time to 25 min and gradual increment of system pressure and temperature to equilibrium values during hydrogen supply. Hydrogen contents released and reproduced upon 20 cycles were preserved with total and material capacities averagely of 5.6 and 5.4 wt % H_2, respectively. Furthermore, significant amount of MgH_2 and fine powder sample detected after the 20th hydrogenation confirmed effective reversibility and insignificant particle agglomeration upon cycling. By slight increment of operating temperature from 315 to 335 °C, dehydrogenation with constant hydrogen flow rate of ~0.30 SLM could be prolonged from 30 to 90 min. Combined PEMFC stack- MgH_2–TiF_4-MWCNTs tank (constant hydrogen flow rate of 0.1 SLM) maintained current and power of 0.6 A and 5.6 W, respectively, for 2 h 30 min and produced total electrical power of 17 Wh by using 3.1 wt % H_2.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge The Thailand Research Fund and Suranaree University of Technology (TRF Research Career Development: RSA6280037), The Royal Golden Jubilee Ph.D. program (PHD/0153/2558, PHD/0183/2559, and PHD/0173/2560), Energy Conservation (ENCON) Fund and National Science and Technology Development Agency (P-17-50419), Thailand Graduate Institute of Science and Technology, NSTDA (SCA–CO–2560-4467-TH), National Research Council of Thailand (SUT1-102-61-12-05), and Suranaree University of Technology (Full-time 61/10/2561) for financial support. This work has been partially supported by the Research Network NANOTEC (RNN) program of the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand.

REFERENCES

[1] Yartys VA, Lototskyy MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: past, present and future. Int J Hydrogen Energy 2019;44:7809–59.

[2] Zhang J, Zhu Y, Yao L, Xu C, Liu Y, Li L. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydride for hydrogen storage. J Alloy Comp 2019;782:796–823.
[3] Fuster V, Castro FJ, Troiani H, Urretavizcaya G. Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH_2-C and Mg-C composites. Int J Hydrogen Energy 2011;36:9051–61.
[4] Adelhelm P, de Jongh PE. The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. J Mater Chem 2011;21:2417–27.
[5] 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.
[6] Awad AS, Nakhl M, Zakhour M, Santos SF, Souza FL, Bobet JL. Effect of microwave irradiation on hydrogen sorption properties of hand mixed MgH_2-10 wt.% carbon fibers. J Alloy Comp 2016;676:1–8.
[7] Chaise A, de Rango P, Marty PH, Fruchart D, Miraglia S, Olivés R, et al. Enhancement of hydrogen sorption in magenesium hydride using expanded natural graphite. Int J Hydrogen Energy 2009;34:8589–96.
[8] Peng D, Ding Z, Zhang L, Fu Y, Wang J, Li Y, et al. Remarkable hydrogen storage properties and mechanisms of the shell-core MgH_2@carbon aerogel microspheres. Int J Hydrogen Energy 2018;43:3731–40.
[9] Jai Y, Guo Y, Zou J, Yao X. Hydrogenation/dehydrogenation in MgH_2-activated carbon composites prepared by ball milling. Int J Hydrogen Energy 2012;37:7579–85.
[10] Singh MK, Bhatnagar A, Pandey SK, Mishra PC, Srivastava ON. Experimental and first principle studies on hydrogen desorption behavior of graphene nanofiber catalyzed MgH_2. Int J Hydrogen Energy 2017;42:960–8.
[11] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. J Alloy Comp 1999;292:247–52.
[12] El Khatabi M, Bhihi M, Naji S, Labrim H, Benyoussef A, El Kenz A, et al. Study of doping with 3d and 4d-transition metals on the hydrogen storage properties of MgH_2. Int J Hydrogen Energy 2016;41:4712–8.
[13] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. J Alloy Comp 2011;315:237–42.
[14] Luo Y, Wang P, Ma LP, Cheng HM. Hydrogen sorption kinetics of MgH_2 catalyzed with NbF_5. J Alloy Comp 2008;453:138–42.
[15] Ma LP, Wang P, Cheng HM. Hydrogen sorption kinetics of MgH_2 catalyzed with titanium compounds. Int J Hydrogen Energy 2010;35:3046–50.
[16] Barkhordarian G, Klassen T, Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb_2O_5 as catalyst. Scripta Mater 2003;49:213–7.
[17] Xie L, Liu Y, Wang YT, Zheng J, Li XG. Superior hydrogen storage kinetics of MgH_2 nanoparticles doped with TiF_3. Acta Mater 2007;55:4585–91.
[18] Nielsen TK, Jensen TR. MgH_2-Nb_2O_5 investigated by in situ synchrotron X-ray diffraction. Int J Hydrogen Energy 2012;37:13406–16.
[19] Ma LP, Kang XD, Dai HB, Liang Y, Fang ZZ, Wang PJ, et al. Superior catalytic effect of TiF_3 over $TiCl_3$ in improving the hydrogen sorption kinetics of MgH_2: catalytic role of fluorine anion. Acta Mater 2009;57:2250–8.
[20] Li L, Zhang Z, Jiao L, Yuan H, Wang Y. In situ preparation of nanocrystalline Ni@C and its effect on hydrogen storage properties of MgH_2. Int J Hydrogen Energy 2016;41:18121–9.
[21] Wang K, Wu G, Cao H, Li H, Zhao X. Improved reversible dehydrogenation properties of MgH_2 by the synergetic effects of graphene oxide-based porous carbon and $TiCl_3$. Int J Hydrogen Energy 2018;43:7440–6.
[22] Zhang X, Leng Z, Gao M, Hu J, Du F, Yao J, et al. Enhanced hydrogen storage properties of MgH_2 catalyzed with carbon-supported nanocrystalline TiO_2. J Power Sources 2018;398:183–92.
[23] Cheng H, Chen G, Zhang Y, Zhu Y, Li L. Boosting low-temperature de/rehydrogenation performance of MgH_2 with Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported by mesoporous carbon. Int J Hydrogen Energy 2019;44:10777–87.
[24] Chaise A, de Rango P, Marty PH, Fruchart D. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. Int J Hydrogen Energy 2010;35:6311–22.
[25] Jepsen J, Milanese C, Girella A, Lozano GA, Pistidda C, Bellosta von Colbe JM, et al. Compaction pressure influence on materials properties and sorption behavior of $LiBH_4$-MgH_2 composite. Int J Hydrogen Energy 2013;38:8357–66.
[26] Thongtan P, Dansirima P, Thiangviriya S, Thaweelap N, Suthummapiwat A, Plerdsranoy P, et al. Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. Int J Hydrogen Energy 2018;43:12260–70.
[27] Kaplan Y. Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors. Int J Hydrogen Energy 2009;34:2288–94.
[28] Souahlia A, Dhaou H, Mellouli S, Askri F, Jemni A, Ben Nasrallah S. Experimental study of metal hydride-based hydrogen storage tank at constant supply pressure. Int J Hydrogen Energy 2014;39:7365–72.
[29] Chibani A, Bougriou C. Effect of the tank geometry on the storage and destocking of hydrogen on metal hydride ($LaNi_5$-H_2). Int J Hydrogen Energy 2017;42:23035–44.
[30] Bhouri M, Goyette J, Hardy BJ, Anton DL. Honeycomb metallic structure for improving heat exchange in hydrogen storage system. Int J Hydrogen Energy 2011;36:6723–38.
[31] Garrier S, Chaise A, de Rango P, Marty P, Delhomme B, Fruchart D, et al. MgH_2 intermediate scale tank tests under various experimental conditions. Int J Hydrogen Energy 2011;36:9719–26.
[32] https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles.
[33] Li B, Li J, Shao H, He L. Mg-based hydrogen absorbing materials for thermal energy storage-A review. Appl Sci 2018;8:1375.

ภาคผนวก ข. ผลงานที่กำลังส่งเพื่อตีพิมพ์

Hydrogen sorption kinetics of LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets

Chongsutthamani Sitthiwet[1], Praphatsorn Plerdsranoy[1], Oliver Utke[2], Supinya Nijpanich[2], Narong Chanlek[2], Rapee Utke[1,3,*]

[1]School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

[2] Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

[3]Research Network NANOTEC-SUT on Advanced Nanomaterials and Characterization, School of Chemistry, Suranaree University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

During decomposition of $LiNH_2$-LiH composite, NH_3 emission not only leads to deficient hydrogen content release but also poisons fuel cell catalysts. The idea of sandwiching $LiNH_2$-LiH pellet with LiH layers (10-30 wt. %) for reacting with NH_3 to produce H_2 is of interest. The LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets show no sign of NH_3 release with hydrogen capacitates 3.5-4.0 wt. % H_2 during the first cycle. Upon cycling (the 2^{nd}-6^{th} cycles), decomposition of the LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellet with low amount of LiH layer (10 wt. %) reveals NH_3 release, while that with 30 wt. % LiH layers still liberates hydrogen without NH_3 with the reduced capacities of 2.3-2.6 wt. % H_2. Deficient hydrogen content release is described by the formations of irreversible phases of Li_2O, $LiTi_2O_4$, and Li_5TiN_3. Effective dehydrogenation of 30 wt. % LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellet is due to not only sufficient LiH content to react with NH_3 but also the formation of new active phases of $LiH_{1-x}F_x$ and $Li_2NH_{1-y}F_y$, likely benefiting de/rehydrogenation kinetics and reversibility of $LiNH_2$-LiH composite.

Keywords: NH_3 emission, dehydrogenation, kinetics, reversibility.

*Corresponding author

1. Introduction

Among several hydrides, $LiNH_2$-LiH composite is attractive for storing hydrogen due to relatively low operating temperature, reversibility, and low cost [1]. Regarding the previous work from Chen et al., the reversible hydrogen exchange reaction of $LiNH_2$-LiH composite (equation (1)) consisting of two intermediate steps (equations (2) and (3)) with storage capacity of 6.5 wt. % H_2 was reported [23].

$$LiNH_2 + LiH \leftrightarrow Li_2NH + H_2 \quad (1)$$

$$2LiNH_2 \rightarrow Li_2NH + NH_3 \quad (2)$$

$$NH_3 + LiH \leftrightarrow LiNH_2 + H_2 \quad (3)$$

NH_3 emitted from the decomposition of $LiNH_2$ reacts with LiH very fast and exothermically form $LiNH_2$ again together with release of hydrogen. Poor kinetics due to slow NH_3 diffusion through the Li_2NH coated on $LiNH_2$ core and deficient interfaces between LiH and NH_3 retard dehydrogenation process[4]. Besides, deterioration of LiH due to hydrolysis/oxidation enhanced NH_3 emission, poisonous to proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) [5].

Various additives and/or catalysts, such as alkaline metal hydroxides, halides, and amide (LiOH, NaOH, KOH, KF, KCl, KBr, KI, RbF, and KNH_2 [678]), nitrides (BN and TiN [9 10]), Ti-based compounds (Ti, TiO_2, $TiCl_3$, $LiTi_2O_4$ and Ti-Li-N compounds [111213]), and carbon material[14] have been selected to improve hydrogen sorption properties of $LiNH_2$-LiH composite. The formation of KH and RbH obtained from the reactions between LiH with potassium compounds (KOH, KF, or KNH_2) and RbF, respectively, favored hydrogen storage properties of $LiNH_2$-LiH, whereas

other alkali metal hydroxides (LiOH and NaOH) and potassium halides (KCl and KBr) did not show positive effect. For nitrides, TiN was likely to improve surface activity of $LiNH_2$, while BN not only stabilized the crystallite sizes upon cycling but also improved sorption kinetics via the enhancement of Li^+ diffusion across LiH to $LiNH_2$ to form $Li_2NH_2^+$ and Li_2NH_3 intermediates, benefiting H_2 and Li_2NH production (equation (1)). Furthermore, by doping with $LiTi_2O_4$, Li^+ conductivity in Li-N-H system significantly increased due to the spinel structure of $LiTi_2O_4$, which Li^+ could diffuse through without high energy barrier at ambient temperature[15]. For other Ti-containing additives, particle size reduction from micro- to nanoscale of Ti and TiO_2 led to superior sorption kinetics of $LiNH_2$-LiH due to uniform distribution. Moreover, the catalytic effects of active intermediates (Li_5TiN_3, $Li_5TiN_3(NH_3)_x$, and $TiCl_3(NH_3)_x$) formed in Li-N-H system doped with Ti compounds (e.g., Ti, $TiCl_3$, TiO_2) were experimentally and theoretically studied[1617]. Li_5TiN_3 and $TiCl_3$ acted as NH_3 carriers from $LiNH_2$ to LiH in nanometer scale in the forms of $Li_5TiN_3(NH_3)_x$ and $TiCl_3(NH_3)_x$, respectively. The latter phases improved hydrogen desorption of $LiNH_2$-LiH composite by catalyzing reaction (1) and suppressing NH_3 emission. Besides, hydrolysis/oxidation of LiH, leading to NH_3 release due to insufficient LiH could be prevented by incorporation of graphite into $LiNH_2$-1.2LiH.

In the present work, $LiNH_2$-LiH doped with titanium-based catalyst (TiF_4) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is compacted into the pellet form to enhance volumetric hydrogen capacity. To suppress NH_3 emission, the idea to sandwiching $LiNH_2$-LiH pellet with LiH layer is proposed. De/rehydrogenation kinetics and reversibility as well as reaction mechanisms of the LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets are investigated.

2. Experimental details

2.1. Sample preparation

The composite of $LiNH_2$ (95%, Aldrich) and LiH (95%, Aldrich) under 1:1 mole ratio was prepared by ball milling for 5 h using a QM0.4 L Planetary Ball Mill, Nanjing Chistan Chishun Science & Technology. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs, Nano Materials Research Unit, Chiangmai University, Thailand[18]) were treated at 450 °C under vacuum for 5 h. The composite of $LiNH_2$-LiH was milled with 5 wt.% TiF_4 for 5 h and with 5 wt.% treated MWCNTs for 10 min to obtain $LiNH_2$-LiH doped with TiF_4 and MWCNTs, denoted as LNL. LiH was pre-milled for 5 h and mixed with 1 wt.% MWCNTs by milling for 30 min. The ball-to-powder weight ratio (BPR) and rotational speed for all milling processes were 20:1 and 580 rpm, respectively. The powder sample of LNL was sandwiched between MWCNTs-doped LiH by compressing under 200 MPa using a pellet die set with 15 mm diameter to obtain LiH-sandwiched LNL pellet (Figure 1 (A)). The amounts of MWCNTs-doped LiH were 10, 20, and 30 wt. % with respect to LNL content and the obtained pellet samples were named as LNL-10% LiH, LNL-20% LiH, and LNL-30% LiH, respectively. LNL powder sample was compacted under the same condition to obtain LNL pellet.

2.2. Characterizations

Dehydrogenation profiles of LNL and LiH-sandwiched LNL pellets were characterized by simultaneous differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) using a Netzsch STA 449 F3 Jupiter. The pellet sample (10-15 mg) was heated from room temperature to 500 °C (5 °C/min) under N_2 flow of 50 mL/min. The relative contents of H_2 and NH_3 in the exhaust gas were simultaneously investigated by mass spectroscopy (MS) using a Netzsch QMS 403C.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Titration measurements were carried out using a test station automatically controlled by a program created in Labview® environment[19 20]. The sample container with packing volume of 21.70 mL was packed with five LiH-sandwiched LNL pellets (weight and density per pellet of 0.63-0.67 g and ~0.70 g/mL, respectively). The stainless-steel mesh (SS304) sheets were inserted in between the pellets for hydrogen diffusion and three K-type thermocouples (SL heater) were placed along the axial direction of the sample container at the top, middle, and bottom positions, i.e., TC1, TC2, and TC3, respectively (Figure 1 (B)). The container packed with LiH-sandwiched LNL pellets was assembled with other components of the sample holders for titration measurement (Figure 1 (C)). The direct-acting plunger solenoid valves (a Bürkert Type 0255) were used to control hydrogen consumption and liberation during de/rehydrogenation. The pressure change during the experiments was detected by a pressure transducer (0-3000 psig, an OMEGA Engineering PX309-3KGI). Temperature, pressure, and mass flow rate profiles were detected by the module data loggers (a National Instruments NI USB-6009 and a Wisco AI210). Hydrogenation was carried out at isothermal condition (T_{set} =330 °C) under 10-15 bar H_2. Dehydrogenation was at T_{set} =330 °C and began with hydrogen pressure of 15 bar, remaining after hydrogenation. A mass flow controller (MFC, a Bronkhorst EL-FLOW selected F-201CV) with the operating range of 0-1.0 standard L/min (SLM) was used to measure the content of hydrogen desorbed. The volume of hydrogen gas was achieved by integrating the peak area of hydrogen mass flow rate (SLM) versus time (min) plot. Total hydrogen storage capacity, defined as the combination of material hydrogen capacity and hydrogen content remaining after absorption was calculated as following equations.

$$V_{STP} = \frac{P_s \, V_s \, T_{STP}}{T_s \, P_{STP}} \quad (1)$$

$$n_{H_2} = \frac{V_{STP}}{22.4 \frac{L}{mol}} \quad (2)$$

$$H_2 \text{capacity (wt.\%)} = \frac{n_{H_2} \times 2.016 \frac{g}{mol}}{\text{sample weight}} \times 100 \quad (3)$$

where V_{STP} (L) and V_s (SL) are volumes of hydrogen gas at standard temperature and pressure condition (STP, T_{STP} = 273.15 K and P_{STP} = 1.0133 bar) and at the standard condition of MFC (T_s = 296.15 K and P_s = 1.0156 bar), respectively. n_{H2} (mol) is hydrogen mole and standard molar volume is 22.4 L/mol.

Powder x-ray diffraction (PXD) experiments were done using a Bruker D8 ADVANCE with Cu Kα source (λ= 0.15406 nm). The pellet sample was ground and packed in the sample holder covered with a poly (methylmethacrylate) (PMMA) dome under nitrogen-filled glove box. The experiments were performed at the 2θ range and the scanning step of 10-80º and 0.02º/s, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were carried out at the SUTNANOTEC-SLRI joint research facility, Synchrotron Light Research Institute (Public organization), Thailand. A PHI5000 Versa Probe II (ULVAC-PHI Inc., Japan) with Al K_α (1.486 keV) radiation as an excitation source was used for characterizations. The powder samples were deposited on the sample holder by using carbon glue tape in the glove box. Prior to the measurements, the samples were placed in high vacuum chamber (1×10^{-8} mbar) for 2 h. The high-resolution scan of each element was collected using a pass energy of 46.95 eV and a step size of 0.05 eV. Dual beam charge neutralization (low energy electron and ion beam) method was used to minimize sample charging. The binding energy was calibrated with respect to the C 1s peak (284.8 eV). The data was processed and analyzed by using a MultiPak software version 9.6.0 (ULVAC-

PHI, Japan). Peak fitting was performed after Shirley background subtraction. Symmetrical Gaussian-Lorentzian function was used to approximate the line shapes of the fitting components.

3. Results and discussion

Decompositions of LNL and LiH-sandwiched LNL pellets are characterized by simultaneous DSC-TG-MS technique. From Figure 2, all pellet samples reveal comparable onset desorption temperature at about 200 °C. LNL pellet shows two-step dehydrogenation at 260 and 484 °C together with NH_3 release during the second step at 484 °C. For LiH-sandwiched LNL pellets, single-step dehydrogenation at 260-262 °C is detected with no sign of NH_3 release. The percent weight loss of LNL pellet (6.83 wt. %) represents the combination of H_2 and NH_3, while those of LiH-sandwiched LNL pellets (4.12-5.00 wt. %) belong to only H_2 (Figure 2). Considering comparable desorption temperature detected at all LiH-sandwiched LNL pellets, the different amounts of MWCNTs-doped LiH layers (10-30 wt. %) sandwiching at both sides of LNL pellet do not affect the kinetics of $LiNH_2$-LiH composite during the first cycle. Small hydrogen capacity of LNL-30% LiH with respect to other LiH-sandwiched LNL is due to greater MWCNTs-doped LiH content (30 wt. %). Dehydrogenation kinetics, reversibility, and suppression of NH_3 release as well as de/rehydrogenation mechanisms of LiH-sandwiched LNL pellets with the lowest and the highest MWCNTs-doped LiH contents (LNL-10% LiH and LNL-30% LiH, respectively) are further studied.

Figure 3 shows temperatures, pressures, and hydrogen mass flow rates during the first hydrogen desorption (T_{set}=330 °C) and absorption (T_{set}=330 °C under 10-15 bar H_2) of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH pellets. From Figure 3 (A), comparable initial temperatures (T_{in}) of 320-

359 °C are detected at TC1-TC3 during dehydrogenation of both pellet samples, corresponding to the equilibrium pressure of $LiNH_2$-LiH composite (P_{eq} =2.5-8.0 bar H_2)[21]. When hydrogen gas releases from the sample container, endothermic dehydrogenation of both LiH-sandwiched LNL pellets, confirmed by the temperature reduction at all TCs begins at the pressure ($P_{onset\ des}$) of 8.30-8.80 bar H_2, approaching to P_{eq} of $LiNH_2$-LiH composite. Prior to dehydrogenation, slight hydrogenation of LNL-10% LiH pellet at the top position of the container (TC1) shown as the temperature increment is observed probably due to low T_{in} and subsequently low P_{eq} (Figure 3 (A)). Considering temperature reduction (ΔT) during endothermic event, the enhanced ΔT indicates effective dehydrogenation of the pellet samples. Comparable ΔT (13-18 °C) at all positions (TC1-TC3) of LNL-10% LiH pellets suggest homogeneous dehydrogenation performances inside the container. For LNL-30% LiH pellet, dehydrogenation is superior at the middle position (TC2 and ΔT=21 °C), while those at the top and bottom positions (TC1 and TC3) are less effective (ΔT=6-10 °C). This might be explained by different hydrogen diffusion inside the container due to packing process and/or the poor contact between temperature sensors and pellet samples during the experiments. Within 19 min, material hydrogen storage capacities of 3.78 and 3.65 wt. % H_2 are obtained from LNL-10% LiH and LNL-30% LiH, respectively (Figure 3 (A)). Afterwards, hydrogenation at T_{set}~330 °C is carried out by applying hydrogen pressure of 10-15 bar to the dehydrogenated pellets. Due to exothermic hydrogenation, temperatures at all positions of the containers packed with LiH-sandwiched LNL pellets rapidly rise to 350-410 °C, corresponding to P_{eq}=9-17 bar H_2[22] (Figure 3 (B)). Comparable P_{eq} with the applied pressure indicates good hydrogen diffusion between the LiH-sandwiched LNL pellets packed in the container. Complete hydrogenation of both pellet samples, assured by the temperature reduction to T_{in} is found after two hydrogen refilling cycles and within 20 min. Although T_{in} at the middle

position (TC2) of the container packed with LNL-30% LiH pellet is lower than at the bottom one (TC3), effective hydrogenation, assured by significant temperature increment is observed at TC2 probably due to good hydrogen diffusion, corresponding to the dehydrogenation results. Considering reaction time (19-20 min), hydrogen capacities, and number of hydrogen refilling cycles, de/rehydrogenation kinetics of LiH-sandwiched LNL during the first cycle does not alter with MWCNTs-doped LiH layers (10-30 wt. %), in accordance with simultaneous DSC-TG-MS results (Figure 2).

Furthermore, dehydrogenation kinetics and reversibility of both LiH-sandwiched LNL pellets are characterized. From Figure 4, total and material hydrogen capacities during the 1st cycle of LNL-10% LiH pellet are 4.97 and 3.90 wt. % H_2, respectively, while those of LNL-30% LiH pellet are 4.27 and 3.67 wt. % H_2, respectively. The obtained material capacities of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH pellets (3.90 and 3.67 wt. % H_2, respectively) agree with simultaneous DCS-TG-MS results at 330 °C (4.0 and 3.50 wt. % H_2, respectively) (Figure 2). For further cycles, both LiH-sandwiched LNL pellets reveal comparable total and material capacities in the ranges of 2.9-3.3 and 2.3-2.6 wt. % H_2, respectively. The first dehydrogenation completes within 60 min, while the 2nd-6th cycles require longer up to 120 min. After cycling, the 6th rehydrogenated pellets of both LiH-sandwiched LNL samples are investigated by simultaneous DSC-TG-MS technique to confirm whether the suppression of NH_3 release is still effective upon cycling. From Figure 5, both pellet samples reveal two-step decomposition. LNL-10% LiH releases both H_2 and NH_3 at the same temperature ranges of ~250 and 400 °C, resulting total weight loss of 8.20 wt. % (Figure 5 (A)). For LNL-30% LiH, only H_2-MS signal is detected at 250-400 °C together with total capacity of 4.10 wt. % H_2 (Figure 5 (B)). The percent weight losses at 330 °C of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH pellets are 2.40 and 2.10 wt. %, respectively, approaching the contents of gases desorbed

during the 2nd-6th cycles (2.3-2.6 wt. %) (Figure 4). Considering comparable amounts of gases desorbed from both LiH-sandwiched LNL pellets, LNL-30% LiH liberates only H_2, whereas LNL-10% LiH releases both NH_3 and H_2. Thus, dehydrogenation performances upon cycling of LNL-30% LiH pellet is considerably superior to LNL-10% LiH pellet. This can be described by the effective suppression of NH_3 release of LNL-30% LiH pellet due to enough LiH content (from the MWCNTs-doped LiH layer) for reacting with NH_3 to produce H_2 (equation (3)). For LNL-10% LiH pellet, some defects and/or cracks on the MWCNTs-doped LiH layer caused by the pellet expansion and contraction upon de/rehydrogenation cycles result in NH_3 release.

Chemical compositions of the pellet samples at as-prepared, dehydrogenated and rehydrogenated states are investigated by PXD and XPS techniques. Due to comparable dehydrogenation kinetics during the 2nd-6th cycles, the de- and rehydrogenated pellets after the last cycles are selected to represent the hydrogen exchange reaction upon cycling. PXD pattern of as-prepared LNL-10% LiH pellet shows the diffractions of $LiNH_2$, LiH, Li_2O, and $LiTi_2O_4$, while that the 5th dehydrogenated pellet reveals the signals of Li_2NH, LiH, Li_2O, and $LiTi_2O_4$ (Figure 6 (a-b)). After the 6th rehydrogenation, the diffraction peaks of $LiNH_2$ and Li_5TiN_3 are observed together with other phases, similar to those of as-prepared and dehydrogenated pellets (LiH, Li_2O, and $LiTi_2O_4$) (Figure 6 (c)). The formations of Li_2NH and $LiNH_2$ after hydrogen desorption and absorption, respectively, suggest reversibility of $LiNH_2$-LiH composite (equation (1)). The existence of LiH upon cycling is due to the excess of LiH from the MWCT-doped LiH layer. The formations of Li_2O and $LiTi_2O_4$ suggest the oxidation with air and/or moisture during the experiments of Li-containing phases and Li-Ti compound, respectively. It was found that $LiTi_2O_4$ could enhance the mobility of Li^+ ions between LiH and $LiNH_2$ solid phases, improving dehydrogenation of $LiNH_2$-LiH system[23]. Besides, Li_5TiN_3 formed via the nanocontact between

$LiNH_2$ and Ti (from TiF_4) could absorb the excess NH_3 to form $Li_5TiN_3(NH_3)_x$, acting as catalyst for enhancing hydrogen desorption properties of Li-N-H system[24]. Significant reduction of the gas content release upon cycling of LNL-10% LiH (Figure 4) can be explained by the formation of several irreversible phases of Li_2O, $LiTi_2O_4$, and Li_5TiN_3.

For LNL-30% LiH, as-prepared pellet shows the diffractions of $LiNH_2$ and LiH (Figure 7 (A) (a)), while the 5th dehydrogenated pellet reveals the signals of Li_2NH*, Li_2O, LiH, and LiF together with $LiH_{1-x}F_x$, which the crystallite size is in between those of LiH and LiF (Figure 7 (A) (b)). Diffraction peaks of Li_2NH* are slightly shifted to lower 2θ (~0.1°) with respect to those of Li_2NH shown in Figure 6 (b). This indicates the enlargement of Li_2NH unit cell probably due to the substitution of F atoms for H in Li_2NH structure upon cycling, identical to the formation of $LiH_{1-x}F_x$ (Figure 7 (A) (b)). After the 6th rehydrogenation, the characteristic peaks of $LiNH_2$, $LiTi_2O_4$, LiH, and unknown phase are observed (Figure 7 (A) (c)). The formations of Li_2NH* and $LiNH_2$ after dehydrogenation and rehydrogenation, respectively, indicate successful reversibility of $LiNH_2$-LiH composite. The confirmation of F substitution in Li_2NH to produce $Li_2NH_{1-y}F_y$ (or Li_2NH*) is done by XPS technique. From Figure 7 (B), N 1s XPS spectrum of as-milled $LiNH_2$ shows characteristic peak of $LiNH_2$ and likely Li_2NH at 398and 398.6 eV, respectively. The appearance of Li_2NH in as-milled $LiNH_2$ can be due the decomposition of $LiNH_2$ during milling. The 5th dehydrogenated pellet reveals the signals of Li_2NH at 399 eV together with the peak at higher binding energy at 399.7 eV (Figure 7 (B) (b)). Once bonding to more electronegative atom, the electron density in the valence shell of N atom decreases, leading to the enhanced binding energy of the N 1s core orbital. Thus, the N 1s XPS peak at higher binding energy (399.7 eV) with respect to that of N-H bond belonging to Li_2NH (399 eV) hints at the bonding between N and electronegative atom (i.e., N-F bond in this study). In addition, the covalent radius of H atom (0.31

Å) approaches to that of F atom (0.57 Å). These assure the substitution of F atoms for N in Li_2NH to form $Li_2NH_{1-y}F_y$. There have been many reports showing the enhanced de/rehydrogenation kinetics and reversibility of F-substituted hydrides, such as $LiBH_4$ [2526], $Ca(BH_4)_2$ [27], and Na_3AlH_6[2829]. In the case of amide-hydride systems, by doping with metal halides (e.g., LiBr, LiCl, $AlCl_3$) the formations of new amide halide phases, such as $Li_7(NH_2)_6Br$, $Li_3(NH)Br$, and $Li_4(NH_2)_3Cl$, resulted in not only the suppression of NH_3 emission but also the improvement of kinetics and reversibility via alterating the reaction pathways and enthalpy of the systems[303132]. For LNL-30 %LiH in our study, not only sufficient LiH content to consume NH_3 and produce H_2 (equation (3)) but also new reactive phases of $LiH_{1-x}F_x$ and $Li_2NH_{1-y}F_y$ formed after dehydrogenation probably provide positive effects on de/rehydrogenation kinetics and reversibility of $LiNH_2$-LiH system. These are confirmed by significant hydrogen contents reproduced upon cycling as compared with LNL-10% LiH (Figure 4). The investigation relating to the reaction mechanisms and the effects of these F-substituted phases on kinetic properties are in progress.

Besides, the morphological studies of the as-prepared and the 6th rehydrogenated states of both LiH-sandwiched LNL pellets are carried out. As-prepared pellet of LNL-10% LiH reveals the dense layer of LNL sandwiched with the thin layers of MWCNTs-doped LiH (Figure 8 (A)). The 6th rehydrogenated pellet shows considerable cracks and pores in the LNL layer as well as the detached layer of MWCNTs-doped LiH due to expansion and contraction of the pellets upon de/absorption cycles (Figure 8 (A)). This explains significant NH_3 release upon cycling of LNL-10% LiH pellet (Figure 5). For LNL-30% LiH, the dense pellet of LNL layer is sandwiched with thick layers of MWCNTs-doped LiH (Figure 8 (B)). Upon cycling, porous structure and defects are observed at LNL layer as in case of LNL-10% LiH. However, the dense layers of MWCNTs-

doped LiH are maintained (Figure 8 (B)), yielding to considerably suppression of NH_3 release upon cycling of LNL-30% LiH pellet.

4. Conclusions

The composite of $LiNH_2$-LiH doped with TiF_4-MWCNTs was compacted and sandwiched with MWCNTs-doped LiH layers (10-30 wt. %) to suppress NH_3 release, leading superior de/rehydrogenation performances and reversibility. During the first dehydrogenation, compacted $LiNH_2$-LiH liberated NH_3 along with H_2, while LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets desorbed hydrogen without of NH_3 release. Thus, further studies focused on the effects of MWCNTs-doped LiH contents (10 and 30 wt. %) on de/rehydrogenation kinetics and reversibility of $LiNH_2$-LiH composite. Kinetic properties of the first de/rehydrogenation of both LiH-sandwiched $LiNH_2$-LiH pellets were comparable (3.5-4.0 wt. % H_2 within 60 min). For the 2^{nd}-6^{th} cycles, the contents of gases desorbed from both pellet samples were 2.3-2.6 wt. %, belonging to the mixed H_2+NH_3 and only H_2 from the pellets with 10 and 30 wt. % MWCNTs-doped LiH, respectively. Deficient hydrogen contents reproduced upon cycling was described by the formations of irreversible phases of Li_2O, $LiTi_2O_4$, and Li_5TiN_3 (only the pellet with 10 wt. % MWCNTs-doped LiH). The effective suppression of NH_3 release obtained from the pellet with 30 wt. % MWCNTs-doped LiH was due to sufficient content of LiH covering $LiNH_2$-LiH composite for reacting with NH_3. The latter led to the enhancement of hydrogen content release upon cycling. Moreover, F substitution for H in LiH and Li_2NH structures to form $LiH_{1-x}F_x$ and $Li_2NH_{1-y}F_y$, respectively, were observed during dehydrogenation of the pellet with 30 wt. % MWCNTs-doped LiH. These phases likely benefited de/rehydrogenation kinetics and reversibility of Li-N-H system.

5. Acknowledgement

The authors would like to acknowledge National Research Council of Thailand (SUT1-102-61-12-05), The Thailand Research Fund and Suranaree University of Technology (TRF Research Career Development: RSA6280037), Thailand Graduate Institute of Science and Technology, NSTDA (SCA-CO-2560-4467-TH), and Suranaree University of Technology (Full-time 61/10/2561) for financial support. This work has been partially supported by the Research Network NANOTEC (RNN) program of the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation (MHESI), Thailand.

6. References

[1] L. Fernández Albanesi, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, Destabilization of the $LiNH_2$-LiH hydrogen storage system by aluminum incorporation, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 12325-12334.

[2] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K.L. Tan, Interaction between lithium amide and lithium hydride, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10967-10970.

[3] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K.L. Tan, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, Nature 420 (2002) 302-304.

[4] L.L. Shaw, W. Osborn, T. Markmaitree, X. Wan, The reaction pathway and rate-limiting step of dehydrogenation of $LiNH_2$-LiH mixture, J. Power Sources 177 (2008) 500-505.

[5] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. Springer Sceince+Bussiness Media. New York, NY 10013, USA, 2009.

[6] B.X. Dong, J. Ge, Y.L. Teng, J.J. Gao, L. Song, Improved dehydrogenation properties of the $LiNH_2$-LiH system by doping with alkaline metal hydroxides, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 905-911.

[7] B.X. Dong, J.J. Gao, H. Tan, Y.L. Teng, L.Z. Wang, W.L. Liu, Hydrogen desorption improvement of the $LiNH_2$-LiH-KF composite, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 16122-16128.

[8] B.X. Dong, L.Z. Wang, Y.L. Teng, Z.W. Li, J. Zhao, Superior effect of RbF on decreasing the dehydrogenation operating temperature of the $LiNH_2$LiH system, J. Alloys Compd. 697 (2017) 62-67.

[9] S. Nayebossadri, K.F. Aguey-Zinsou, Z.X. Guo, Effect of nitride additives on Li-N-H hydrogen storage system, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 7920-7926.

[10] L. Du, G. Mauer, R. Vaβen, Reaction Behavior of the Li-N-H Hydrogen Storage System with Boron Nitride as an Additive, Metall. Mater. Trans. A 2 (2015) 50-57.

[11] H.J. Lin, H.W. Li, H. Murakami, E. Akiba, Remarkably improved hydrogen storage properties of $LiNH_2$-LiH composite via the addition of CeF_4, J. Alloys Compd. 735 (2018) 1017-1022.

[12] S. Isobe, T. Ichikawa, N. Hanada, H.Y. Leng, M. Fichtner, O. Fuhr, H. Fujii, Effect of Ti catalyst with different chemical form on Li-N-H hydrogen storage properties, J. Alloys Compd. 404-406 (2005) 439-442.

[13] T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, H. Fujii, Mechanism of Novel Reaction from $LiNH_2$ and LiH to Li_2NH and H_2 as a Promising Hydrogen Storage System, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7887-7892.

[14] R.A. Varin, M. Jang, The effects of graphite on the reversible hydrogen storage of nanostructured lithium amide and lithium hydride ($LiNH_2$-1.2LiH) system, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7143-7151.

[15] T. Zhang, S. Isobe, M. Matsuo, S.I. Orimo, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, Effect of Lithium Ion Conduction on Hydrogen Desorption of $LiNH_2$-LiH Solid Composite, ACS Catal. 5 (2015) 1552-1555.

[16] D. Nicholls, T. Anthony Ryan, The reactions of titanium (III) chloride and bromide and of titanium (II) chloride and bromide with ammonia, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 961-964.

[17] T. Tsumuraya, T. Shishidou, T. Oguchi, Theoretical analysis of x-ray absorption spectra of Ti compounds used as catalysts in lithium amide/imide reactions, Phys. Rev. B 77 (2008) 235114.

[18] P. Singjai, S. Changsarn, S. Thongtem, Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method, Mater. Sci. Eng., A 443 (2007) 42-46.

[19] Thiangviriya S, Plerdsranoy P, Sitthiwet C, Dansirima P, Thongtan P, Eiamlamai P, Utke O, Utke R. MgH2-TiF4-MWCNTs based hydrogen storage tank with central heat exchanger. Int J Hydrogen Energy 44, 2019, 20173-20182.

[20] Sitthiwet C, Plerdsranoy P, Dansirima P, Eiamlamai P, Utke O, Utke R. Improved hydrogen sorption kinetics of compacted LiNH2-LiH based small hydrogen storage tank by doping with TiF4 and MWCTs. J Alloys COmpd 832, 2020, 155026.

[21] Kojima Y, Kawai Y. IR characterization of lithium imide and amide. J Alloys Compd 395, 2005, 236-239.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

[22] Kojima Y, Kawai Y. IR characterization of lithium imide and amide. J Alloys Compd 395, 2005, 236-239.

[23] Zhang T, Isobe S, Matsuo M, Orimo SI, Wang Y, Hashimoto N, Ohnuki S. Effect of lithium ion conduction on hydrogen desorption of LiNH2-LiH solid composite. ACS Catal 2015, 5, 1552-1555.

[24] Teng YL, Ichikawa Y, Kojima Y. Catalytic effects of Ti-Li-N compounds in the Li-N-H system on hydrogen desorption properties. J Phys Chem C 2011, 115, 589-593.

[25] Yin L, Wang P, Fang Z, Cheng H. Thermodynamically tuning LiBH4 by fluorine anion doping for hydrogen storage: A density functional study. Chem Phys Lett 2008, 450, 318-321.

[26] Corno M, Pinate E, Ugliengo P, Baricco M. A computational study on the effect of fluorine substitution in LiBH4. J Alloys Compd 2011, 509, S679-S683.

[27] Gosalawit-Utke R, Suarez K, Bellosta von Colbe JM, , Bösenberg U, Jensen TR, Crenius Y, Bonatto Minella C, Pistidda C, Barkhordarian G, Schulze M, Klassen M, Bormann R, Dornheim M. Ca(BH4)2-MgF2 reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms and kinetic properties. J Phys Chem C 2011, 115, 3762-3768.

[28] Eigen N, Bösenberg U, Bellosta von Colbe J, Jensen TR, Cerenius Y, Dornheim M, Klassen T, Bormann R. Reversible hydrogen storage in NaF-Al composites. J Alloys Compd 2009, 447, 76-80.

[29] Brinks HW, Fossdal A, Hauback BC. Adjustment of the stability of complex hydrides by anion substitution. J Phys Chem C 2008, 112, 5658-5661.

[30] Fernández Albanesi L, Garroni S, Enzo S, Gennari FC. New amide-chloride phases in the Li-Al-N-H-Cl system: formation and hydrogen storage behaviour. Dalton Trans 2016, 45, 5808-5814.

[31] Davies RA, Anderson PA. Synthesis and characterization of two new amide chloride compounds: Potential H2 storage materials. Int J Hydrogen Energy 2015, 40, 3001-3005.

[32] Cao H, Wang H, He T, Wu G, Xiong Z, Qiu J, Chen P. Improved kinetics of the Mg(NH2)2-2LiH system by addition of lithium halides. RSC Advances 2014, 4, 32555-32561.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

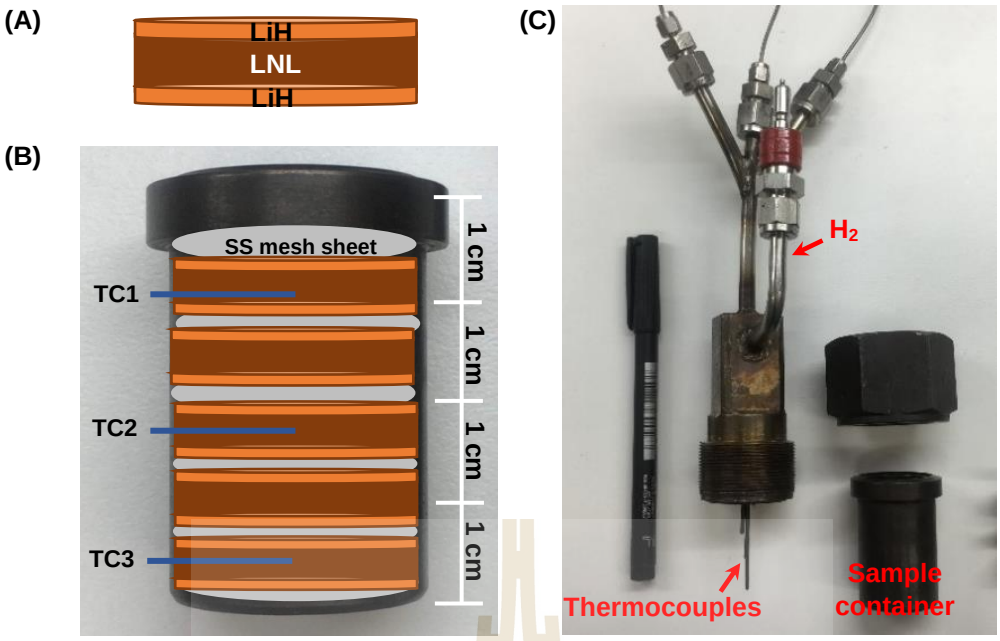


Figure 1. Scheme of LiH-sandwiched LNL pellet (A), the positions of temperature sensors (TC) and pellet samples in the container (B), and the components of the sample holder for titration measurements (C).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

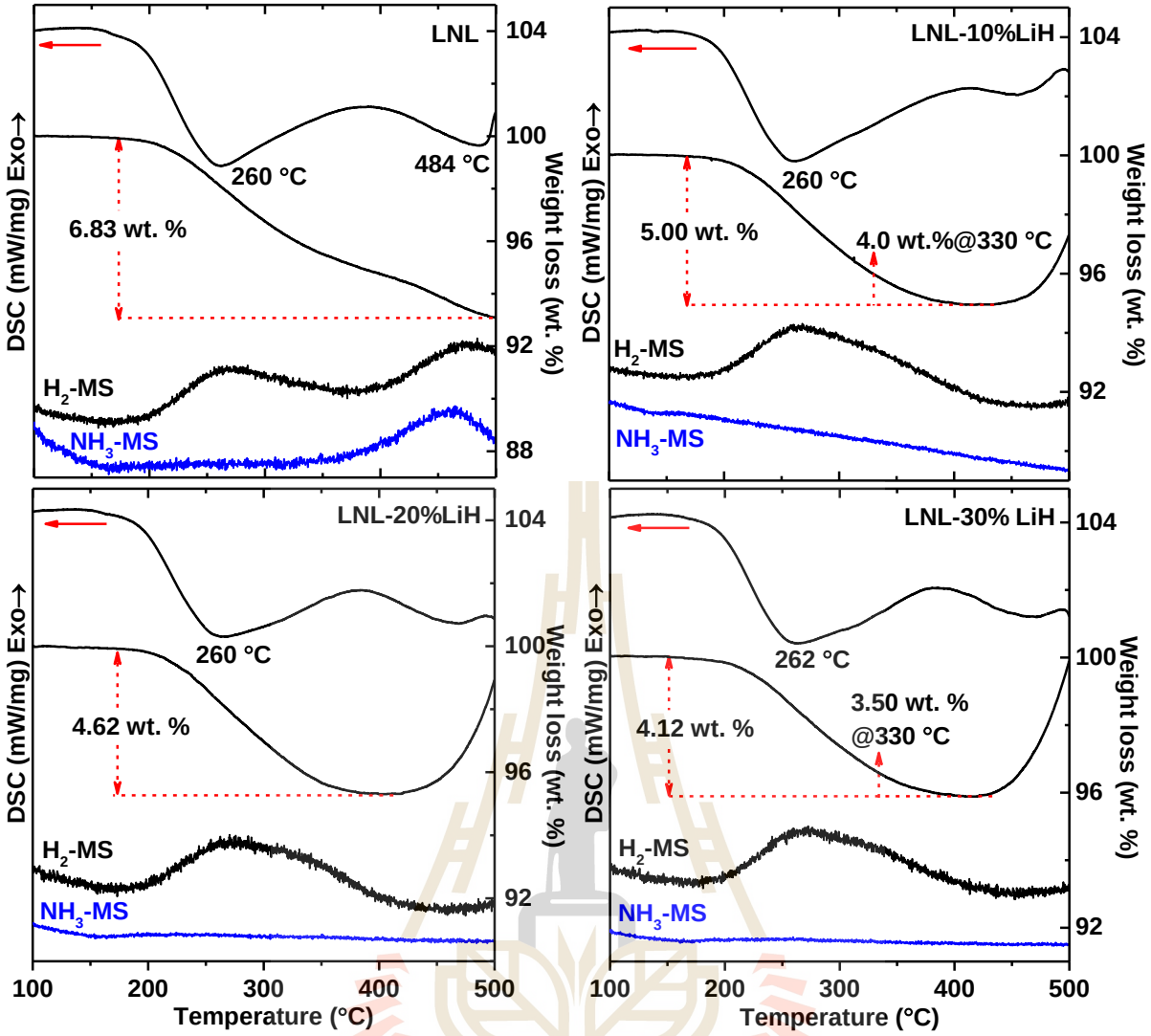


Figure 2. Simultaneous DSC-TG-MS results of LNL, LNL-10% LiH, LNL-20% LiH, and LNL-30% LiH pellets.

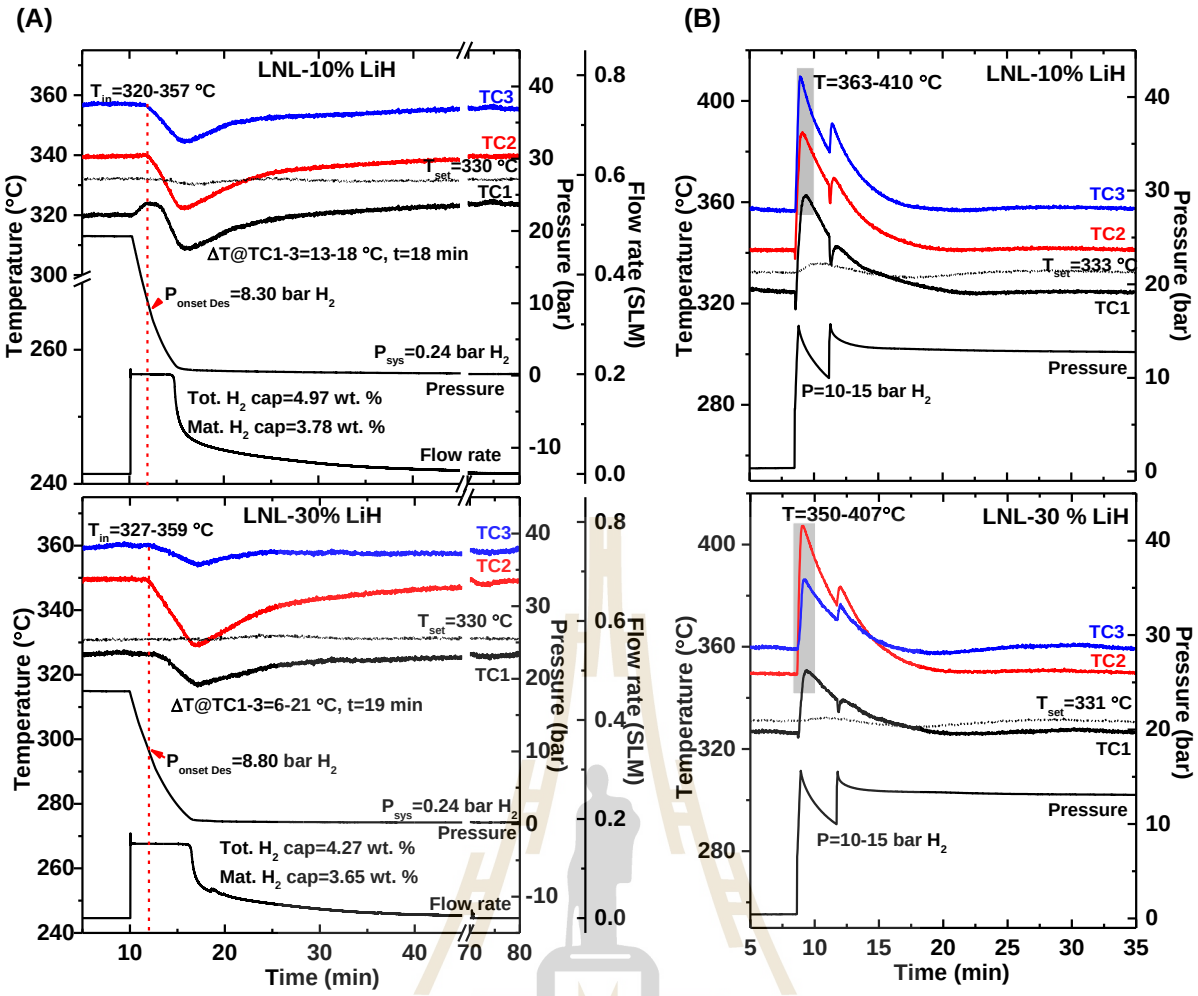


Figure 3. Temperature, pressure, and hydrogen mass flow rate profiles during the 1st hydrogen desorption (A) and absorption (B) of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH pellets.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

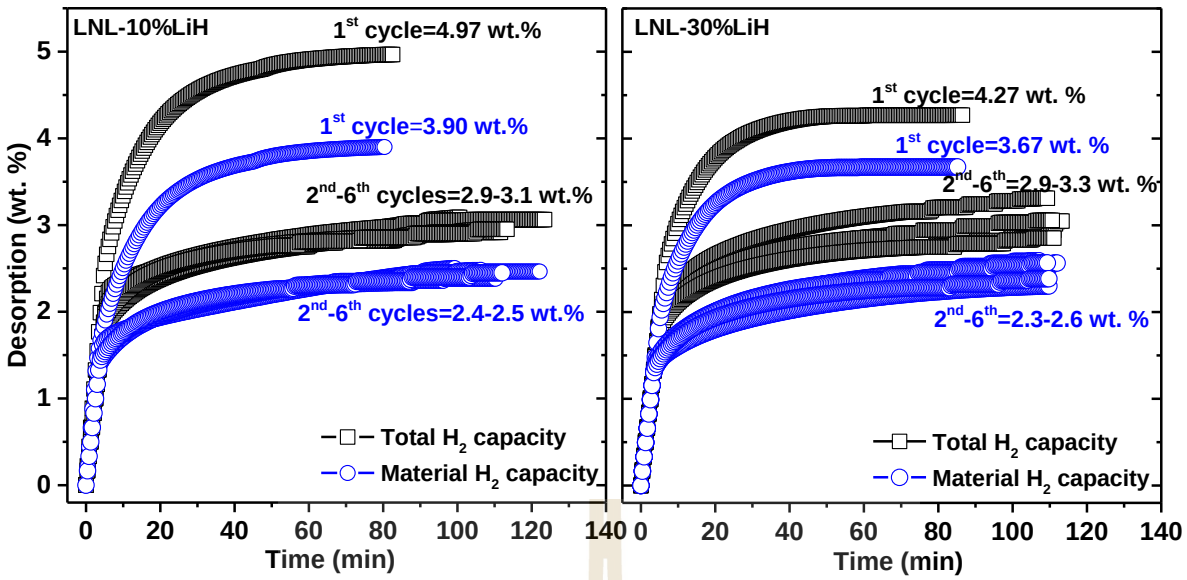


Figure 4. Dehydrogenation kinetics and reversibility of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH pellets.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

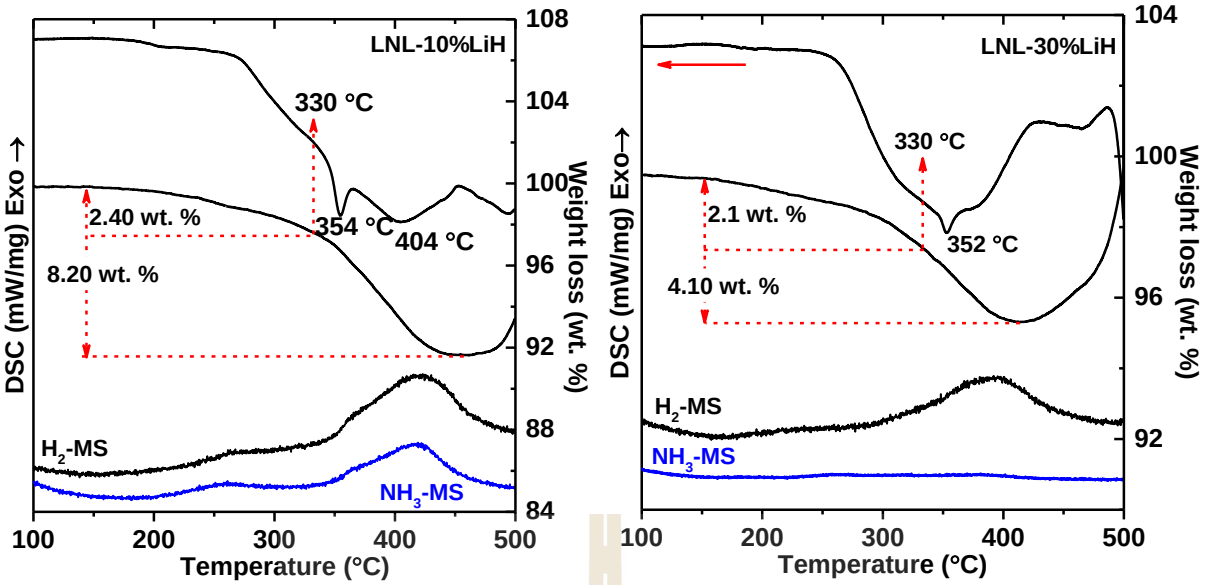


Figure 5. Simultaneous DSC-TG-MS results of the 6th rehydrogenated pellets of LNL-10% LiH and LNL-30% LiH.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

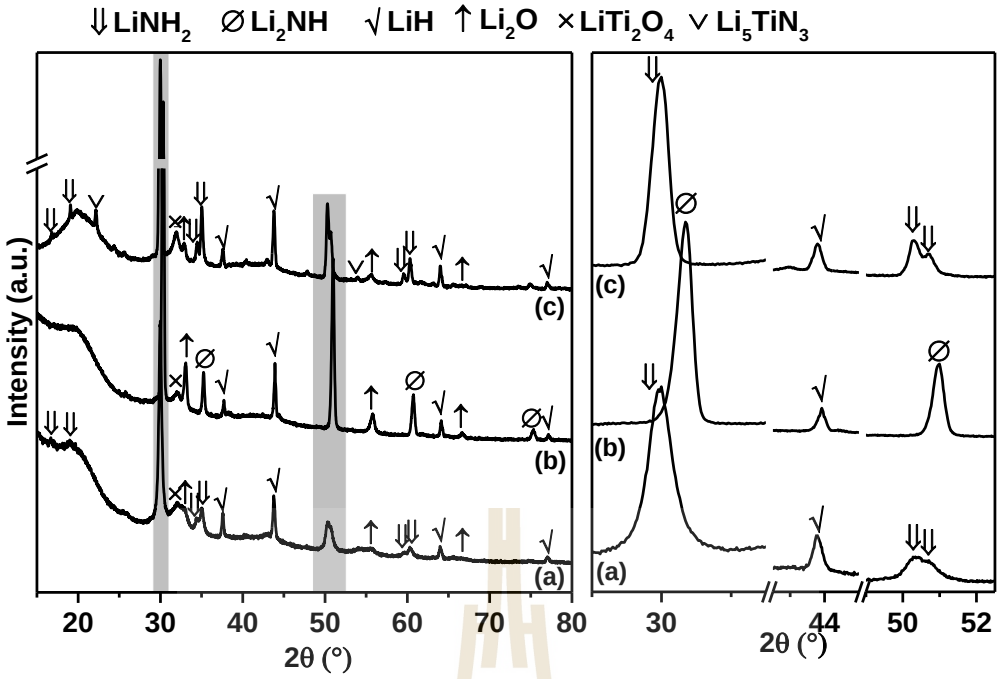


Figure 6. PXD patterns of the pellets at as-prepared (a), the 5th dehydrogenated (b) and the 6th rehydrogenated (c) states of LNL-10%LiH.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

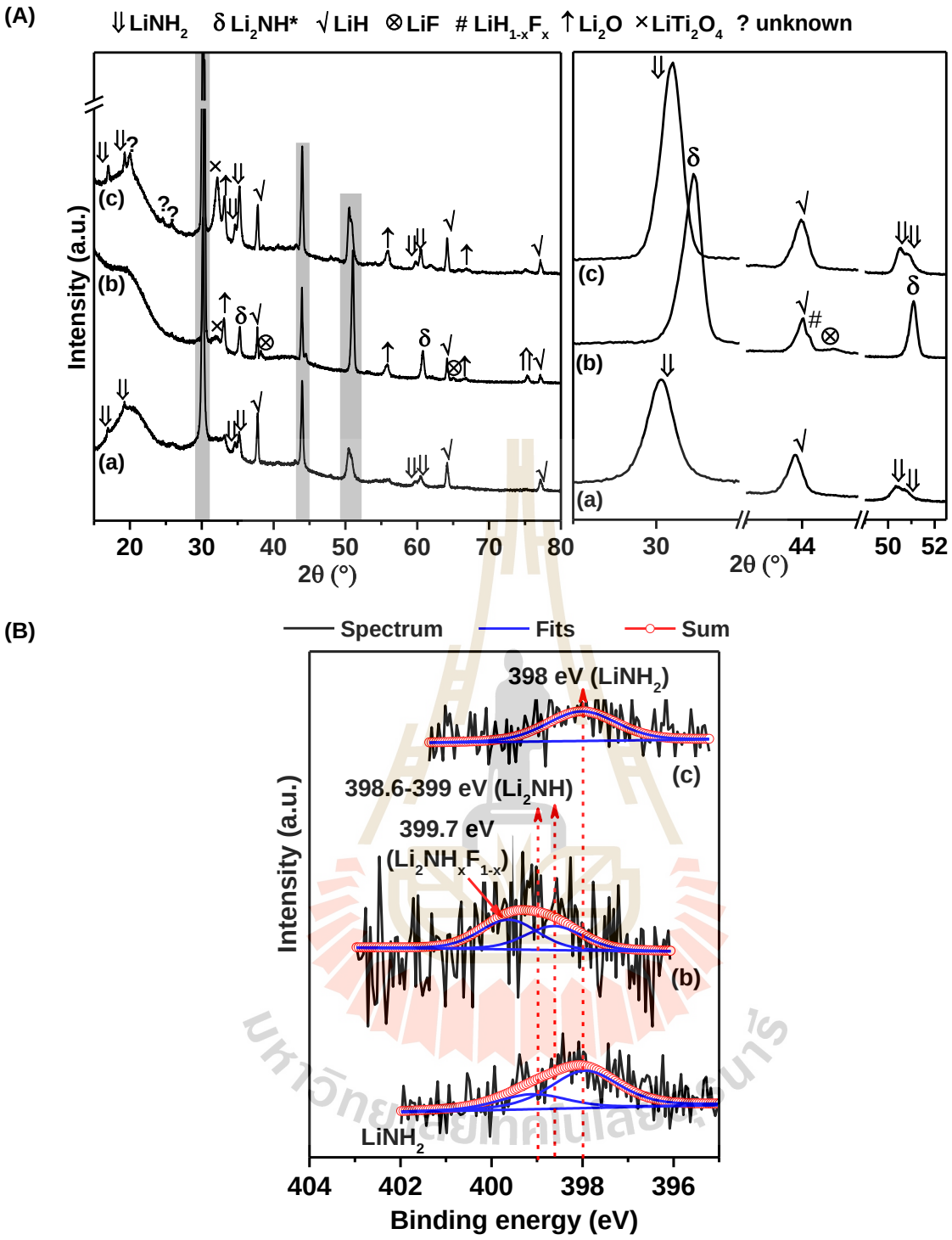


Figure 7. PXD patterns (A) and N 1s XPS spectra (B) of the pellets at as-prepared (a), the 5th dehydrogenated (b) and the 6th rehydrogenated (c) states of LNL-30%LiH together with as-milled $LiNH_2$ powder sample.

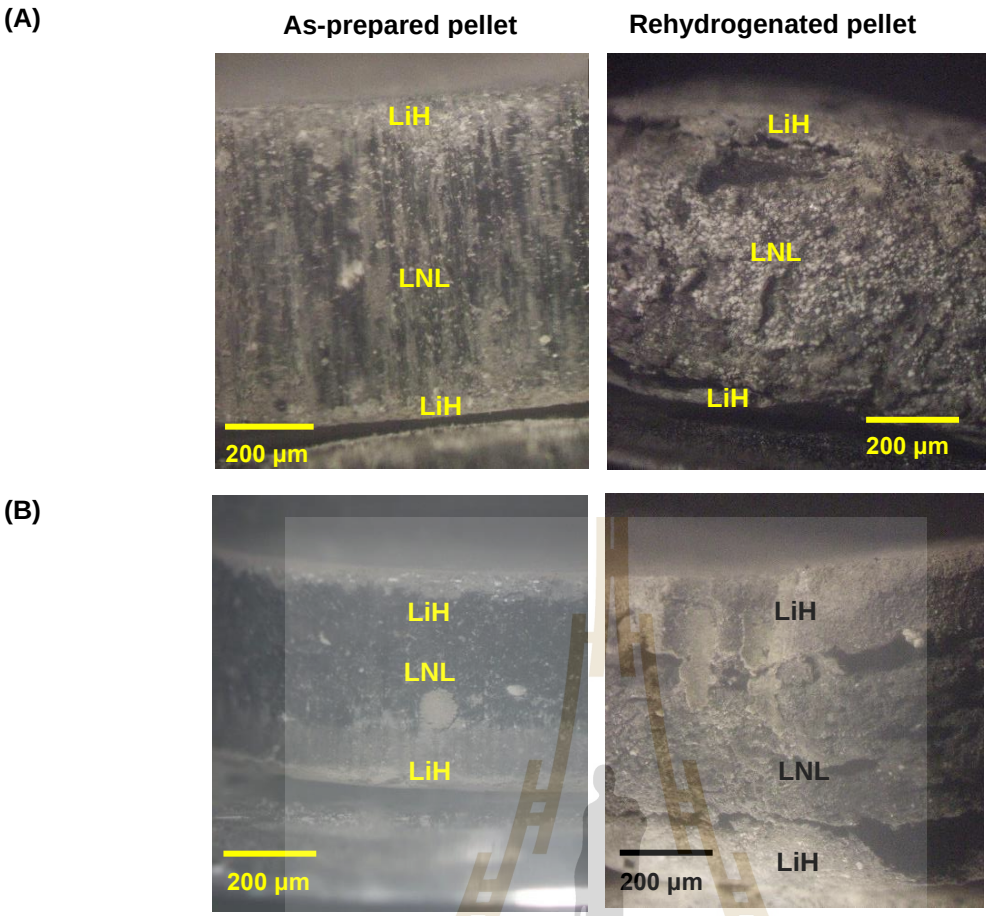


Figure 8. Microscope images of as-prepared and the 6th rehydrogenated pellets of LNL-10% LiH (A) and LNL-30% LiH (B).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี