โสภิดา เที่ยงวิริยะ : คอมโพสิทของ $LiBH_4$ และ MgH_2 ที่บดก่อนซึ่งบรรจุระดับนาโนในวัสดุคาร์บอนแอโรเจลสแคฟโฟล์ดสำหรับเป็นแหล่งกักเก็บไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (COMPOSITE OF $LiBH_4$-PREMILLED MgH_2 NANOCONFINED IN CARBON AEROGEL SCAFFOLD FOR REVERSIBLE HYDROGEN STORAGE) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ระพี โกศัลวิตร-อูทเคอ, 84 หน้า.

โลหะเบาของสารจำพวกไฮไดรด์ได้รับความนิยมมากสำหรับการประยุกต์ใช้ในการกักเก็บไฮโดรเจนแบบของแข็ง (solid state hydride) แต่อย่างไรก็ตามก็ยังมีข้อเสียอยู่คือ การปล่อยและการกักเก็บไฮโดรเจนยังเกิดปฏิกิริยาช้าและใช้อุณหภูมิสูงอยู่ ดังนั้นเพื่อที่จะแก้ไขปัญหานี้ เราจะใช้ทฤษฎี reactive hydride composite (RHC) ซึ่งในตัวอย่างไฮไดรด์ทั้งหมด ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ ($LiBH_4$) มีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่สุด ดังนั้นเราจึงเลือกลิเทียมโบโรไฮไดร์ดมาผสมรวมกับแมกนีเซียมไฮไดร์ด (MgH_2) ซึ่งระบบนี้จะช่วยเพิ่มความเร็วของการคายและการกักเก็บไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากระหว่างการเกิดปฏิกิริยาคายไฮโดรเจนจะเกิดสารประกอบแมกนีเซียม-ไดโบไรด์ (MgB_2) ขึ้น นอกจากนี้พลังงานที่ใช้ในการคายและการกักเก็บไฮโดรเจนยังลดลงกว่าระบบที่เป็นลิเทียมโบโรไฮไดรด์ตัวเดียว ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ $2LiBH_4 + MgH_2 \leftrightarrow LiH + MgB_2 + 4H_2$ แต่อย่างไรก็ตามแม้ว่าพลังงานที่ใช้จะลดลงแล้วแต่อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยายังสูงอยู่ ดังนั้นเพื่อที่จะแก้ไขข้อเสียนี้ได้นำสารผสมนี้มาทำการบรรจุระดับนาโนเมตร (nanoconfinement) ด้วยวิธีการหลอมเหลวสารให้เข้าไปอยู่ในรูพรุนของคาร์บอนแอโรเจลสแคฟโฟล์ด (carbon aerogel scaffold, CAS) เนื่องจากมันมีข้อดีคือ จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวให้การเกิดปฏิกิริยา ทำให้สารมีโอกาสมาสัมผัสกันและเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น แต่ระบบนี้ก็ยังมีข้อเสียคือต้องการความดันและอุณหภูมิสูงในการคายและกักเก็บไฮโดรเจน ดังนั้นในงานนี้เราได้ศึกษาสารประกอบระหว่าง $2LiBH_4$ และ MgH_2 โดยการหลอมเหลวสารนี้เข้าไปในรูพรุนของคาร์บอน นอกจากนี้ก่อนที่จะหลอมเหลวสารเราได้บด MgH_2 ก่อนเพื่อลดขนาดอนุภาคของสารลงซึ่งจะทำให้การบรรจุนี้ดียิ่งขึ้น โดยลดอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคาร์บอนต่อสารไฮไดรด์ลงจากงานที่แล้วเดิมใช้อัตราส่วน 2:1 เป็น 1:1 เพื่อที่จะเพิ่มความจุในการกักเก็บไฮโดรเจน และเพื่อยืนยันว่าสารนี้ได้บรรจุเข้าไปในรูพรุนของคาร์บอนแล้วเราสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption และ SEM-EDS-mapping สำหรับตัวอย่างที่บรรจุระดับนาโนเมตรของ $LiBH_4$ และ บด MgH_2 ก่อน เมื่อเกิดการคายไฮโดรเจนจะเกิดเพียงแค่ขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิ 345 องศาเซลเซียส และไม่คายก๊าซไดโบเรน (B_2H_6) ออกมา แต่สารตัวอย่างที่ไม่บด MgH_2 ก่อนจะเกิดการคายไฮโดรเจนหลายขั้นตอนและคายก๊าซไดโบเรนออกมาด้วยระหว่างเกิดปฏิกิริยา และเกิดที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า 430 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ยังลด

พลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาลดถึง 16.8-138 kJ/mol เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้บด MgH_2 ก่อน และตัวอย่างที่บด MgH_2 ก่อนยังทำให้การเกิดปฏิกิริยาการคายไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำที่ 320 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆที่ใช้พัฒนาระบบของ $2LiBH_4$-MgH_2

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2556 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

SOPHIDA TIANGWIRIYA : COMPOSITE OF $LiBH_4$-PREMILLED MgH_2 NANOCONFINED IN CARBON AEROGEL SCAFFOLD FOR REVERSIBLE HYDROGEN STORAGE. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. RAPEE GOSALAWIT-UTKE, Ph.D. 84 PP.

HYDROGEN STORAGE/NANOCONFINEMENT/LITIUM BOROHYDRIDE/ MAGNESIUM HYDRIDE/CARBON AEROGEL SCAFFOLD

Light metal hydrides are the favored materials for solid hydrogen storage applications. However, they have slow hydrogen sorption kinetics and high thermodynamic stability. To improve these disadvantages, the concept of reactive hydride composite (RHC) is modified. Among composite hydrides, lithium borohydride ($LiBH_4$) combined with magnesium hydride (MgH_2) shows en enhancement of hydrogen sorption properties. For the formation of MgB_2 compound upon dehydrogenation, the de/rehydrogenation enthalpy is lower than pure $LiBH_4$ according to $2LiBH_4 + MgH_2 \leftrightarrow LiH + MgB_2 + 4H_2$. Although the reaction enthalpy is lower, desorption and absorption processes occur at high temperature with relatively slow two step kinetics. To improve the disadvantages of $LiBH_4$ - MgH_2 system, the nanoconfinement by the melt infiltration into inert carbon aerogel scaffold (CAS) of metal hydrides are focused as it benefits for many aspects: increased of surface area and grain boundaries and nanoscale diffusion distances, which then facilitate the release and the uptake of hydrogen and enhance reaction kinetics. On the other hand, the nanoconfinement in nanoporous carbon aerogel scaffolds causes the disadvantages of high pressure and temperature for de/rehydrogenation. In this study,

we prepared the nanoconfined RHCs by melt infiltration of nanoconfined $2LiBH_4$-premilled MgH_2 into CAS. We also reduced the particle size of MgH_2 for better nanoconfinement. The weight ratio of the composite hydride ($2LiBH_4$-MgH_2): CAS was deceased from the previous work (from 2:1 to 1:1) to enhance the hydrogen storage capacity of the systems. The N_2 adsorption-desorption and SEM-EDS-mapping was carried out to confirm the nanoconfinement of both $LiBH_4$ and MgH_2. Nanoconfined $2LiBH_4$-premilled MgH_2 revealed only one step dehydrogenation at 345 °C without B_2H_6 release whereas that of nanoconfined sample without MgH_2 premilling reveals several steps at high temperature (up to 430 °C) with B_2H_6 release. With the premilling process, the activation energy (E_A) was reduced to 16.8-138 kJ/mol. Significant dehydrogenation temperature of nanoconfined $2LiBH_4$-MgH_2 is achieved at the lowest temperature (T = 320 °C) when compared with other modified $2LiBH_4$-MgH_2 systems.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry Student's Signature_____

Academic Year 2013 Advisor's Signature_____