



รายงานการวิจัย

การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุรูพรุนระดับนาโนเมตรเพื่อใช้
เป็นแหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

**Nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ into Nanoporous Scaffold Material
for Reversible Hydrogen Storage System in Fuel Cells**



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุรูพรุนระดับนาโนเมตรเพื่อใช้
เป็นแหล่งเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

**Nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ into Nanoporous Scaffold Material for
Reversible Hydrogen Storage System in Fuel Cells**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ระพี โกศลวิตร

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

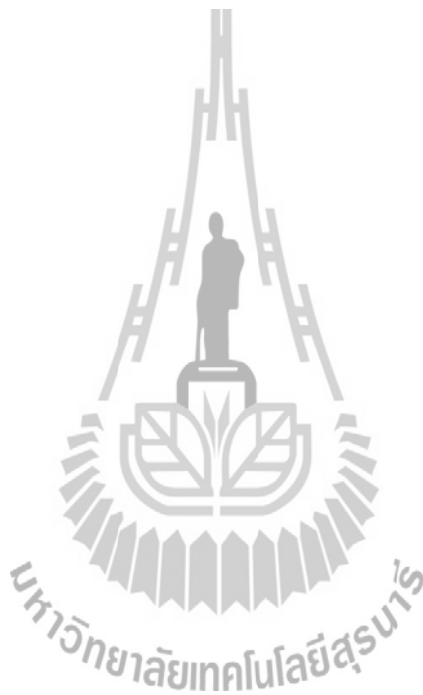
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสถาบัน Alexander von Humboldt ประเทศเยอรมนี สำหรับการสนับสนุนในด้านทุนวิจัยในหัวข้อนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณความร่วมมือในการอำนวยความสะดวกและการให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ที่มีความจำเป็นสำหรับงานวิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Mr. Uwe Lorenz สำหรับเทคนิค SEM-EDS-mapping

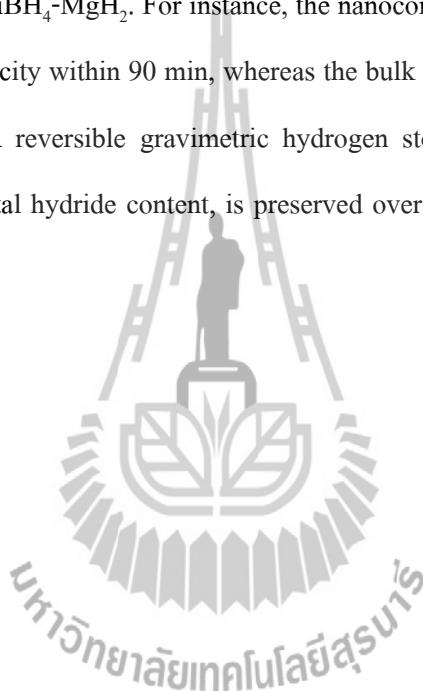


บทคัดย่อภาษาไทย

วัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกเตรียมให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรโดยวิธีการหลอมเหลวของผสม $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดเข้าไปในวัสดุพูนคาร์บอนชนิด เรซอร์ซินอล-ฟอร์มอลดีไฮด์ แอโรเจลสคาฟโฟลด์ เพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บไฮโดรเจน เทคนิค scanning electron microscopy (SEM) และ energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ใช้พิสูจน์ทราบการกระจายตัวอย่างทั่วถึงของ Mg (จาก MgH_2) และ B (จาก LiBH_4) ภายในรูพรุนของวัสดุพูนคาร์บอน สำหรับจลนศาสตร์ของการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตรให้ผลดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ไม่ได้บรรจุอยู่ในวัสดุพูนคาร์บอนระดับนาโนเมตร เช่น สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในวัสดุพูนคาร์บอนปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมา 90% ของความจุไฮโดรเจนทั้งหมดภายใน 90 นาที (ที่อุณหภูมิ = $425\text{ }^\circ\text{C}$ และ ความดันไฮโดรเจน = 3.4 บาร์) ขณะที่สารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ไม่ได้บรรจุอยู่ในวัสดุพูนคาร์บอนปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมาเพียง 34% ในช่วงเวลาเดียวกัน โดยสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในวัสดุพูนคาร์บอนสามารถเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (อย่างน้อยสี่รอบ) และมีค่าความจุไฮโดรเจนเป็น 10.8 wt. % (คำนวณเปรียบเทียบจากค่าความจุไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$)

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ is prepared by direct melt infiltration of bulk $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ into an inert nanoporous resorcinol-formaldehyde carbon aerogel scaffold material. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping reveal homogeneous dispersion of Mg (from MgH_2) and B (from LiBH_4) inside the carbon aerogel scaffold. Moreover, nanoconfinement of LiBH_4 in the carbon aerogel scaffold is confirmed by differential scanning calorimetry (DSC). The hydrogen desorption kinetics of the nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ is significantly improved as compared to bulk $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$. For instance, the nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ releases 90% of the total hydrogen storage capacity within 90 min, whereas the bulk material releases only 34% (at $T = 425\text{ }^\circ\text{C}$ and $p(\text{H}_2) = 3.4\text{ bar}$). A reversible gravimetric hydrogen storage capacity of 10.8 wt % H_2 , calculated with respect to the metal hydride content, is preserved over four hydrogen release and uptake cycles.

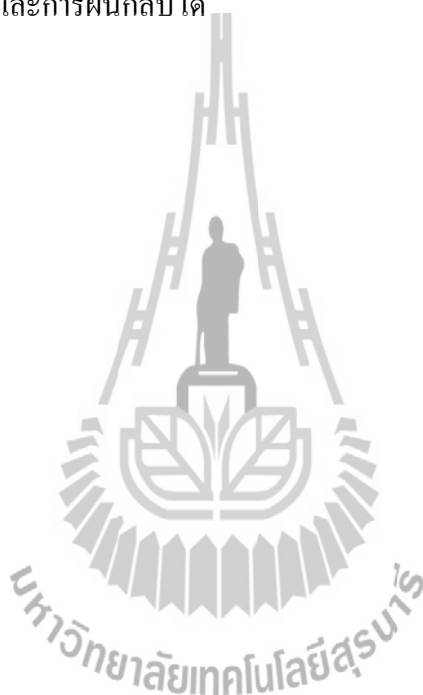


สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ณ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	4
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	
วัสดุ/ สารเคมี	5
วิธีการดำเนินงาน	5
1. การเตรียมตัวอย่าง	5
1.1. การสังเคราะห์วัสดุพวกรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์ แอโรเจลชนิด resorcinol – formaldehyde (RF – CAS)	5
1.2. การเตรียมวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$	6
1.3. การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน ระดับนาโนเมตรโดยการหลอมเหลวโดยตรง	6
2. การวิเคราะห์คุณสมบัติ	6

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการหลอมเหลว การปลดปล่อยไฮโดรเจน และการเก็บกักไฮโดรเจน	8
3.2. ปฏิกิริยาการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS	14
3.3. สมบัติทางจลนศาสตร์และการผันกลับได้	16
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการทดลอง	20
บรรณานุกรม	21
ประวัติผู้วิจัย	23



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1. พารามิเตอร์พื้นผิวของวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ที่เตรียมได้	8

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. In situ SR-PXD สเปกตราระหว่างการหลอมเหลวที่ความดัน 60 bar H ₂ และที่อุณหภูมิ (i) อุณหภูมิห้องถึง 350 °C (10 °C/นาทิจ), (ii) คงที่ที่ 350 °C นาน 30 นาที และ (iii) ลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง ของของผสมระหว่างวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS และสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH ₄ -MgH ₂	9
2. รูป SEM ของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH ₄ -MgH ₂ ที่บรรจุในวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ซึ่งตัวอย่างถูกยิงด้วย gallium ion beam (a), ภาพข้างในของตัวอย่างที่ถูกตัดผิวหน้าออก (ในพื้นที่สีเหลี่ยมสีแดง) (b), Mg mapping (c), B mapping (d), และการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุของสารตัวอย่าง (e)	10
3. In situ SR-PXD สเปกตราระหว่างการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ที่ความดัน 3-4 bar H ₂ และที่อุณหภูมิ (i) อุณหภูมิห้องถึง 450 °C (10 °C/นาทิจ) และ (ii) คงที่ที่ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ของตัวอย่างที่ได้จากการหลอมเหลวสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH ₄ -MgH ₂ เข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS (จากรูปที่ 1)	12
4. In situ SR-PXD สเปกตราระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจน ที่ความดัน 130 bar H ₂ และที่อุณหภูมิ (i) อุณหภูมิห้องถึง 450 °C (10 °C/นาทิจ), (ii) คงที่ที่ 450 °C นาน 1 ชั่วโมง และ (iii) ลดอุณหภูมิมายังอุณหภูมิห้อง ของตัวอย่างหลังเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน (รูปที่ 3)	13

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5. ปฏิบัติการการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ศึกษาด้วยเทคนิค simultaneously DSC-TG-MS ของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียด (a) และที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS (b)	14
6. การปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนเป็นวัฏจักรของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS (a) และ ที่บดละเอียด (b) ที่ $425\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดัน 3.4 bar H_2	16
7. Normalized hydrogen desorption profile (จากข้อมูลรูปที่ 6a และ 6b)	19



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

SEM	scanning electron microscopy
EDS	energy dispersive X-ray spectroscopy
DSC	differential scanning calorimetry
TG	thermogravimetric analysis
MS	mass spectroscopy
In situ SR-XRD	in situ synchrotron radiation powder X-ray diffraction
RF-CAS	resorcinol – formaldehyde carbon aerogel scaffold
RHCs	reactive hydride composites
°C	degree Celsius
Å	angstrom
T	temperature
min	minute
mL	milliliter
g	gram
mg	milligram

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ไฮโดรเจน เป็นหนึ่งใน พลังงานทางเลือกที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิง ความท้าทายสำหรับการใช้พลังงานไฮโดรเจนอย่างมีประสิทธิภาพ คือใช้เนื้อที่น้อย ปลอดภัย มีความหนาแน่นในการเก็บกักสูง และเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ โลหะไฮไดรด์ที่ถูกนำมาศึกษา ได้แก่ สารประกอบคอมโพสิตระหว่างโลหะอัลคาไลน์หรือโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทที่มีน้ำหนักอะตอมต่ำ และ ไอออนลบของ อะลูมิเนียมไฮไดรด์ (AlH_4^-) เอมีน (NH_2^-) หรือ โบโรไฮไดรด์ (BH_4^-) เนื่องจากสารเหล่านี้มีค่าความจุไฮโดรเจนสูงและมีน้ำหนักที่เบา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (LiBH_4) ซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีค่าความจุไฮโดรเจนที่สูงถึง 18.5 wt. % แต่อย่างไรก็ตามการที่ลิเทียมโบโรไฮไดรด์มีความเสถียรทางความร้อนสูง ซึ่งส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนสูงมาก (ปลดปล่อยไฮโดรเจนได้เพียงครึ่งหนึ่งของความจุไฮโดรเจนทั้งหมดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 °C) นอกจากนี้การปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนยังเกิดได้ช้าและการเก็บกักไฮโดรเจนเกิดได้เฉพาะที่อุณหภูมิและความดันที่สูงมาก เท่านั้น (อุณหภูมิ 600 °C และความดัน 150 บาร์ของก๊าซไฮโดรเจน)

นักวิทยาศาสตร์จำนวนมากได้พยายามพัฒนาเพื่อเพิ่มอัตราการการปลดปล่อยและการเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนของ LiBH_4 วิธีแรกที่ถูกนำมาใช้ในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดค่าความเสถียรของพันธะเคมีในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน Au et al. ได้ทำการศึกษาผลของการเติม โลหะเฮไลด์ และ โลหะออกไซด์ (TiCl_3 , MgCl_2 , TiO_2 , และ V_2O_5) ลงในลิเทียมโบโรไฮไดรด์เพื่อเพิ่มอัตราการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน ต่อมา Zütter et al. ก็ได้ศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงใน LiBH_4 เช่นกันแต่เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น SiO_2 ผลปรากฏว่าปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากลิเทียมโบโรไฮไดรด์มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9 wt % H_2 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C แต่เขาก็พบว่าขณะที่ ลิเทียมโบโรไฮไดรด์หลอมเหลวได้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง ลิเทียมโบโรไฮไดรด์และตัวเร่งปฏิกิริยา (SiO_2) ทำให้ได้สารประกอบ Li_2SiO_3 และ Li_4SiO_4 วิธีที่สองคือการเติมโลหะไฮไดรด์ตัวอื่นผสมเข้าไปกับ LiBH_4 เพื่อเกิดเป็นวัสดุคอมโพสิตหรือสารอัลลอยระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจน แนวคิดนี้ถูกเรียกว่า reactive hydride composites (RHCs) โดย Vajo et al. และ Barkhordarian et al. ได้ศึกษาผลของการผสม MgH_2 กับ LiBH_4 พวกเขาพบว่าในระหว่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน LiBH_4 เกิดปฏิกิริยากับ MgH_2 จนได้ MgB_2 เป็น

ผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ค่าพลังงาน enthalpy ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 ลดลง 25 kJ/mol H_2 (กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นตามสมการที่ 1) นอกจากนี้ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจนของ LiBH_4 สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิและความดันที่ต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 เพียงตัวเดียว



อย่างไรก็ตามวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของ LiBH_4 โดยการเตรียม RHCs กับโลหะไฮไดรด์ชนิดอื่นยังมีข้อจำกัดจากการรวมตัวเป็นก้อนของสารขนาดใหญ่ (particle agglomeration) เมื่อเกิดการปลดปล่อยและการเก็บกักหลายรอบ เมื่อเร็วๆ นี้ ได้มีรายงานวิจัยเกี่ยวกับข้อดีของการบรรจุสารประกอบไฮไดรด์ (complex hydride) ในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตรเช่น Grosset et al. ได้รายงานผลการเพิ่มประสิทธิภาพทางจลนศาสตร์ประมาณ 50 เท่า หลังจาก LiBH_4 ถูกบรรจุเข้าไปในวัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตรต่อมา Nielsen et al. ได้พยายามที่จะบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในวัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่เตรียมจากพอลิเมอร์แอโรเจล resorcinol-formaldehyde โดยการติดโมเลกุล MgBu_2 เข้าไปในวัสดุรูพรุนดังกล่าวก่อนแล้วจึงเปลี่ยน MgBu_2 ให้เป็น MgH_2 โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันของไฮโดรเจน หลังจากนั้นจึงหลอมเหลว LiBH_4 เข้าไปในวัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตร จากการทดสอบประสิทธิภาพ พบว่าการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ รวมถึงการผันกลับของปฏิกิริยาได้ผลดีมากเมื่อเทียบกับวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ไม่ได้บรรจุในวัสดุรูพรุนคาร์บอนระดับนาโนเมตร

ในการศึกษานี้ นักวิจัยได้เสนอวิธีการเตรียมการบรรจุระดับนาโนเมตรของวัสดุคอมโพสิตไฮไดรด์ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ อีกวิธีหนึ่งซึ่งง่ายกว่าวิธีการของ Nielsen et al. โดยการหลอมเหลวโดยตรงของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดเข้าไปในวัสดุรูพรุนคาร์บอนแอโรเจลคาฟโฟลด์ ทำให้สามารถลดขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับ MgBu_2

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์เจลชนิด resorcinol-Formaldehyde
- เตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บดละเอียดโดยเทคนิค ball milling
- บรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บดละเอียดเข้าไปในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตร ด้วยวิธีการหลอมเหลวภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เพื่อป้องกันการปลดปล่อยไฮโดรเจนของระบบ
- ศึกษาการกระจายตัวของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตร
- ศึกษาอุณหภูมิและความดัน ที่ใช้ในการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน (de/rehydrogenation) และเปรียบเทียบกับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ไม่ได้บรรจุในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตร
- ศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ของระบบ (cycling efficiency and kinetic properties) และเปรียบเทียบกับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ไม่ได้บรรจุในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตร
- ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน

ขอบเขตของการวิจัย

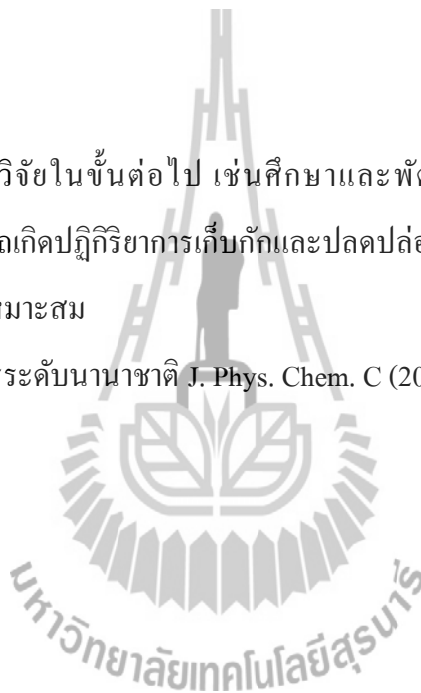
- การเตรียมสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในระดับนาโนเมตรโดยการบรรจุในวัสดุคาร์บอนสามารถทำได้ที่ glove box ในสำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- การวิเคราะห์และการศึกษาสมบัติบางประเภท เช่น การศึกษาการกระจายตัวของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตร โดยใช้ scanning electron microscope-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX) และ การวัดอุณหภูมิที่ปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยใช้ differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetric analysis (TGA) สามารถทำได้ ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- การศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการเก็บกัก และปลดปล่อยไฮโดรเจน สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค *in situ* synchrotron radiation powder X-ray diffraction (SR-PXD) ซึ่งทำได้

ที่ศูนย์ซิงโครตรอน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี หรือที่ Beamline I711, MaxLab, Lund ประเทศสวีเดน

- การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร จำเป็นที่จะต้องใช้เครื่องมือที่สามารถควบคุมอุณหภูมิ ความดัน และในขณะเดียวกันก็สามารถวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เก็บกัก และปล่อยออกมาได้ เครื่องมือดังกล่าวคือ carefully calibrated Sievert's-type apparatus ซึ่งมีอยู่ที่ Material Research Institute, สถาบันวิจัย GKSS, ประเทศเยอรมนี และ Center for Energy Materials (iNANO) ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัย Aarhus, ประเทศเดนมาร์ก ในการนี้คณะผู้วิจัยสามารถขอความร่วมมือเพื่อใช้เครื่องมือดังกล่าวได้

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่น ศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
- บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ J. Phys. Chem. C (2011) 115, 10903-10910 (IF = 4.81)



บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

วัสดุ/ สารเคมี

- เรโซซินอล (Resorcinol) 99%, Sigma-Aldrich
- 37 wt.% ฟอรั่มัลดีไฮด์ (Formaldehyde), Merck
- โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3) 99.999 %, Sigma-Aldrich
- ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4) >95.0%, Sigma-Aldrich
- แมกนีเซียมไฮไดรด์ (Magnesium hydride, MgH_2) Alfa Aesar GmbH & Co KG
- อะซีโตน (Acetone)

วิธีดำเนินการ

1. การเตรียมตัวอย่าง

1.1. การสังเคราะห์วัสดุพอลิเมอร์คาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์เจลชนิด Resorcinol – formaldehyde (RF – CAS)

นำ resorcinol (10.3513 g), formaldehyde (10.20 mL), น้ำปราศจากไอออน (DI water) (14.20 mL) และ Na_2CO_3 (0.0397 g) ใส่ลงในบีกเกอร์ คนอย่างต่อเนื่องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นถ่ายสารผสมลงในขวดโพลีสไตรีน ขนาด 50 mL ปิดฝาให้แน่น นำไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยที่ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และที่ 90 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ตามลำดับ แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้น นำของแข็งที่ได้ไปแช่ใน Acetone เป็นเวลา 34 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดให้ นำออกผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องในตู้ดูดควัน แล้วตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ นำไปเผาภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 °C (heating rate 2.6 °C/min) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 16 ชั่วโมงเพื่อให้ได้วัสดุพอลิเมอร์คาร์บอนระดับนาโนเมตรจากวัสดุพอลิเมอร์เจลชนิด Resorcinol – formaldehyde (RF – CAS)

1.2. การเตรียมวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บดละเอียด

วัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บดละเอียดสามารถเตรียมได้โดยใช้เทคนิค ball milling ด้วยการผสม LiBH_4 และ MgH_2 ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{LiBH}_4\text{:MgH}_2$ เป็น 2:1 และอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง ball:powder เป็น 10:1 ระยะเวลาในการบดนาน 5 ชั่วโมง โดยใช้รอบการหมุนของเครื่องบดเป็น 400 รอบ ต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ใน glove box

1.3. การบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรโดยการ หลอมเหลว

ผสม RF-CAS กับวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ บดละเอียดเข้าด้วยกันโดยใช้โถรงบดสาร โดยให้อัตราส่วนโดยมวลเป็น 2: 1 (RF-CAS:วัสดุคอมโพสิต) จากนั้น นำของผสม ที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $310\text{ }^\circ\text{C}$ (ให้สูงกว่าจุดหลอมเหลวของ LiBH_4) ภายใต้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจน 60 bar เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติ

วัสดุคาร์บอน RF – CAS ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติการดูดซับและการคายก๊าซในโตรเจนเพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเครื่อง Nova 2200e surface – area and pore – size analyzer โดยก่อนการวิเคราะห์ วัสดุคาร์บอน RF – CAS ถูกทำให้ปราศจากก๊าซต่างๆ และความชื้น ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้สภาวะสูญญากาศ ไอโซเทอมของการดูดซับและการคายจะถูกวัดในช่วง 0 ถึง 1 (p/p_0) ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับ หลังจากนั้น ข้อมูลที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วย t – plot method, Brunner Emmet Teller (BET) method และ Barrett Joyner Halenda (BJH) method และ ปริมาตรโดยรวมจะถูกคำนวณจากจุดเดียวที่ $p/p_0 \sim 1$

การวิเคราะห์โดยเทคนิค *In situ* synchrotron radiation powder X – ray diffraction (SR – PXD) สารตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์ที่ MAX II Synchrotron, beamline I711 ใน research laboratory of MAX – Lab, Lund ประเทศสวีเดน โดยแต่ละตัวอย่างจะถูกวัดโดยใช้ MAR165 CCD detector และรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.94608 และ 1.072 \AA . การเตรียมตัวอย่างจะทำใน glove box โดยสารตัวอย่างจะถูกเติมลงในหลอด sapphire capillary ที่สามารถป้องกันอากาศได้ ในระหว่างการทดลองสารตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนโดยขดลวดทั้งสแตนท์ที่วางอยู่ด้านล่างของหลอด capillary ซึ่งจะถูควบคุมอุณหภูมิโดย PID regulator จากด้านบน

นอกและ thermocouple ที่สอดคล้องไปยังตัวอย่าง สำหรับวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4 - \text{MgH}_2$ ที่บรรจุใน RF-CAS การวิเคราะห์ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้ความดัน 3 – 4 bar H_2 และให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ส่วนในการวิเคราะห์ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน ทำโดยการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างไปจนถึง $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 130 bar และให้อุณหภูมิคงที่ที่ $450\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง

การวิเคราะห์โดยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) ทำโดยใช้เครื่องจาก Auriga, Zeiss ประเทศเยอรมนีและการวิเคราะห์โดยเทคนิค Energy dispersive X – ray spectroscopy (EDS) ทำโดยใช้เครื่องมือจาก EDAX Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกาโปรแกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นผิวและธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง คือ Smart SEM และ EDS Genesis ตามลำดับ ในการเตรียมตัวอย่าง ทำโดยติดตัวอย่างลงบน sample holder โดยใช้กาวเงิน (silver glue) และนำไปเคลือบด้วยโลหะแพลลาเดียม-โลหะทองคำ ด้วยกระแสไฟฟ้า 30 mA เป็นเวลา 30 วินาที ในสถานะสุญญากาศ สำหรับการวิเคราะห์พื้นผิวและธาตุค้ำในของตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกเตรียมโดยใช้ focused ion beam technique (FIB) โดยตัวอย่างจะถูกตัดด้วยลำแสงไอออนของธาตุแกเลียมที่มีพลังงาน 30 kV

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) และเทคนิค thermogravimetric analysis (TG) ทำโดยใช้เครื่อง Netzsch STA 409 ที่อยู่ในบรรยากาศอาร์กอนใน glove box โดยสารตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้อง ไปจนถึง $550\text{ }^\circ\text{C}$ ด้วยอัตราการให้ความร้อน $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน $50\text{ mL}/\text{min}$ และก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์โดย เครื่อง Hiden HPR – 20 QIC mass spectrometer (MS)

การวิเคราะห์คุณสมบัติการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร ทำการศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert – type apparatus (PCTPro – 2000) โดยนำผงตัวอย่าง ($\sim 120\text{ mg}$) ใส่ลงในหลอดใส่ตัวอย่าง และต่อเข้ากับเครื่อง Sievert – type apparatus การทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างแต่ละชนิด ทำโดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปที่ อุณหภูมิ $425\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 3.4 bar สำหรับการทดสอบการเก็บกักไฮโดรเจน ทำโดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปที่อุณหภูมิ $425\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน $\sim 130\text{--}145\text{ bar}$ เป็นเวลา 10-12 ชั่วโมง

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการหลอมเหลว การปลดปล่อยไฮโดรเจน และการเก็บกักไฮโดรเจน

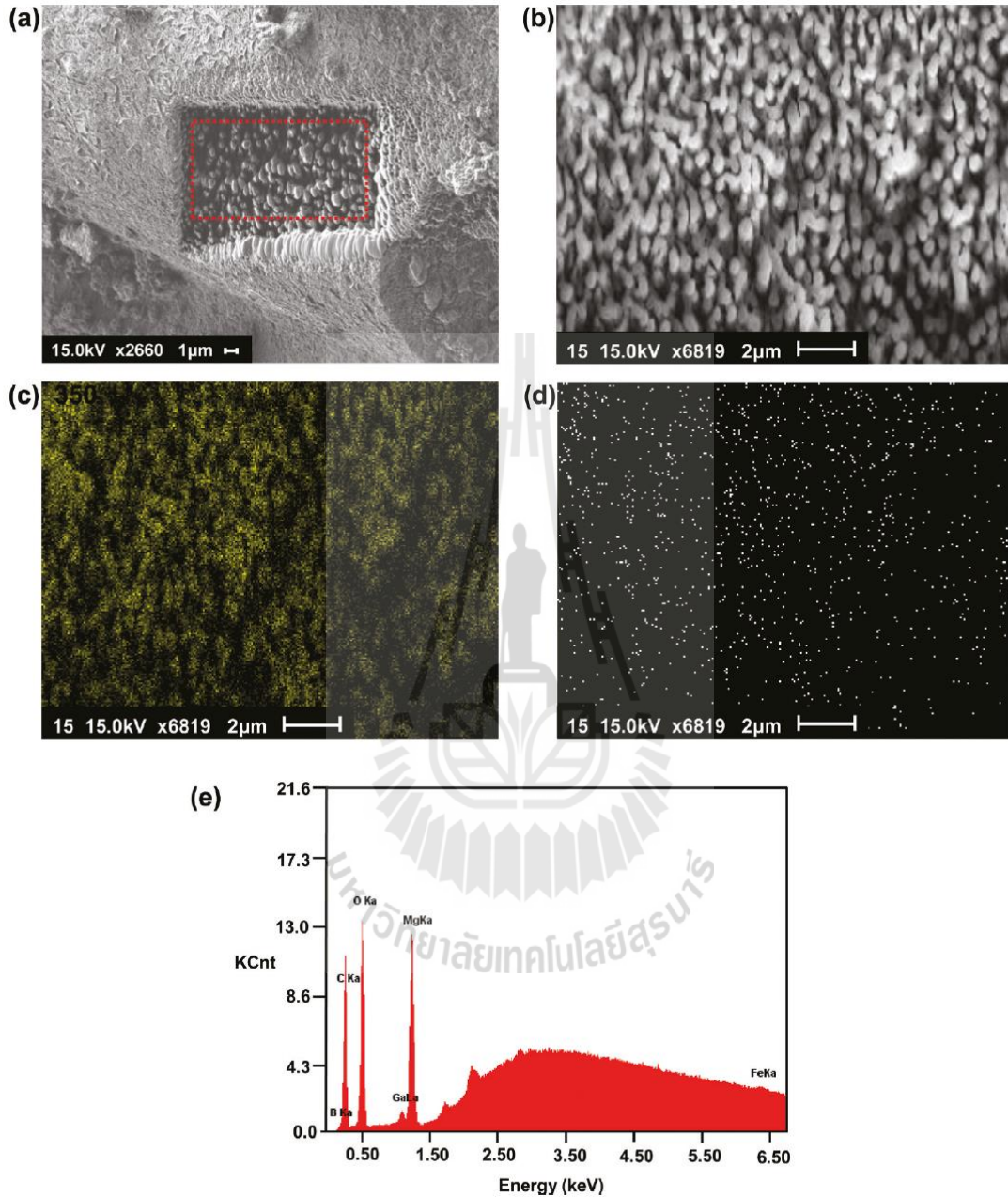
ตารางที่ 1. พารามิเตอร์พื้นผิวของวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ที่เตรียมได้

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	D_{max} (nm)	V_{tot} (cc/g)
RF-CAS	682	0.14	1.18	31.0	1.35

ก่อนที่จะนำวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS มาใช้บรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ จะต้องทำการวิเคราะห์หาขนาดของรูพรุนและปริมาตรพื้นผิวด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption จากตารางที่ 1 พบว่าวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS มีพื้นที่ผิวเป็น (S_{BET}) $682 \text{ m}^2/\text{g}$ ขนาดรูพรุน (D_{max}) 31 นาโนเมตร และปริมาตรรูพรุน (V_{micro}) 0.14 cc/g หลังจากนั้นจึงนำวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ดังกล่าวไปบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ โดยการหลอมเหลว ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการหลอมเหลวถูกศึกษาโดยเทคนิค in situ SR-PXD รูปที่ 1 แสดงแถบเฉพะ (Bragg reflection) ของ LiBH_4 และ MgH_2 ที่อุณหภูมิห้อง และ Bragg reflection ซึ่งจะเกิดเป็นบริเวณที่กว้าง (แถบสว่าง) ในช่วง 2θ ระหว่าง $10\text{-}15^\circ$ คือลักษณะเฉพาะของโครงสร้างของแกรไฟต์ (graphite like structural) ของวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS จากรูปที่ 1 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนประมาณ 115 และ 285°C LiBH_4 แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจาก α ไปเป็น $\beta\text{-LiBH}_4$ และการหลอมเหลวของ $\beta\text{-LiBH}_4$ ตามลำดับ ที่ประมาณ 295°C จะเกิด MgO ขึ้น หลังจากนั้นที่อุณหภูมิคงที่ที่ 350°C จะตรวจพบสัญญาณของ Mg และ MgB_2 ในขณะที่สัญญาณของ MgH_2 ค่อยๆ ลดลง แสดงถึงปฏิกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ MgH_2 ในระหว่างการหลอมเหลว นอกจากนี้สัญญาณของ LiBH_4 ยังหายไปหลังจากลดอุณหภูมิลง เนื่องจาก LiBH_4 ถูกบรรจุระดับนาโนเมตรในวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS อย่างสมบูรณ์และอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) นอกจากนี้ยังสรุปได้ว่าไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนแอโรเจลและ LiBH_4 หรือ MgH_2 (รูปที่ 1)



รูปที่ 2(c) และ 2(d) แสดงการกระจายตัวของธาตุที่สนใจในตัวอย่าง ในที่นี้คือ Mg- และ B-mapping ตามลำดับ



รูปที่ 2. รูป SEM ของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ซึ่งตัวอย่างถูกยิงด้วย gallium ion beam (a), ภาพข้างในของตัวอย่างที่ถูกตัดผิวหน้าออก (ในพื้นที่สี่เหลี่ยมสีแดง) (b), Mg mapping (c), B mapping (d), และการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุของสารตัวอย่าง (e)

จากรูปที่ 2(c) และ 2(d) พบว่าอะตอมของ Mg และ B กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ซึ่งจากผลการทดลองนี้ก็สามารถยืนยันได้ว่า LiBH_4 และ MgH_2 ได้เข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS แล้ว เนื่องจาก MgH_2 มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า $310\text{ }^\circ\text{C}$ จึงไม่สามารถหลอมเหลวเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS ได้ ดังนั้นในกรณีนี้ MgH_2 ถูกบรรจุเข้าไปในวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS โดยอาศัยการหลอมเหลวของ LiBH_4 เป็นตัวพาอนุภาคของ MgH_2 เข้าไปในรูพรุน นอกจากนี้การตรวจพบสัญญาณของ MgH_2 ที่ชัดเจนหลังการหลอมเหลว (รูปที่ 1) แสดงให้เห็นว่า MgH_2 นอกจากจะอยู่ในรูพรุนแล้วยังอยู่เป็นผลึกบนพื้นผิวของวัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS ด้วย ส่วนรูปที่ 2(e) แสดงปริมาณของ (i) Mg (MgH_2), (ii) C (วัสดุที่มีรูพรุนคาร์บอน RF-CAS) และ (iii) B (LiBH_4) เนื่องจากข้อจำกัดของเทคนิค EDS ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดธาตุที่มีมวลอะตอมต่ำได้อย่างชัดเจน ดังนั้นการหาปริมาณของ Li และ B จึงได้ผลที่ไม่ดีนัก (กรณีของ B เห็นสัญญาณเล็กน้อย แต่กรณี Li ไม่สามารถตรวจวัดได้เลย) ในกรณีของธาตุออกซิเจน (O) และแกลเลียม (Ga) เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรไรด์ และเกิดจากการวัดด้วยเทคนิค FIB ตามลำดับ

ในกรณีการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค in situ SR-PXD หลังการหลอมเหลว (รูปที่ 1) ถูกนำมาศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนต่อ จากรูปที่ 3 สัญญาณของ MgH_2 , Mg, MgB_2 , และ MgO ถูกตรวจวัดได้ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากให้ความร้อนกับตัวอย่างจนอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง $336\text{ }^\circ\text{C}$ (ความดัน 3-4 bar H_2) พบว่าสัญญาณของ MgH_2 หายไป ในขณะที่สัญญาณของ Mg เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ $390\text{ }^\circ\text{C}$ สัญญาณของ MgB_2 เกิดเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันก็พบว่าสัญญาณของ Mg ลดลง จากผลนี้แสดงให้เห็นว่า MgH_2 เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนก่อนเพื่อเกิดเป็น Mg ต่อมา LiBH_4 จะเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและเกิดปฏิกิริยาต่อกับ Mg แล้วให้ MgB_2 เป็นผลิตภัณฑ์ ในกรณี MgO ที่พบตลอดการวิเคราะห์เกิดจากปฏิกิริยาของ MgH_2 กับ O_2 และ/หรือ ความชื้นในอากาศ







จากรูปที่ 5(a) ผลของ DSC แสดงพีคของการคายพลังงาน (endothermic peak) 5 พีคซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์ A, B, C, D₁, และ D₂ พีค A และ B ที่ 117 และ 292 °C แสดงการเปลี่ยนสถานะ (phase transformation) จาก α - เป็น β -LiBH₄ และจุดหลอมเหลวของ β -LiBH₄ ตามลำดับ พีคตำแหน่ง C และ Ds (D₁+D₂) ที่ 364, 429 และ 452 °C ตามลำดับ แสดงปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ และ LiBH₄ ซึ่งยืนยันจากผลของสเปกตรัม MS ที่ให้สัญญาณไฮโดรเจนที่ตำแหน่งพีคดังกล่าวด้วย ในขณะที่เดียวกันกราฟ TG แสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมา 8.7 wt. % (ประมาณ 75% ของค่าทางทฤษฎีตามสมการที่ 1) ในกรณีของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS พีค A ที่ 116 °C (รูปที่ 5(b)) การเปลี่ยนสถานะ (phase transformation) จาก α - เป็น β -LiBH₄ ซึ่งให้ผลที่ตรงกับ DSC ของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดละเอียด (รูปที่ 5(a)) ที่ 326 °C เกิดเป็นพีคฐานกว้าง (broad peak) ซึ่งแสดงถึง (i) การหลอมเหลวของ β -LiBH₄ (B) และ (ii) ปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ (C และ D₁) หลังจากนั้นที่อุณหภูมิ 386 °C พบพีคจุดความร้อนขนาดเล็กซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH₄ ที่เหลืออยู่ (D₂) ซึ่งกราฟ MS และ TG จะสามารถตรวจจับไฮโดรเจนและน้ำหนักของไฮโดรเจนที่หายไปได้ 3.5 wt. % ซึ่งก็ได้ค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎีคือ 3.87 wt. % เพื่อพิสูจน์ทราบว่าพีคฐานกว้างที่ 326 °C ประกอบด้วยการหลอมเหลวของ β -LiBH₄ และปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนตามที่กล่าวไปข้างต้น เราสามารถพิจารณาจากปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากกราฟ TG จากรูปที่ 5(a) พบว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก MgH₂ (พีค B) ของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ บดละเอียดมีค่าเพียง 28% (2.4 wt % H₂) ของปริมาณไฮโดรเจนทั้งหมด (8.7 wt % H₂) สำหรับสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS พบว่าปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ 326 °C (พีค B, C และ D₁) ออกมามากกว่า 70% (2.5 wt % H₂) ของไฮโดรเจนทั้งหมดที่สามารถปลดปล่อยออกมาเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้ทางทฤษฎี (3.5 wt % H₂) (รูปที่ 5(b)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่จุดนี้นอกจากจะเป็นตำแหน่งการเกิดการหลอมเหลวของ β -LiBH₄ และการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ แล้ว ยังเป็นตำแหน่งที่ LiBH₄ ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาด้วย ซึ่งก็ตรงกับผลของ in situ SR-PDX ที่พบว่าเกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจนระหว่างการหลอมเหลวจะสังเกตเห็นสัญญาณของ Mg และ MgB₂ เกิดขึ้นพร้อมๆ กัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า MgH₂ และ LiBH₄ ปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาพร้อมๆ กัน (หัวข้อที่ 4.1 และรูปที่ 1) จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าอุณหภูมิของการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS มีค่าต่ำกว่าสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดละเอียด (ความ





ใช้เวลา 12 ชั่วโมง พบว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่สี่เป็น 3.5 wt % หลังจากทำทิ้งไว้วัน 14 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างจากการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่สามมากนัก ดังนั้นการเก็บกักไฮโดรเจน (ที่ 425 °C และ 145 bar H₂) โดยใช้เวลาประมาณ 10 ชั่วโมงจึงน่าจะเพียงพอ จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่า สารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้และมีความสามารถได้การทำซ้ำได้หลายรอบ นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าในระหว่างรอบการทดลองทั้งหมด รอบแรกจะให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ปลดปล่อยออกมามากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับรอบที่สอง สาม และสี่ (รูปที่ 6(a)) ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเนื่องมาจากการเกิด MgB₂ ที่ไม่สมบูรณ์ (สังเกตจากสัญญาณของ Mg ที่เหลืออยู่ ซึ่งอภิปรายในหัวข้อที่ 4.1 และรูปที่ 3) หลังจากปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบแรกของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS ซึ่ง Vajo et al. ได้ทำการทดลองและรายงานไว้ว่าการจะเพิ่มการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของ 2LiBH₄-MgH₂ ได้ดีนั้นจะต้องเกิด MgB₂ และ LiH ได้ทั้งหมดหลังจากเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก ถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของผสม (ไม่เกิดเป็น MgB₂ และ LiH ทั้งหมด) จะส่งผลให้จลนศาสตร์การปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบถัดไปช้าลงด้วย และนอกจากนั้นการเกิด MgO ในระหว่างการหลอมเหลว (รูปที่ 1) ยังมีผลต่อการลดลงของจลนศาสตร์การปลดปล่อยไฮโดรเจนอีกด้วย

ในกรณีสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดละเอียด การปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนของ ถูกวิเคราะห์ที่ 425 °C ความดันของไฮโดรเจน 3.4 bar และที่ 425 °C ความดันของไฮโดรเจนเท่ากับ 145 bar ตามลำดับ ส่วนเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนนั้นเท่ากันทั้งหมดคือ 12 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6b พบว่าสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่บดละเอียด เกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจน 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการคายไฮโดรเจนของ MgH₂ และขั้นตอนที่สองเป็นการคายไฮโดรเจนของ LiBH₄ ได้ปริมาณไฮโดรเจนทั้งหมด 10.6 wt. % หลังจากทำปฏิกิริยาทิ้งไว้วัน 30 ชั่วโมง และรอบที่สองได้ 10.0 wt. % เมื่อทิ้งไว้วัน 27 ชั่วโมง ในขณะที่ปฏิกิริยาการคายไฮโดรเจนของสารประกอบคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS เกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวใน ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลของ DSC และ TG (รูปที่ 5) จากผลการทดลองข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่า การบรรจุวัสดุคอมโพสิต 2LiBH₄-MgH₂ เข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS ช่วยพัฒนาประสิทธิภาพทางด้านจลนศาสตร์ของตัวอย่างนี้อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่บดละเอียด

เพื่อเปรียบเทียบผลทางจลนศาสตร์ของทั้งสองระบบให้ชัดเจนยิ่งขึ้น ปริมาณการปลดปล่อยไฮโดรเจนของทั้งสองตัวอย่างถูกนำมาแปลงให้เป็นมาตรฐานเดียวกัน โดยเทียบเป็นอัตราส่วนกับค่าความจุ



บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการทดลอง

การบรรจุระดับนาโนเมตรของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ สามารถเตรียมได้โดยวิธีการหลอมเหลววัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดเข้าไปในวัสดุฐานของ resorcinol-formaldehyde คาร์บอนแอโรเจลสคาฟโฟลด์ (RF-CAS) สำหรับใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS-mapping สามารถพิสูจน์ทราบได้ว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS แล้ว ในกรณีของประสิทธิภาพการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร พบว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ถูกบรรจุเข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS มีความจุถึง 3.6 wt. % H_2 โดยเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนเดียว (single-step reaction) และไวกว่าสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บดละเอียดประมาณ 10 เท่า จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการบรรจุสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในรูพรุนของวัสดุคาร์บอน RF-CAS สามารถทำได้ง่าย โดยวิธีการหลอมเหลวโดยตรง ซึ่งการบรรจุดังกล่าวส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการพัฒนาประสิทธิภาพของสารประกอบคอมโพสิตดังกล่าว

บรรณานุกรม

- (1) Schlapbach, L.; Züttel, A. Nature 2001, 414, 353.
- (2) Gross, A. F.; Vajo, J. J.; Van Atta, S. L.; Olsen, G. L. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 5651.
- (3) Cahen, S.; Eymery, J.-B.; Janot, R.; Tarascon, J.-M. J. Power Sources 2009, 189, 902.
- (4) Bösenburg, U.; Doppiu, S.; Mosegaard, L.; Barkhordarian, G.; Eigen, N.; Borgsculte, A.; Jensen, T. R.; Cerenius, Y.; Gutfleisch, O.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. Acta Mater. 2007, 55, 3951.
- (5) Price, T. E. C.; Grant, D. M.; Legrand, V.; Walker, G. S. Int. J. Hydrogen Energ. 2010, 35, 4154.
- (6) Mauron, P.; Buchter, F.; Friedrichs, O.; Remhof, A.; Biemann, M.; Zwicky, C. N.; Züttel, A. J. Phys. Chem. B 2008, 112, 906.
- (7) Au, M.; Jurgensen, A. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 7062.
- (8) Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. J. Power Sources 2003, 118, 1.
- (9) Au, M.; Jurgensen, A. R.; Spencer, A. W.; Anton, D. L.; Pinkerton, E. P.; Hwang, S. J.; Kim, C.; Bowman, R. C., Jr. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 18661.
- (10) Au, M.; Jurgensen, A.; Ziegler, K. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 26482.
- (11) Züttel, A.; Rentsch, S.; Fischer, P.; Wenger, P.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. J. Alloys Compd. 2003, 356_357, 515.
- (12) Mosegaard, L.; Møller, B.; Jørgensen, J.-E.; Filinchuk, Y.; Cerenius, Y.; Hanson, J. C.; Dimasi, E.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 1299.
- (13) Dornheim, M.; Doppiu, S.; Barkhordarian, G.; Boesenberg, U.; Klassen, T.; Gutfleisch, O.; Bormann, R. Scripta Mater. 2007, 56, 841.
- (14) Vajo, J. J.; Skeith, S. L. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3719.
- (15) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Dornheim, M.; Bormann, R. J. Alloys Compd. 2007, 440, L18.
- (16) Gertsman, V. Y.; Birringer, B. Scripta Metall. Mater. 1994, 30, 577.
- (17) Boesenberg, U.; Vainio, U.; Pranzas, P. K.; Bellosta Von Colbe, J. M.; Goerigk, G.; Welter, E.; Dornheim, M. Nanotechnology 2009, 20, 204003.

- (18) Bösenberg, U.; Kim, Ji Woo; Gossler, D.; Eigen, N.; Jensen, T. R.; Bellosta von Colbe, J. M.; Zhou, Y.; Dahms, M.; Kim, D. H.; Günther, R.; Cho, Y. W.; OH, K. H.; Klassen, T.; Bormann, R.; Dornheim, M. *Acta Mater.* 2010, 58, 3381.
- (19) Deprez, E.; Justo, A.; Rojas, T. C.; Lopez-Cartes, C.; BonattoMinella, C.; Boesenberg, U.; Dornheim, M.; Bormann, R.; Fernandez, A. *Acta Mater.* 2010, 58, 5683.
- (20) Nielsen, T. K.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. *Nanoscale* 2011, 3, 2086.
- (21) Nielsen, T. K.; Manickam, K.; Hirscher, M.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. *ACS Nano* 2009, 3, 3521.
- (22) Nielsen, T. K.; Bösenberg, U.; Goslawit, R.; Dornheim, M.; Cerenius, Y.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. *ACS Nano* 2010, 4, 3903.
- (23) Gross, A. F.; Ahn, C. C.; Van Atta, S. L.; Liu, P.; Vajo, J. J. *Nanotechnology* 2009, 20, 204005.
- (24) Li, W. C.; Lu, A. H.; Weidenthaler, C.; Sch€ufuth, F. *Chem. Mater.* 2004, 16, 5676.
- (25) Halsey, G. J. *Chem. Phys.* 1948, 16, 931.
- (26) de Boer, J. H.; Linsen, B. G.; Plas, Th.; Zondervan, G. J. *J. Catal.* 1969, 4, 649.
- (27) Brunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 60, 309.
- (28) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
- (29) Cerenius, Y.; St_ahl, K.; Svesson, L. A.; Ursby, T.; Oskarsson, Å; Albertsson, J. *J. Synchrotron Rad.* 2000, 7, 203.
- (30) Jensen, T. R.; Nielsen, T. K.; Filinchuk, Y.; Jorgensen, J.-E.; Cerenius, Y.; Gray, E. M.; Webb, C. J. *J. Appl. Crystallogr.* 2010, 43, 1456.
- (31) Li, J.; Wang, X.; Huang, Q.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources* 2006, 158, 784.
- (32) Cahen, S.; Eymery, J. B.; Janot, R.; Tarascon, J. M. *J. Power Sources* 2009, 189, 902.

- MgH₂-Mg₂FeH₆ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 14618. (IF=4.054)
4. I. Saldan*, M. Schulze, C. Pistidda, T. Gosalawit-Utke, O. Zavarotynska, L. H. Rude, J. Skibsted, D. Hasse, Y. Cerenius, T.R. Jensen, G. Spoto, M. Baricco, K. Taube, M. Dornheim. Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB₂ System. *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 17360. (IF=4.805)
 5. 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 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 3275. (IF=4.054)
 6. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 1932. (IF=4.054)
 7. I. Saldan*, R. Gosalawit-Utke, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klasen. Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB₂ System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7010-7015. (IF=4.805)
 8. R. Gosalawit-Utke*, T. K. Nielsen, K. Pranzas, I. Saldan, C. Pistidda, F. Karimi, D. Laipple, J. Skibsted, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim. 2LiBH₄-MgH₂ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 1526-1534. (IF=4.805)
 9. R. Gosalawit-Utke*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann. Ca(BH₄)₂-MgF₂ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 3762-3768. (IF=4.805)
 10. 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, 10903-10910. (IF=4.805)

11. 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 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 2497-2504. (IF=4.805)
12. 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, 4631-4638. (IF=3.438)
13. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolores Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner. Synthesis of amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508, 212-215. (IF=2.289)
14. 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, 10291-10296. (IF=4.805)
15. 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, 2903-3908. (IF=11.421)
16. 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, 60-65. (IF=0.758)
17. 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, 293-305. (IF=2.590)
18. 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, 337-346. (IF=3.850)

19. 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, 1627-1635. (IF=2.646)
20. 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, 259-265. (IF=3.407)

* Corresponding author

