

พัชรภรณ์ ขจรเดชชัยฤทธิ์ : บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันต่อจลนพลศาสตร์ การดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิววัสดุกักเก็บไฮโดรเจน: การศึกษาเชิงคำนวณ (ROLE OF TRANSITION METAL CATALYSTS IN HYDROGEN ADSORPTION KINETICS ON SURFACES OF HYDROGEN STORAGE MATERIALS: A COMPUTATIONAL STUDY)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวิทย์ สุธีรากุล, 110 หน้า.

คำสำคัญ: วัสดุกักเก็บไฮโดรเจน, เฟิร์สพริ้นซิเพิล, วัสดุแมกนีเซียมไฮไดรด์, วัสดุคาร์บอน

วิทยานิพนธ์นี้ใช้ระเบียบวิธีวิจัยการคำนวณบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการศึกษาบทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันต่อการปรับปรุงคุณสมบัติ ทั้งทางด้านจลนศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการดูดซับไฮโดรเจนในวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและวานาเดียมลงในวัสดุแมกนีเซียมช่วยลดพลังงานการกักเก็บมันต์ในการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับและการคายซับได้เป็นอย่างดี จากผลการทดลองดังกล่าว พบว่าการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะอยู่ในรูปแบบของสารประกอบแมกนีเซียมนิกเกิล การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมในรูปแบบของอนุภาคนาโนบนพื้นผิววัสดุสารประกอบแมกนีเซียมนิกเกิล จากผลการคำนวณพบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและวานาเดียมเพื่อช่วยให้การดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิว มีความเสถียรขึ้นและเกิดกระบวนการแตกตัวของไฮโดรเจนโมเลกุลได้ดีขึ้น ซึ่งการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมบนพื้นผิวแมกนีเซียมนิกเกิลนั้นทำให้เกิดการเรียงตัวของพื้นผิววัสดุในรูปแบบใหม่ ที่ทำให้ไฮโดรเจนสามารถดูดซับบนพื้นผิวได้มากขึ้นและทำให้เกิดเส้นทางในการแพร่จากอนุภาคนาโนลงไปที่พื้นผิวได้รวดเร็วขึ้น เพราะการใช้พลังงานกระตุ้นในการแพร่ต่ำลง และการเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนช่วยลดพลังงานกักเก็บมันต์ในการแพร่ลงไปภายในวัสดุ จากผลการคำนวณพบว่าพลังงานกักเก็บมันต์ลดลงมาครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับสถานะที่มีไฮโดรเจนต่ำ โดยผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและวานาเดียมถูกสนับสนุนจากผลการคำนวณการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลซึ่งพบว่าไฮโดรเจนสามารถแตกตัวและถูกดูดซับได้ดีบนตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถแพร่ต่อไปภายในวัสดุได้นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาบทบาทของโลหะนิกเกิลที่อยู่บนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอนร่วมกับการทดลองผลจากการทดลองพบว่า การเติมอนุภาคนิกเกิลขนาดนาโนลงในวัสดุคาร์บอนสามารถเพิ่มปริมาณการกักเก็บไฮโดรเจนได้อย่างดียิ่ง นอกจากนี้หลักฐานทางด้านการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้สารตั้งต้นของวัสดุคาร์บอนที่แตกต่างกัน จะพบความไม่สมบูรณ์ของพื้นผิววัสดุคาร์บอนที่มีลักษณะแตกต่างกันด้วย ซึ่งทำให้เกิดแรงระหว่างอนุภาคของนิกเกิลกับพื้นผิววัสดุคาร์บอนที่แตกต่างกัน ผลการคำนวณพบว่าคลัสเตอร์ของนิกเกิลขนาดสิบสามอะตอมสามารถเกิดอันตรกิริยาอย่างแข็งแกร่งกับพื้นผิววัสดุคาร์บอนที่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุอื่น ๆ เช่น ไนโตรเจน หรือออกซิเจน ซึ่งการเกิด

อันตรกิริยาที่แข็งแกร่งนี้ทำให้การรวมตัวกันของอนุภาค निकเกิดเกิดขึ้นได้ยากในระหว่างกระบวนการดูดซับของไฮโดรเจนและส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักอีกด้วย



สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา Patcharaporn

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Ant

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Pisun

PATCHARAPORN KHAJONDETHAIRIT : ROLE OF TRANSITION METAL CATALYSTS
IN HYDROGEN ADSORPTION KINETICS ON SURFACES OF HYDROGEN STORAGE
MATERIALS: A COMPUTATIONAL STUDY. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SUWIT
SUTHIRAKUN, Ph.D. 110 PP.

Keyword: Hydrogen storage, first-principles calculations, Mg-based hydrides, Carbon-based materials

In this thesis, computational tools based on density functional theory (DFT) were utilized to study the roles transition metal catalysts on improving kinetics and thermodynamics of hydrogen absorption in the chemical storage materials. Previous experimental study reported that, upon adding Ni and V catalysts in the Mg, formation enthalpy and activation energies of de/hydrogenation were dramatically decreased. As evidenced from the experimental observations, this research studied the effect of Ni catalysts in the form of Mg_2Ni surface whereas the deposition of V catalyst exists as a cluster on the surface. It was found that both V and Ni help stabilize hydrogen adsorption and facilitate dissociation of the H—H bond. The V cluster adding on the Mg_2Ni surface induces surface reconstruction which in turn provides extra adsorption sites and creates facile diffusion paths where hydrogen can easily spillover from the cluster to the surface. The diffusion kinetics on the surface are also improved where the formation of connected Ni sites serves as low-energy diffusion paths. Although the subsurface diffusion into the materials requires higher barriers, increasing hydrogen coverages reduces such barriers by a half suggesting that hydrogen absorption into the materials is kinetically appreciable at operating conditions of high H_2 pressure. The catalytic roles of Ni and V are supported by the results obtained from AIMD simulations where hydrogen prefers to dissociatively adsorb on the TM sites and can further diffuse into the subsurface region.

Next, the role of Ni decorated on carbon-based material was studied. The experimental study reported that, upon adding Ni nanoparticle in the carbon-based material, the hydrogen uptake was increased. As evidenced from the experimental observations, the carbon-based material was synthesized by difference carbon sources

which obtain difference defect on carbon-based materials. The combination effect of Ni catalysts and hetero defect graphene was studied. Computations show that the Ni₁₃ cluster binds dramatically strong to the defect graphene. Such strong interactions could inhibit Ni sintering upon hydrogen sorption leading to superior hydrogen storage capability and long cycle life.



School of Chemistry

Academic Year 2021

Student's Signature Patcharapom

Advisor's Signature [Signature]

Co-advisor's Signature [Signature]