พุฒิเมธ ทองตัน : ตัวกักเก็บไฮโดรเจนและความร้อนที่มีแมกนีเซียมไฮไดรด์เป็นฐาน (MgH<sub>2</sub>-BASED HYDROGEN AND THERMAL STORAGES) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อูทเคอ, 98 หน้า

คำสำคัญ: การกักเก็บไฮโดรเจนชนิดของแข็ง วัสดุไฮไดรด์แมกนีเซียม คาร์บอนกัมมันต์ จลนพลศาสตร์ ของปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน การกักเก็บความร้อนจากปฏิกิริยาเคมี

วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาคุณสมบัติในการกักเก็บและปลดปล่อย ไฮโดรเจนของวัสดุไฮไดรด์แมกนีเซียม (MgH<sub>2</sub>) ในระดับห้องปฏิบัติการและขยายไปสู่ระดับถังกักเก็บ โดยการเติมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุคาร์บอน สำหรับใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนประเภทของแข็ง จากการศึกษาพบว่า การเติมด้วยด้วย TiF<sub>4</sub> และวัสดุคาร์บอนกัมมันด์ช่วยลดอุณหภูมิในการ ปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH<sub>2</sub> ลงมากกว่า 100 องศาเซลเซียส โดยมีความจุไฮโดรเจน 4.4 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ซึ่งต่ำกว่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี (6.8 ร้อยละโดยน้ำหนัก) เกิดจากการเกิดปฏิกิริยา ที่ไม่สมบูรณ์ การปรับปรุงทำได้โดยการเพิ่มจำนวนชั้นการบรรจุและการใส่ท่อตาข่ายสแตนเลสที่บริ เวณกลางถังกักเก็บ ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนและจลนพลศาสตร์ของการ กักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน โดยถังกักเก็บที่ปรับปรุงแล้วมีความจุไฮโดรเจน 4.46 ร้อยละโดย น้ำหนัก และมีความจุไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ 3.42-3.62 ร้อยละโดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่า ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างแตกต่างกันออกไปในแต่ละตำแหน่ง ซึ่งเป็นผลมา จากการถ่ายเทความร้อนที่ไม่มีประสิทธิภาพ และการแพร่ผ่านของแก้สไฮโดรเจนที่ถูกปิดกั้นจากการ รวมตัวของอนุภาคของสารตัวอย่างภายในถึงกักเก็บ

นอกจากการเติมด้วย TiF<sub>4</sub> และวัสดุคาร์บอนกัมมันต์แล้ว ยังมีการศึกษาการพัฒนาคุณสมบัติ การกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH<sub>2</sub> โดยการเติมด้วย NbF<sub>5</sub> และวัสดุท่อคาร์บอนระดับนา โนเมตรแบบหลายชั้นที่ปริมาณ 5-10 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยทำการศึกษาด้วยถังกักเก็บขนาด 337.4 มิลลิลิตร พบว่าสารตัวอย่างสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่ตำแหน่งรัศมีกลางถังกักเก็บ เนื่องจากได้รับ ความร้อนที่เพียงพอจากขดลวดความร้อนที่อยู่ตรงกลางถังกักเก็บ จากคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดี ของวัสดุท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรแบบหลายชั้น ทำให้สารตัวอย่างที่เติมด้วยวัสดุท่อคาร์บอนระดับ นาโนเมตรแบบหลายชั้นปริมาณ 10 ร้อยละโดยน้ำหนัก แสดงการถ่ายเทของความร้อนภายในถังกัก เก็บได้ดีกว่า ส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดีกว่า โดยสาร ตัวอย่างที่เติมด้วยวัสดุท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรแบบหลายชั้นปริมาณ 5 และ 10 ร้อยละโดย ตัวอย่างที่เติมด้วยวัสดุท่อคาร์บอนระดับนาโนเมตรแบบหลายชั้นปริมาณ 5 และ 10 ร้อยละโดย น้ำหนัก มีความจุไฮโดรเจน 2.66 และ 3.39 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ยังพบการ ถ่ายเทความร้อนที่ไม่ทั่วถึง รวมถึงการรวมตัวของอนุภาคภายในถังกักเก็บหลังเกิดปฏิกิริยา ซึ่ง สามารถพัฒนาได้โดยการออกแบบถังกักเก็บและระบบจัดการความร้อนที่มีประสิทธิภาพ

นอกจากการใช้ประโยชน์เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนแล้ว MgH<sub>2</sub> ยังสามารถใช้เป็นวัสดุกักเก็บ ความร้อนจากปฏิกิริยาเคมืได้อีกด้วย โดยวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาการจับคู่กันของ MgH<sub>2</sub> และ LaNi<sub>5</sub> ในการใช้เป็นระบบกักเก็บความร้อน โดย MgH<sub>2</sub> ทำหน้าที่เป็นวัสดุกักเก็บความร้อน ส่วน LaNi<sub>5</sub> ทำ หน้าที่กักเก็บไฮโดรเจ็น และใช้อากาศเป็นวัสดุถ่ายเทความร้อน ผลการทดลองแสดงให้เห็นความ เสถียรติลอดการเก็บความร้อนจำนวน 16 รอบ โดยปริมาณไฮโดรเจนที่แลกเปลี่ยนระหว่าง MgH<sub>2</sub> และ LaNi<sub>5</sub> มีค่า 0.82 ± 0.02 โมลไฮโดรเจน หรือ 4.14 ± 0.2 ร้อยละโดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าประมาณ ร้อยละ 86 ของความจุเริ่มต้นของ MgH<sub>2</sub> (4.78 ร้อยละโดยน้ำหนัก) พลังงานความร้อนที่ได้รับ ระหว่างการกักเก็บและปลดปล่อยคือ 1406 ± 31 และ 1513 ± 36 กิโลจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ เมื่อคำนวณพลังงานความร้อนที่วัสดุถ่ายเทความร้อนสามารถนำออกมาได้ พบว่ามีค่า 1583 ± 91 กิโลจูลต่อกิโลกรัม



ลายมือชื่อนักศึกษา ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

สาขาวิชาเคมี ปีการศึกษา 2566 PHUTTHIMET THONGTAN : MgH<sub>2</sub>-BASED HYDROGEN AND THERMAL STORAGES. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. RAPEE UTKE, Ph.D. 98 PP.

Keywords: Solid-state hydrogen storage, Mg-based hydride materials, Activated carbon, Dehydrogenation kinetics, Thermochemical storage

This thesis investigates the development of hydrogen storage properties of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) by doping with catalysts and carbon materials in laboratory and tank scales. MgH<sub>2</sub> doped with TiF<sub>4</sub> and activated carbon (AC) demonstrates the notable reduction in dehydrogenation temperatures, although incomplete hydrogenation during sample preparation degrades hydrogen capacity to 4.4 wt. % H<sub>2</sub>. Improvements are made by increasing the number of hydride beds and inserting the stainless-steel mesh tubes at the tank center. This enhances hydrogen permeability and de/rehydrogenation kinetics. Initial cycles exhibit gravimetric and volumetric capacities of 4.46 wt. % H<sub>2</sub> and 28 gH<sub>2</sub>/L, respectively. Upon cycling, the capacities stabilize at 3.42-3.62 wt. % H<sub>2</sub> and 22-23 gH<sub>2</sub>/L, respectively. Despite homogeneous heat transfer along the tank radius, the decayed hydrogen permeability towards the tank wall results in inferior kinetics. Challenges relating to particle sintering and/or agglomeration upon cycling are responsible for the inferior hydrogen content.

MgH<sub>2</sub> doped with NbF<sub>5</sub> and 5-10 wt. % MWCNTs exhibits superior de/rehydrogenation kinetics in tank scale. Optimal performance is observed at the middle positions due to effective heat supply and hydrogen diffusion. Increasing MWCNTs content up to 10 wt. % significantly improvs hydrogen de/absorption kinetics at all tank positions. This elevates the hydrogen capacities over multiple cycles. Suggestions for tank design and fabrication with superior heat exchanger and gas diffusion pathways are proposed to address these issues.

Additionally, the experimental study of coupled  $MgH_2-Nb_2O_5$ -Graphite (HTMH) with LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (LTMH) thermochemical storage is carried out. The temperature, pressure, and H<sub>2</sub> flow rate behaviors during the heat storage/release reaction, energy storage

and H<sub>2</sub> flow rate behaviors during the heat storage/release reaction, energy storage density as well as the cycling stability are investigated. Thermal storage system demonstrates stability over 16 heat storage cycles. Hydrogen contents exchanged between HTMH and LTMH are up to  $4.14 \pm 0.2$  wt. % H<sub>2</sub>. Approximately 86% of the theoretical capacity of HTMH (4.78 wt. % H<sub>2</sub>) participates in the heat storage cycles. The obtained heat storage densities during discharging and charging are 1406 ± 31 and 1513 ± 36 kJ/kg, respectively. The calculated heat storage density based on temperature changes of the heat transfer fluid (compressed air) used during heat discharging is  $1583 \pm 91$  kJ/kg.



School of Chemistry Academic Year 2023

Student's Signature	you 120 nonth
Advisor's Signature	Rope the