

ปาล์มริน แदनศิริมา : การพัฒนาวัสดุไฮโดรด์ของแมกนีเซียมเพื่อใช้ในการกักเก็บพลังงานไฮโดรเจนและแบตเตอรี่ชนิดของแข็ง (DEVELOPMENT OF Mg-BASED HYDRIDES FOR SOLID-STATE HYDROGEN STORAGE AND BATTERY) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อุทเคอ, 98 หน้า

คำสำคัญ: การกักเก็บไฮโดรเจนชนิดของแข็ง วัสดุไฮโดรด์แมกนีเซียม การบรรจุระดับนาโน แบตเตอรี่แมกนีเซียมชนิดของแข็ง การนำไอออนแมกนีเซียม

วิทยานิพนธ์เล่มนี้นำเสนอการศึกษาวัสดุไฮโดรด์แมกนีเซียม โดยเน้นการใช้งานในการกักเก็บไฮโดรเจนและแบตเตอรี่แมกนีเซียมชนิดของแข็ง ประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในรูพรุนระดับนาโนเมตรของคาร์บอนกัมมันต์ถูกศึกษาในระดับถังกักเก็บขนาดเล็ก (21.7 มิลลิลิตร) จากการศึกษาพบว่าวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่บรรจุในรูพรุนระดับนาโนเมตรของคาร์บอนกัมมันต์มีความจุไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ 3.56 -4.55 และ 2.03-3.28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นความจุไฮโดรเจนรวมและความจุไฮโดรเจนของวัสดุตามลำดับ ความจุไฮโดรเจนที่ต่ำกว่าความจุทางทฤษฎีของวัสดุ (5.7 เปอร์เซ็นต์โดยมวล) เกิดจากปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนบางส่วนของวัสดุระหว่างการเตรียมตัวอย่างปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ไม่สมบูรณ์ของ LiBH_4 และการเกิดสารประกอบที่มีความเสถียรทางความร้อน ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) ระหว่างการทดลองกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบกลไกการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่หลากหลายภายในถังกักเก็บ การเพิ่มประสิทธิภาพการนำความร้อนตลอดจนระบบการควบคุมอุณหภูมิ และความสามารถในการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนภายในถังกักเก็บ จึงเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บไฮโดรเจน

การผลิตกระแสไฟฟ้าอย่างมีประสิทธิภาพจากถังกักเก็บไฮโดรเจนโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงจำเป็นต้องอาศัยแหล่งจ่ายไฮโดรเจนที่มีความเสถียรเป็นเวลานาน คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนจากถังกักเก็บไฮโดรเจนเป็นสมบัติที่ขึ้นอุณหภูมิและความดันของระบบ การศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุ $\text{TiF}_4\text{-MWCNT-MgH}_2$ (~45 g) ที่บรรจุในถังกักเก็บทรงกระบอกขนาด 96.2 มิลลิลิตร โดยมีท่อแลกเปลี่ยนความร้อนบริเวณกลางถังกักเก็บพบว่า วัสดุมีความจุไฮโดรเจนที่สามารถผันกลับได้ 5.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักระหว่างการทดลองกักเก็บและปล่อยไฮโดรเจน 20 รอบ การปรับอุณหภูมิและอัตราเร็วของการปลดปล่อยไฮโดรเจน

ส่งผลต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาประสิทธิภาพการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนในทิศทางตามแนวแกนและรัศมีของถังกักเก็บ ตลอดจนพฤติกรรมทางจลนพลศาสตร์ และขั้นตอนกำหนดอัตราของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิและอัตราเร็วของการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ 300-340 องศาเซลเซียส และ 0.6-1.0 ลิตรมาตรฐานต่อนาทีตามลำดับ

ทั้งนี้ ยังมีการศึกษาผลของการบรรจุระดับนาโนเมตรต่อการนำไอออนแมกนีเซียมของคอมโพสิต $(Mg(BH_4)_2 \cdot NH_3)_x (Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3)_{1-x}$ ที่บรรจุระดับนาโนเมตรในรูพรุนของซิลิกอนออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง ที่มีระดับการเติมเต็มรูพรุน (degree of pore filling) ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 100–300 เปอร์เซ็นต์ ทำได้ด้วยวิธีการแทรกซึมละลาย จากวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีของธาตุโบรอน (Solid-state ^{11}B nuclear magnetic resonance) พบว่าวัสดุคอมโพสิต $Mg(BH_4)_2 \cdot 1.47NH_3$ ในสถานะห่อหุ้มเหลวที่มีพลวัตสูงถูกบรรจุอยู่รูพรุนของซิลิกอนออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดกลางได้อย่างเสถียร โดยตัวอย่างที่มีระดับการเติมเต็มรูพรุน 200 เปอร์เซ็นต์ มีความนำไอออนแมกนีเซียม $9.1 \times 10^{-6} - 2.7 \times 10^{-4}$ ซีเมนส์ต่อเซ็นติเมตร และพลังงานก่อกัมมันต์ 0.69 eV ในช่วงอุณหภูมิ 32-80 องศาเซลเซียส

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี

ลายมือชื่อนักศึกษา ปาศิรินทร์ หอนเสวีวง

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อนุชิต

PAMMARIN DANSIRIMA : DEVELOPMENT OF Mg-BASED HYDRIDES FOR SOLID-STATE HYDROGEN STORAGE AND BATTERY. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. RAPEE UTKE, Ph.D. 98 PP.

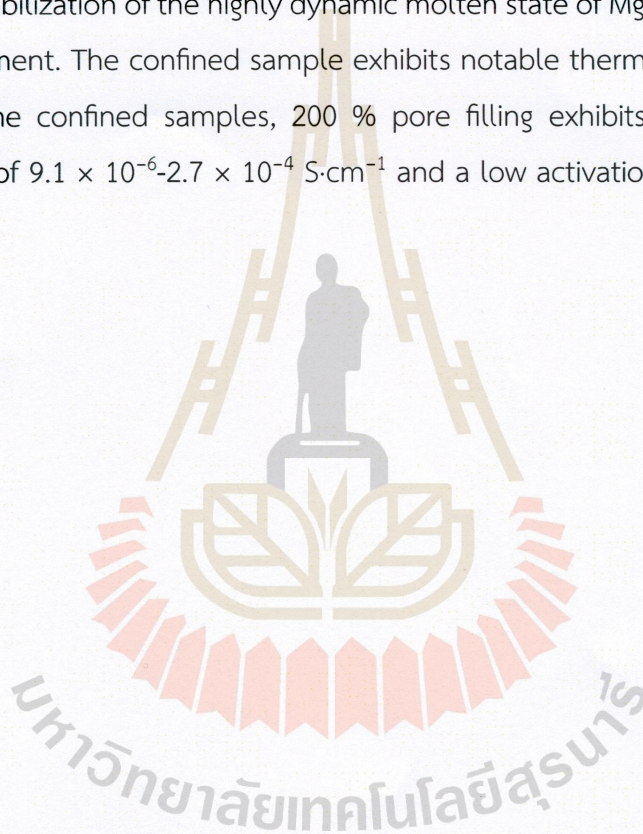
Keywords: Solid-state hydrogen storage, Mg-based hydride materials, Nanoconfinement, Solid-state magnesium batteries, Magnesium ion conductivity,

The thesis focusses on the utilization of Mg-based hydride materials in solid-state hydrogen storages and batteries. Regarding solid-state hydrogen storage, de/rehydrogenation performances and reaction pathways of nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ into activated carbon (AC) in a small hydrogen storage tank (21.7 mL) are investigated for the first time. The study reveals total and material storage capacities of 3.56-4.55 and 2.03-3.28 wt. % H_2 , respectively, upon five de/rehydrogenation cycles. Inferior hydrogen content to theoretical material capacity (5.7 wt. % H_2) is due to partial dehydrogenation during sample preparation, incomplete decomposition of LiBH_4 , and the formation of thermally stable $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ upon cycling. Various reaction pathways are identified at different positions inside the tank, emphasizing the need for further development to enhance thermal conductivity, temperature control systems, and hydrogen permeability for efficient hydrogen storage.

The optimal electrical generation from fuel cells coupled with hydrogen storage tanks based on hydrides can be achieved through consistent supply of hydrogen over a long period of time. Dehydrogenation kinetics of hydride-based tanks strongly depends on the operating temperatures and system pressures. A cylindrical tank (96.2 mL) equipped with a central heat exchanger packed with $\text{TiF}_4\text{-MWCNT-MgH}_2$ (~45 g) exhibits admirable de/rehydrogenation and reversibility (5.4 wt. % H_2 upon 20 cycles). The optimization of kinetic properties either rapid or steady-state desorption can be achieved by simultaneously adjusting the operating temperature and H_2 mass flow rate. The performances in the axial and radial directions of the tank as well as kinetic behaviors and rate-limiting step during dehydrogenation at different

temperatures of 300-340 °C and H₂-FR of 0.6-1.0 standard L/min of MgH₂-based tank are studied.

With regards to solid-state battery, the effects of nanoconfinement on the Mg²⁺ ionic conductivity of the (Mg(BH₄)₂·NH₃)_x(Mg(BH₄)₂·2NH₃)_{1-x} composite are explored. The synthesis of nanoconfined Mg(BH₄)₂·1.47NH₃ in a mesoporous silica scaffold (SBA-15 with the pore size of 5.8 nm) with different degrees of pore filling (100-300 %) is done by melt infiltration. Solid-state ¹¹B nuclear magnetic resonance analysis confirms the successful stabilization of the highly dynamic molten state of Mg(BH₄)₂·1.47NH₃ through nanoconfinement. The confined sample exhibits notable thermal stability up to ~100 °C. Among the confined samples, 200 % pore filling exhibits promising Mg²⁺ ionic conductivity of 9.1×10^{-6} - 2.7×10^{-4} S·cm⁻¹ and a low activation energy of 0.69 eV at T= 32-80 °C.



School of Chemistry
Academic Year 2023

Student's Signature พัลลภรัตน์ แอนดริอานา

Advisor's Signature ดร. กฤษณะ