



รายงานการวิจัย

การกระจายระดับนาโนเมตรของของแข็งโลหะ-ไฮโดรเจนในแมทริกซ์พอลิเมอร์ เพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง) ที่มีประสิทธิภาพสูงและง่ายต่อการจัดการในสภาวะบรรยากาศปกติ

Nanodispersion of solid state metal hydrides in polymer matrices as a high-performance hydrogen storage (for fuel cells) with convenient management in ambient condition

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การกระจายระดับนาโนเมตรของของแข็งโลหะ-ไฮโดรเจนในเมทริกซ์พอลิเมอร์ เพื่อใช้เป็นแหล่งเก็บ
กักไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ (สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง) ที่มีประสิทธิภาพสูงและง่ายต่อการ
จัดการในสภาวะบรรยากาศปกติ

Nanodispersion of solid state metal hydrides in polymer matrices as a high-performance
hydrogen storage (for fuel cells) with convenient management in ambient condition

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวสุกัญญา มีถม

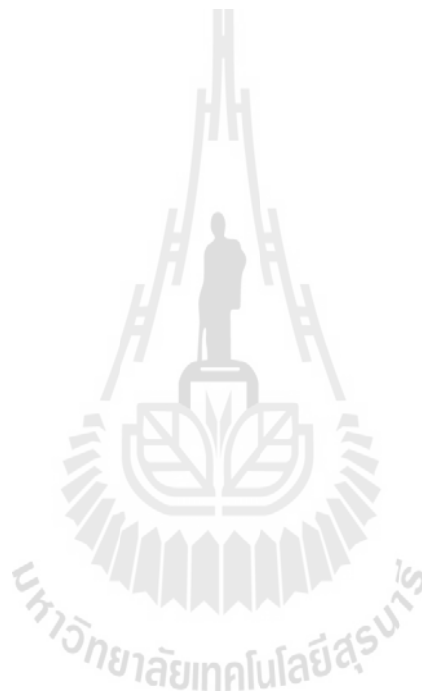
ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม/พ.ศ. 2558

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (โครงการ SUT1-102-57-18-26) สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณ ดร. Heideki Nakajima และ Mr. Thanit Saisopa (BL 3.2a: PES, สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน) สำหรับการอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค XPS และ ดร. Yangling Hua (ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี) สำหรับคำแนะนำและช่วยเหลือในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Solid state MAS NMR

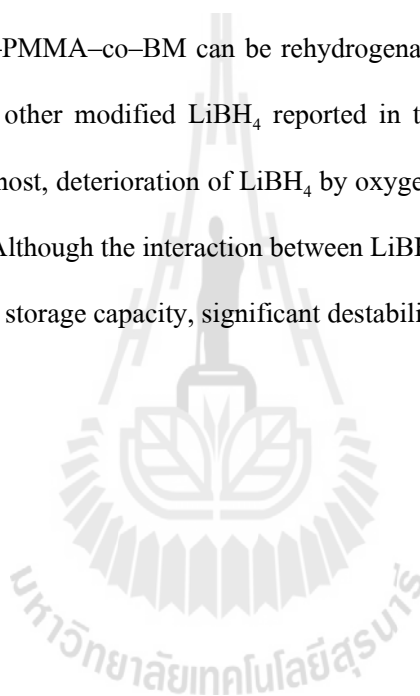


บทคัดย่อภาษาไทย

การลดเสถียรภาพของ LiBH_4 ด้วยการบรรจุระดับนาโนเมตรในโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (Poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate, PMMA-co-BM) หรือเรียกโดยย่อว่า นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ถูกเตรียมขึ้นสำหรับใช้เป็นระบบกักเก็บไฮโดรเจนชนิดผันกลับได้ โดยอุณหภูมิเริ่มต้นของการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM อยู่ที่ประมาณ $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 340$ และ $170\text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 ที่บดละเอียด และ LiBH_4 ที่บรรจุในวัสดุรูพรุนคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจลตามลำดับ) ที่อุณหภูมิ $120\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้สภาวะสูญญากาศ นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM สามารถปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้ $8.8\text{ wt.}\%$ ภายในเวลา 4 ชั่วโมงในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 ในขณะที่ LiBH_4 บดละเอียดไม่พบการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมาที่สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน นอกจากนี้นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM สามารถทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงเมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงคุณสมบัติของ LiBH_4 ด้วยวิธีการอื่นๆในงานวิจัยที่ผ่านมา (โดยใช้สภาวะอุณหภูมิที่ $140\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ 50 บาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง) และด้วยคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) ของ PMMA-co-BM ช่วยป้องกันการเสถียรภาพของ LiBH_4 จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและความชื้นในบรรยากาศ นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับหมู่ฟังก์ชันหลักของ PMMA-co-BM ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าความจุไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตามนับว่าระบบนี้มีการลดเสถียรภาพของ LiBH_4 ลงได้อย่างมาก

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate (PMMA-co-BM), denoted as nano LiBH_4 -PMMA-co-BM, is proposed for reversible hydrogen storage. The onset dehydrogenation temperature of nano LiBH_4 -PMMA-co-BM is reduced to $\sim 80^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 340$ and 170°C as compared with milled LiBH_4 and nanoconfined LiBH_4 in carbon aerogel, respectively). At 120°C under vacuum, nano LiBH_4 -PMMA-co-BM releases 8.8 wt. % H_2 with respect to LiBH_4 content within 4 h during the 1st dehydrogenation, while milled LiBH_4 performs no dehydrogenation at the same temperature and pressure condition. Moreover, nano LiBH_4 -PMMA-co-BM can be rehydrogenated at the mildest condition (140°C under 50 bar H_2 for 12 h) among other modified LiBH_4 reported in the previous literatures. Due to the hydrophobicity of PMMA-co-BM host, deterioration of LiBH_4 by oxygen and humidity in ambient condition is avoided after nanoconfinement. Although the interaction between LiBH_4 and the pendant group of PMMA-co-BM leads to a reduced hydrogen storage capacity, significant destabilization of LiBH_4 is accomplished.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
ขอบเขตของการวิจัย	5
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินงานวิจัย	
1. การเตรียมตัวอย่าง	6
1.1. การเตรียมตัวทำละลายให้บริสุทธิ์	6
1.2. การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์	6
1.3. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ในพอลิเมอร์ชนิด PMMA-co-BM	7
1.4. การเตรียม LiBH_4 ที่บดละเอียด	7
2. การวิเคราะห์คุณสมบัติ	8
2.1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder X-ray diffraction (XRD)	8
2.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)	8
2.3. การวิเคราะห์ปริมาณร่วมกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวอย่าง	8
2.4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis	9
2.5. การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจน	9

สารบัญ (ต่อ)

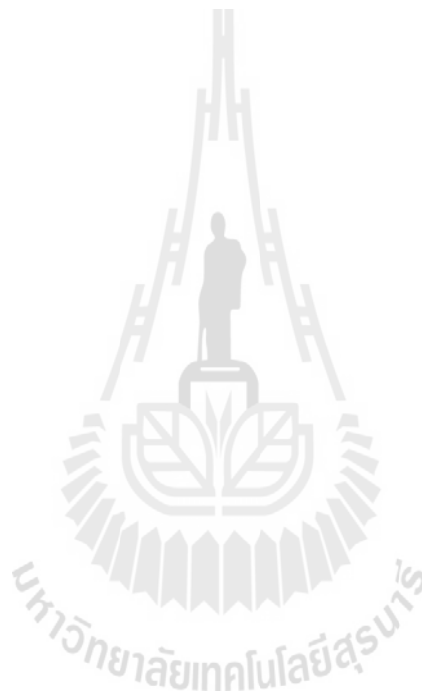
	หน้า
2.6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	11
2.7. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)	12
2.8. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	12
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	
3.1. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ในพอลิเมอร์ชนิด PMMA-co-BM	13
3.2. การวิเคราะห์ขั้นต้นตอนการปลดปล่อยไฮโดรเจน (Dehydrogenation profiles)	16
3.3. จดณพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของระบบ	20
3.4. สมบัติของ LiBH_4 เมื่อถูกบรรจุใน PMMA-co-BM	22
3.5. การป้องกันการเกิดออกซิเดชันและความชื้น กลไกการเกิดปฏิกิริยา และการผันกลับได้ของระบบ	27
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการทดลอง	31
บรรณานุกรม	32
ประวัติผู้วิจัย	36

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1. โครงสร้างทางเคมีของ PMMA (A) และ PMMA-co-BM (B)	4
2. แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นสำหรับใช้ใน ห้องปฏิบัติการ	11
3. สเปกตรัม XRD ของ PMMA-co-BM (a) และ นาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM (b)	13
4. ภาพ SEM ของตัวอย่าง นาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM (A), Carbon mapping mode (B), Oxygen mapping mode (C), Boron mapping mode (D), และผลการวิเคราะห์ ธาตุองค์ประกอบ (E)	15
5. กราฟความร้อน DSC-TG ระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจน (อัตราการให้ความ ความร้อนที่ 5 °C/นาที) ของ LiBH ₄ ที่บดละเอียด (A) และ นาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM (B)	16
6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา การปลดปล่อยไฮโดรเจนของนาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM ในช่วง อุณหภูมิระหว่าง 30 – 300 °C (5 °C/ นาที) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ	19
7. จลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ 120 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ของนาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM และ LiBH ₄ ที่บดละเอียด รวมถึงการ ปล่อยก๊าซเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนบางส่วนของ PMMA-co-BM	21
8. สเปกตรัม FTIR ของ LiBH ₄ (a) PMMA-co-BM (b) และนาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM (c)	22
9. สเปกตรัม Solid state ¹³ C NMR ของ PMMA-co-BM (A) และ นาโน LiBH ₄ -PMMA-co-BM (B)	25
10. อันตรกิริยาระหว่าง LiBH ₄ และ PMMA-co-BM ที่ตำแหน่งอะตอมของ โบรอน (B---(OCH ₃) ₄) (A) และ โบโรไฮไดรด์ (H _(4-x) B---(OCH ₃) _x) (B) โดยกำหนดให้ (a + b) = x	26

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
11. สเปกตรัม XPS ของ Li 1s และ B 1s ของ LiBH_4 (a) และนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ (b)	28
12. สเปกตรัม Solid state ^{11}B NMR ของนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ ก่อนการปลดปล่อยไฮโดรเจน (a) ภายหลังจากการปลดปล่อยไฮโดรเจน (b) และภายหลังจากการเก็บกักไฮโดรเจน (c)	29

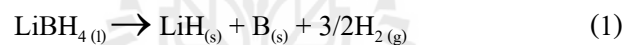


บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4) เป็นหนึ่งในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไฮไดรด์ที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานด้านการกักเก็บไฮโดรเจนเนื่องจากมีค่าความหนาแน่นของไฮโดรเจนโดยน้ำหนักและโดยปริมาตรที่สูงถึง 18.5 wt. % H_2 และ $121 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ ตามลำดับ [1] โดยปกติ ที่อุณหภูมิ 280 และ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ จะเป็นอุณหภูมิของการหลอมเหลว (melting point) และการปลดปล่อยไฮโดรเจน (dehydrogenation) ของ LiBH_4 ตามลำดับ [2] ซึ่งในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในขั้นแรก LiBH_4 ที่อยู่ในสถานะของเหลวจะสลายตัวเกิดเป็นของผสมระหว่างโบรอน (B) และลิเทียมไฮไดรด์ (LiH) จากนั้น LiH จะสลายตัวและปล่อยไฮโดรเจนออกมาในขั้นที่สอง ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

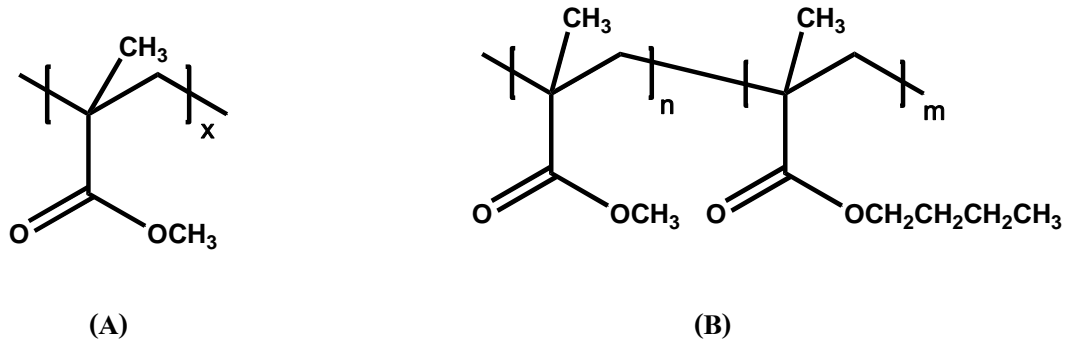


การปลดปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ทั้งจากปฏิกิริยาที่ (1) และ (2) เพื่อให้ได้ปริมาณไฮโดรเจนโดยน้ำหนักเท่ากับ 18.5 wt. % H_2 นับเป็นเรื่องยาก เนื่องจากการสลายตัวของ LiH จะเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงมาก (สูงกว่า $600 \text{ }^\circ\text{C}$) ดังนั้น ปริมาณไฮโดรเจนที่ได้ในการใช้งานจริงจะมีเพียง 13.8 wt. % H_2 ซึ่งได้จากปฏิกิริยาที่ (1) [2] นอกจากนี้การสลายตัวที่อุณหภูมิสูงของ LiBH_4 ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) จะเกิดการก่อตัวของก๊าซไดโบเรน (diborane gas, B_2H_6) ที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งนับเป็นข้อจำกัดอีกอย่างหนึ่งในการใช้ LiBH_4 เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บไฮโดรเจน [3] ยิ่งไปกว่านั้นการทำปฏิกิริยาย้อนกลับเพื่อกักเก็บไฮโดรเจน (rehydrogenation) ของเฟส LiH กับ B ยังสามารถทำได้ภายใต้สภาวะที่รุนแรง (อุณหภูมิ $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 350 บาร์) [4]

การที่ต้องใช้สภาวะที่รุนแรงสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนของ LiBH_4 นับเป็นข้อจำกัดที่สำคัญในการนำไปใช้ประโยชน์จริงในเซลล์เชื้อเพลิง จึงได้มีการนำวิธีการต่างๆ เช่น การเตรียมให้เป็นสารประกอบเชิงโลหะ (intermetallic compounds) [5], การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic doping) เช่น TiF_3 , TiO_2 , TiCl_3 , MgF_2 , MgS และ MgCl_2 [6-8] และการเตรียมเป็นวัสดุคอมโพสิต (reactive hydride composites, RHCs) [8-11] เป็นต้น เพื่อลดความเสถียรของ LiBH_4 ในบรรดาวิธีการต่างๆ ที่ถูกนำมาใช้นี้ การบรรจุระดับนาโนเมตรของโลหะไฮไดรด์หรือสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะไฮไดรด์ในวัสดุพอร์คาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจลกำลังเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนช่วยป้องกันการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะไฮไดรด์ระหว่างวัฏจักรการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนและลดระยะเวลาการแพร่ของไฮโดรเจนเพื่อเกิดปฏิกิริยากับโลหะ [12,13] นอกจากนี้การบรรจุ LiBH_4 ในวัสดุพอร์คาร์บอนยังส่งผลให้อุณหภูมิในขั้นตอนการเปลี่ยนเฟส (phase transformation) การหลอมเหลว และการปลดปล่อยไฮโดรเจนลดต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 บริสุทธิ์ อีกทั้งยังสามารถลดการปล่อยก๊าซ B_2H_6 ได้อีกด้วย [12,14] นอกจากนี้การบรรจุวัสดุคอมโพสิตของ $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ในรูพอร์ระดับนาโนเมตรของวัสดุคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจลชนิด resorcinol-formaldehyde (RF-CAS) ($D_{\text{max}} = 21 \text{ nm}$) ด้วยวิธีการ (1) การนำวัสดุพอร์คาร์บอนแช่ในสารละลายของ di-n-butyl magnesium (MgBu_2) เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการเตรียม MgH_2 แล้วตามด้วยบรรจุ LiBH_4 เข้าในวัสดุคาร์บอนรูพอร์โดยวิธีการหลอมเหลว [15] และ (2) การหลอมวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ เข้าไปในรูพอร์ของวัสดุคาร์บอนโดยตรง [16] พบว่าวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ที่ได้รับการบรรจุระดับนาโนเมตรมีคุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจน (dehydrogenation kinetics) ที่ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่อย่างไรก็ตามการบรรจุวัสดุคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใน RF-CAS ยังคงต้องการอุณหภูมิที่สูงสำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจน ($T = 425\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ และ $P(\text{H}_2) = 3\text{-}4 \text{ บาร์}$) และการเก็บกักไฮโดรเจน ($T = 390\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ และ $P(\text{H}_2) = 100\text{-}130 \text{ บาร์}$) [15,16] เมื่อไม่นานมานี้ได้มีรายงานเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างโลหะและพอลิเมอร์โดยใช้ LaNi_5 และ Pd กับพอลิเมอร์ชนิดที่ยอมให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้ (hydrogen permeable polymer)

ได้แก่ พอลิไซลอกเซน (Polysiloxane, PS), โพลีเอทิลีน (Polyethylene, PE) และ โพลีไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinyl pyrrolidone, PVP) [17] พบว่าวัสดุคอมโพสิตของ PS-LaNi₅ และ PVP-Pd มีจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังพบว่าการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะภายในตัวอย่างวัสดุคอมโพสิตทั้งสองชนิด นอกจากนี้ Jeon และคณะ [18] ได้สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตที่มีความเสถียรต่ออากาศซึ่งประกอบไปด้วยโลหะ Mg ที่มีขนาดในระบับนาโนเมตรกระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์ชนิดโพลีเมทิลเมตาคริเลต (Poly (methyl methacrylate), PMMA) จากผลการศึกษาพบว่าโลหะ Mg ขนาดนาโนเมตรใน PMMA สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง (T = 200 °C และ P (H₂) = 35 บาร์)

ด้วยคุณสมบัติความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) และด้วยโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ของ PMMA (รูปที่ 1 (A)) การบรรจุระดับนาโนของ LiBH₄ ใน PMMA นอกจากจะช่วยป้องกันการเสถียรภาพของ LiBH₄ เมื่อสัมผัสกับออกซิเจนและความชื้นในอากาศแล้ว ยังช่วยให้ไฮโดรเจนสามารถซึมผ่านตัวอย่างในระหว่างปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีความจำเพาะต่อก๊าซไฮโดรเจนสูง โดย PMMA มีอัตราส่วนความสามารถในการยอมให้ก๊าซแพร่ผ่าน H₂/O₂ = 42.9 ที่ 35 °C [18] สำหรับงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการเตรียมตัวอย่างโดยบรรจุ LiBH₄ ให้อยู่ในระดับนาโนเมตรในพอลิเมอร์ชนิดโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (Poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate, PMMA-co-BM) (รูปที่ 1 (B)) เพื่อใช้สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนชนิดผันกลับได้ ซึ่งจากโครงสร้างทางเคมีของ PMMA-co-BM ที่ประกอบด้วยสายโซ่กิ่งที่เป็นหมู่บิวทิล ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นเอกลักษณ์มากกว่า PMMA ส่งผลให้มีปริมาตรว่าง (free volume) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลสำหรับให้ไฮโดรเจนผ่านเข้าออกได้ง่ายขึ้น การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการผสม LiBH₄ กับ PMMA-co-BM ในรูปของสารละลายเพื่อให้อนุภาค LiBH₄ มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์พอลิเมอร์



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ PMMA (A) และ PMMA-co-BM (B)

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมสารตัวอย่างจากการกระจายอนุภาคระดับนาโนเมตรของของแข็งโลหะ-ไฮโดรในเมทริกซ์พอลิเมอร์
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของของแข็งโลหะ-ไฮโดรในเมทริกซ์พอลิเมอร์
3. เพื่อศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน
4. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร
5. เพื่อศึกษากลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจน
6. เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของของแข็งโลหะ-ไฮโดร ที่กระจายอยู่ในเมทริกซ์พอลิเมอร์กับของแข็งโลหะ-ไฮโดรที่เตรียมจากเทคนิค ball milling (วิธีการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรที่นิยมใช้สำหรับเป็นแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนในปัจจุบัน)

ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของแข็งโลหะ-ไฮโดร (LiBH₄) ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ (poly(methyl methacrylate), PMMA) โดยวิธีการตรึงด้วยสารละลาย (solution impregnation)
2. ศึกษาประสิทธิภาพการป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชันจากสภาวะบรรยากาศปกติที่จะเกิดขึ้นกับของแข็งโลหะ-ไฮโดร ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรในเมทริกซ์พอลิเมอร์
3. ศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน (hydrogen exchange reaction)
4. ศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ของระบบ (cycling efficiency and kinetic properties)
5. ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน และยืนยันว่าแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนดังกล่าวสามารถฟื้นกลับได้
6. เปรียบเทียบผลการทดลอง (ข้อ 2-5) ที่ได้จากของแข็งโลหะ-ไฮโดร ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรทั้งที่อยู่ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ และที่เตรียมจากวิธี ball milling

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่น ศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Int. J. Hydrogen Energy (2014) 39, 5019-5029 (IF = 3.31)

บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

1. การเตรียมตัวอย่าง

1.1. การเตรียมตัวทำละลายให้บริสุทธิ์

เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF, HPLC grade, QrëC™) ที่ใช้สำหรับเป็นตัวทำละลายจะต้องถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกำจัดน้ำที่ปนเปื้อนออกก่อนด้วยการเติมเม็ดสารดูดความชื้น (molecular sieves) ลงไปแล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำ THF ที่ผ่านการเติมสารดูดความชื้นแล้ว จำนวน 500.00 มิลลิลิตร ถูกใส่ลงในขวดก้นกลมและผสมกับเบนโซฟีโนน (Benzophenone, $C_{13}H_{10}O$) จำนวน 20.0000 กรัมและโลหะโซเดียม (Sodium, Na) จำนวน 5.0014 กรัม นำสารผสมที่ได้ไปทำการรีฟลักซ์ (Reflux) ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม [19] จากนั้นนำสารละลายสีน้ำเงินเข้มที่ได้ไปกลั่นที่อุณหภูมิ 70 °C ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนและนำไปผ่านการกำจัดก๊าซออกซิเจนที่ปนเปื้อนออก (degas) เพื่อให้ได้ THF ที่ใส ปราศจากการปนเปื้อนของความชื้น ออกซิเจน และสารประกอบเปอร์ออกไซด์ ซึ่งควรเตรียมตัวทำละลาย THF ให้บริสุทธิ์ใหม่ทุกครั้งก่อนการใช้งานเพื่อป้องกันการปนเปื้อนของความชื้นและออกซิเจน

1.2. การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์

การกำจัดสารเติมแต่งต่างๆที่อยู่ในพอลิเมอร์ก่อนการนำมาใช้งานทำได้โดยการนำโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (Poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate, PMMA-co-BM, MW = 75,000 g/mol, Sigma Aldrich) จำนวน 20.489 กรัม มาละลายในตัวทำละลาย THF ที่บริสุทธิ์ ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนใน โกลฟบ็อกซ์ (glove box) จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลายพอลิเมอร์

ชนิด PMMA-co-BM ที่มีความเข้มข้น 20 % w/v จากนั้นนำสารละลายพอลิเมอร์ไปทำการตกตะกอนในตัวทำละลายเฮกเซน (n-Hexane, AR grade, QrëC™) ที่ผ่านการกลั่นให้บริสุทธิ์ แล้วทำการกรองแยกผงตะกอนพอลิเมอร์ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C ในตู้อบแบบสุญญากาศ (vacuum oven) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.3. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ในพอลิเมอร์ชนิด PMMA-co-BM

ละลาย PMMA-co-BM ที่ผ่านการตกตะกอนให้บริสุทธิ์ปริมาณ 5.0031 กรัม ในตัวทำละลาย THF ที่บริสุทธิ์ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ให้ได้สารละลายพอลิเมอร์ที่เป็นเนื้อเดียวกัน (ความเข้มข้น 25 % w/v) จากนั้นเติมสารละลายของลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4 , 2 M in THF, Sigma Aldrich) จำนวน 5.00 มิลลิลิตรลงไป คนสารละลายอย่างต่อเนื่องทิ้งไว้ข้ามคืนที่อุณหภูมิห้องภายในโกลฟบ็อกซ์ จะได้ LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ใน PMMA-co-BM ที่มีลักษณะเป็นเจลใส จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องภายในโกลฟบ็อกซ์จนกระทั่งเจลแห้ง แล้วทำการบดด้วยโกร่งบดสารให้ได้ตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (กำหนดชื่อเรียกตัวอย่างเป็น “นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM”)

1.4. การเตรียม LiBH_4 ที่บดละเอียด

บด LiBH_4 ($\geq 90\%$ hydrogen storage grade, Sigma Aldrich) จำนวน 0.6397 กรัม ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill, SPEX CertiPrep 8000D DUAL Mixer/Mill) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน โดยการบรรจุผง LiBH_4 ในถ้วยบดสแตนเลสที่เคลือบวัสดุทังสเตนคาร์ไบด์ด้านใน (Tungsten carbide-lined vial set) ใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของลูกบดต่อผงตัวอย่าง (Ball: powder ratio) เท่ากับ 10: 1 ใช้เวลาบดนาน 5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ LiBH_4 ที่บดละเอียด

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง

2.1. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Powder X-ray diffraction (XRD)

ผงตัวอย่าง PMMA-co-BM และนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bruker-AXS D5005 Diffractometer ใช้แหล่งกำเนิดรังสี ชนิด Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) โดยบรรจุผงตัวอย่างประมาณ 7-10 กรัม ในภาชนะใส่สารตัวอย่าง การทดลองด้วยเทคนิค XRD ถูกดำเนินการที่สถานะอุณหภูมิห้อง ใช้ Scanning step 0.02 °/s โดยสแกนในช่วง 2 θ ตั้งแต่ 10 – 80°

2.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

นำผงตัวอย่างนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM ติดลงบนฐานรองโดยใช้กาวเงิน (Silver glue) ช่วยในการยึดตัวอย่างกับฐานรอง แล้วฉาบตัวอย่างด้วยโลหะแพลททินัม (Platinum, Pt) โดยใช้กระแสไฟฟ้า 30 mA เป็นเวลา 30 วินาที ภายใต้อากาศสุญญากาศ จากนั้นนำตัวอย่างใส่เข้าในช่องใส่ตัวอย่างของเครื่อง SEM (Auriga instrument, Zeiss, Germany) เพื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง และทำการวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างโดยใช้เทคนิค EDS-mapping (EDAX Inc., USA) ร่วมกับโปรแกรม EDS Genesis ที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง SEM

2.3. การวิเคราะห์ปริมาณร่วมกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวอย่าง

นำตัวอย่าง LiBH₄ ที่บดละเอียดและตัวอย่างนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM ไปทดสอบด้วยเครื่อง Sievert-type apparatus (PCTPro2000, Setaram & Hy-energy) ที่เชื่อมต่อกับเครื่อง High-pressure calorimeter (Sensys DSC, Setaram) โดยนำผงตัวอย่างประมาณ 13 – 25 มิลลิกรัม ใส่ลงในเซลล์บรรจุตัวอย่างของเครื่อง Calorimeter ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่อง Sievert-type apparatus ผ่านท่อสแตนเลสขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/8" การทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนสำหรับตัวอย่าง LiBH₄ ที่บดละเอียด ทำโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างตั้งแต่อุณหภูมิห้องไปจนถึง 600 °C และสำหรับตัวอย่างนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM ทำโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิห้องถึง 300 °C ใช้อัตรา

การให้ความร้อน (heating rate) ที่ 5 °C/min ภายใต้สภาวะสุญญากาศและใช้โปรแกรม Calisto ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติของตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

2.4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis

การตรวจสอบก๊าซที่เกิดขึ้นระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ทำโดยการใช้เครื่อง PCTPro2000 ที่มีการเชื่อมต่อกับเครื่อง Residual gas analyzer RGA200 (Setaram, France) ผ่านท่อสแตนเลสขนาด 1/8" โดยนำตัวอย่าง ประมาณ 200 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่าง แล้วนำไปต่อเข้ากับเครื่อง PCTPro2000 จากนั้น ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 300 °C ใช้อัตราการให้ความร้อน 5 °C/min ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งสัญญาณของก๊าซต่างๆที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างจะถูกตรวจวัดอย่างต่อเนื่องในแต่ละอุณหภูมิ

2.5. การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจน

คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM, LiBH_4 ที่บดละเอียดและการปล่อยก๊าซของ PMMA-co-BM ถูกศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นมาใช้ในห้องปฏิบัติการ (รูปที่ 2) โดยทำการบรรจุผงตัวอย่าง (100 – 200 มิลลิกรัม) ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่าง ซึ่งทำจากวัสดุสแตนเลสที่ทนความแรงดันสูง (316SS, Swagelok) ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนใน glove box แล้วนำมาต่อเข้ากับเครื่อง Sievert – type apparatus จากนั้น เกี่ยว Thermocouple (K-type, rang -250 – 1300 °C, SL heater) สองตัวให้ยึดติดกับภาชนะบรรจุตัวอย่างเพื่อใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของระบบ ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer (C206, Cole Parmer) สองตัวที่สามารถอ่านค่าความดันในช่วง 0 – 100 psig และ 0 – 3000 psig ซึ่งใช้สำหรับอ่านค่าความดันในการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการทดสอบการเก็บกักไฮโดรเจนตามลำดับ โดยทั้ง Thermocouple และ Pressure transducer ถูกเชื่อมต่อกับ Data logger (AI 210I, Wisco) เพื่อแปลงสัญญาณอุณหภูมิและความดันแล้วถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ ซึ่งสัญญาณอุณหภูมิ

และความดันจะถูกตรวจวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาที สำหรับการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ และการสลายตัวด้วยความร้อนของ PMMA-co-BM ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิคงที่ที่ $120\text{ }^\circ\text{C}$ (ภายใต้สภาวะสุญญากาศ) โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเตาชนิด PID ในส่วนของการทดสอบการเก็บกักไฮโดรเจน ทำโดยให้ความดันก๊าซไฮโดรเจน (Purity = 99.999%) แก่ตัวอย่างที่ 50 บาร์ ที่อุณหภูมิ $140\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไป (ΔP) ในระหว่างการทดสอบ ดังสมการต่อไปนี้

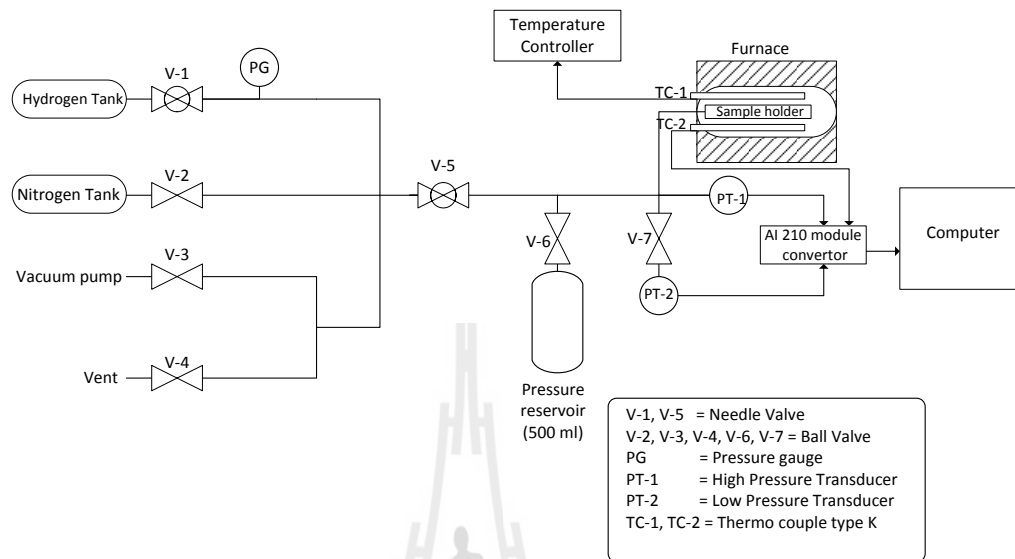
$$(\Delta P)V = nRT$$

$$\text{ปริมาณ } \text{H}_2 \text{ ที่ปลดปล่อย (wt. \%)} = [(n \times 2.0158) / \text{น้ำหนักตัวอย่าง}] \times 100$$

เมื่อ กำหนดให้ P = ความดันไฮโดรเจน (atm), T = อุณหภูมิ (K)

V = ปริมาตรของระบบ (L), n = จำนวนโมล (mol)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ ($0.0821\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)



รูปที่ 2 แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ

2.6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

วิเคราะห์ตัวอย่าง LiBH_4 ที่บดละเอียด PMMA-co-BM และนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ด้วยเครื่อง FT-IR (Spectrum GX, Perkin Elmer) โดยบดผสมผงตัวอย่างกับ anhydrous KBr ในอัตราส่วน 1: 10 ด้วยโกร่งบดสาร แล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.3 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก จากนั้นนำแผ่นตัวอย่างไปวิเคราะห์โดยตั้งค่าช่วงความเลขคลื่น (wavenumber) ที่ใช้วัดให้อยู่ในช่วง $3000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ และจำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกนเท่ากับ 32 scans ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่างจะต้องทำการสแกน Background ก่อน เพื่อหักลบสิ่งรบกวนที่อยู่ในอากาศระหว่างการวิเคราะห์

2.7. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)

การวิเคราะห์ ^{13}C และ ^{11}B NMR ของตัวอย่างด้วยเครื่อง Bruker ASCEND™ 500 ร่วมกับหัวตรวจวัดชนิด BL4 VTN ทำโดยการบรรจุผงตัวอย่างในหลอดบรรจุตัวอย่างชนิด Zirconia end-capped tube ให้แน่น อุณหภูมิของการวิเคราะห์อยู่ที่ 302 K โดยค่าเคมีคัลชิฟท์ (Chemical shift) ของ ^{13}C และ ^{11}B ถูกตรวจวัดออกมาในรูปส่วนในล้านส่วน (ppm) โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่เป็น Tetramethylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) และ กรดบอริก (Boric acid, H_2BO_3) ตามลำดับ อัตราการหมุน (Spinning rate) ที่ใช้เท่ากับ 10 kHz จำนวนครั้งที่ทำการสแกนเท่ากับ 2000 และ 128 scans (สำหรับ ^{13}C และ ^{11}B NMR ตามลำดับ) ในส่วนของสเปกตรัม ^{13}C NMR ถูกนำมาวิเคราะห์ต่อ ด้วยเทคนิค Deconvolution โดยใช้โปรแกรม MagicPlot Pro

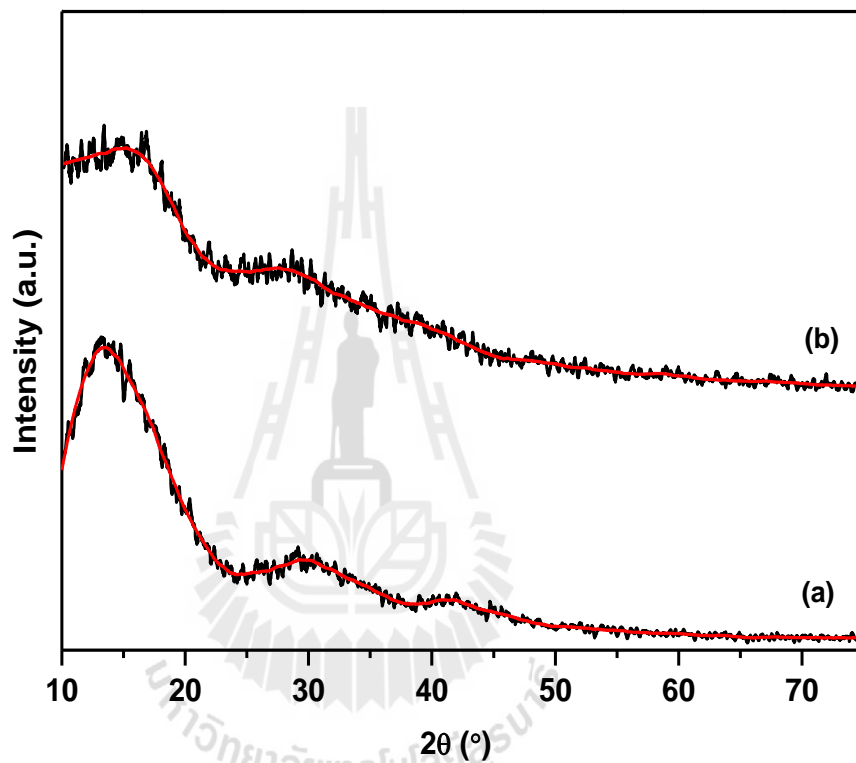
2.8. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ได้ดำเนินการที่ BL 3.2a ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยามของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) สังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี การเตรียมตัวอย่างทำโดยนำผงตัวอย่างของ LiBH_4 ที่บดละเอียด และ นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ติดลงบนแผ่นสแตนเลสสำหรับวางตัวอย่างของเครื่อง XPS โดยใช้เทปกาวชนิดคาร์บอน (carbon tape) ภายในบรรยากาศของ glove box จากนั้นนำตัวอย่างใส่ใน Ultrahigh vacuum chamber ของเครื่องมือ ซึ่งก่อนที่จะทำการวิเคราะห์จะต้องทำการดูดอากาศภายใน chamber ให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศที่ระดับความดัน 1×10^{-10} มิลลิบาร์ โดยจะใช้เวลาประมาณ 6 ชั่วโมง สำหรับเครื่อง XPS ที่ใช้วิเคราะห์จะใช้แหล่งกำเนิดแสง X-ray ชนิด $\text{Al K}\alpha$ (1638.4 eV) ใช้พลังงานโฟตอน (Photon) ที่มีค่า 400 eV ในการตรวจวัดสัญญาณของ Li 1s และ B 1s โดยแต่ละธาตุจะถูกวิเคราะห์ที่ระดับค่าพลังงานจลน์เท่ากับ 0.1 eV จำนวน 5 scans โดยใช้เครื่องตรวจวัดพลังงานอิเล็กตรอน (Electron energy analyzer, CLAM2, Thermo VG Scientific) และสเปกตรัมที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วย Macro XPS macro code ในโปรแกรม Microsoft Excel Visual Basic for Application

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

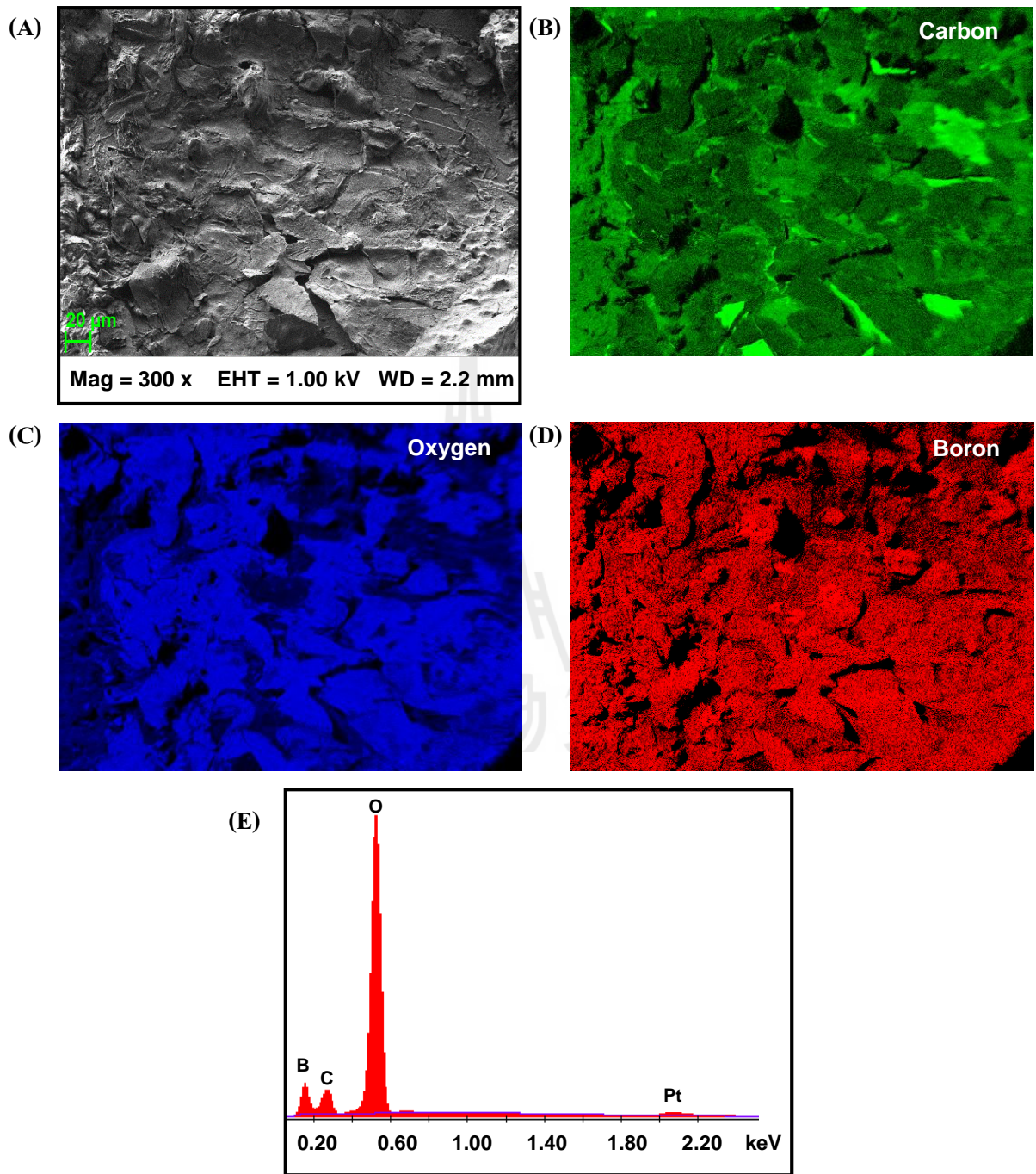
3.1. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ในพอลิเมอร์ชนิด PMMA-co-BM



รูปที่ 3 สเปกตร้า XRD ของ PMMA-co-BM (a) และ นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM (b)

จากผลการศึกษาโครงสร้างของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 3 (a) จะเห็นได้ว่า PMMA-co-BM แสดงพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของมันที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14° , 29.7° , และ 41.7° ซึ่งมีลักษณะเหมือนกันกับพอลิเมอร์ชนิด PMMA ที่มีการรายงานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [20] ส่วนในกรณีของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM (รูปที่ 3 (b)) พบว่า มีพีกในตำแหน่ง 2θ เช่นเดียวกับ PMMA-co-BM แต่มีลักษณะของพีกที่กว้างและมีความสูงของพีกต่ำกว่า ทั้งนี้อาจ

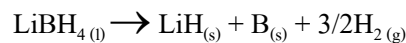
เนื่องจากโมเลกุล LiBH_4 ที่ถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรเข้าไปแทรกตัวอยู่ในระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PMMA-co-BM ส่งผลให้ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ลดลง และการที่ไม่พบพิกการเลี้ยวเบนของ LiBH_4 ยังสามารถยืนยันได้ว่า LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ในระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์นั้น มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน (รูปที่ 3 (b)) นอกจากนี้ลักษณะการกระจายตัวในระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM ยังสามารถยืนยันเพิ่มเติมได้ด้วยเทคนิค SEM และ EDS-mapping โดยรูปที่ 4(A) เป็นการแสดงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ในบริเวณที่ถูกทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-mapping ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-mapping จะแสดงผลออกมาในลักษณะของจุดสีต่างๆ ที่มีขนาดของจุดสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาคของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่างที่เราสนใจ ในรูปที่ 4(B) และ 4(C) แสดงให้เห็นถึงลักษณะการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคคาร์บอน (C) และการจับกันเป็นกลุ่มก้อนบางส่วนของออกซิเจน (O) ซึ่งทั้งสองธาตุนี้เป็นองค์ประกอบหลักที่อยู่ในโครงสร้างของ PMMA-co-BM และอาจมีการปนเปื้อนของออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศเข้ามาพร้อมด้วยในส่วน of ธาตุโบรอน (B) (รูปที่ 4(D)) แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของ LiBH_4 อย่างสม่ำเสมอใน PMMA-co-BM ซึ่งสำหรับเทคนิค EDS-mapping นี้ไม่ได้วิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบเฉพาะที่อยู่บนผิวของตัวอย่างเพียงเท่านั้นแต่ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่อยู่ลึกลงไปในพื้นที่ผิวของตัวอย่างได้ 1 ไมโครเมตร ดังนั้นจากรูปที่ 4(D) จึงสามารถสรุปได้ว่า LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ใน PMMA-co-BM มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอทั่วทั้งตัวอย่าง และจากผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในรูปที่ 4(E) จะเห็นได้ว่าปริมาณของธาตุออกซิเจนที่ตรวจวัดได้ค่อนข้างสูง ซึ่งมาจากทั้งอะตอมของออกซิเจนที่อยู่ภายในโครงสร้างของ PMMA-co-BM และการปนเปื้อนของออกซิเจนจากการสัมผัสอากาศของตัวอย่าง สำหรับธาตุคาร์บอนและโบรอนถูกพบในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ส่วนธาตุแพลททินัม (Pt) เป็นโลหะที่ใช้ฉาบผิวของตัวอย่าง แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-mapping มีข้อจำกัดคือไม่สามารถตรวจวัดสัญญาณของธาตุที่มีมวลอะตอมต่ำ เช่น ลิเทียม (Li) ของ LiBH_4 จะไม่สามารถตรวจวัดด้วยเทคนิคนี้ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM-EDS-mapping สามารถสรุปได้ว่า LiBH_4 มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตรโดยแทรกตัวอยู่ในระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PMMA-co-BM



รูปที่ 4 ภาพ SEM ของตัวอย่าง นาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ (A), Carbon mapping mode (B), Oxygen mapping mode (C), Boron mapping mode (D), และผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (E)

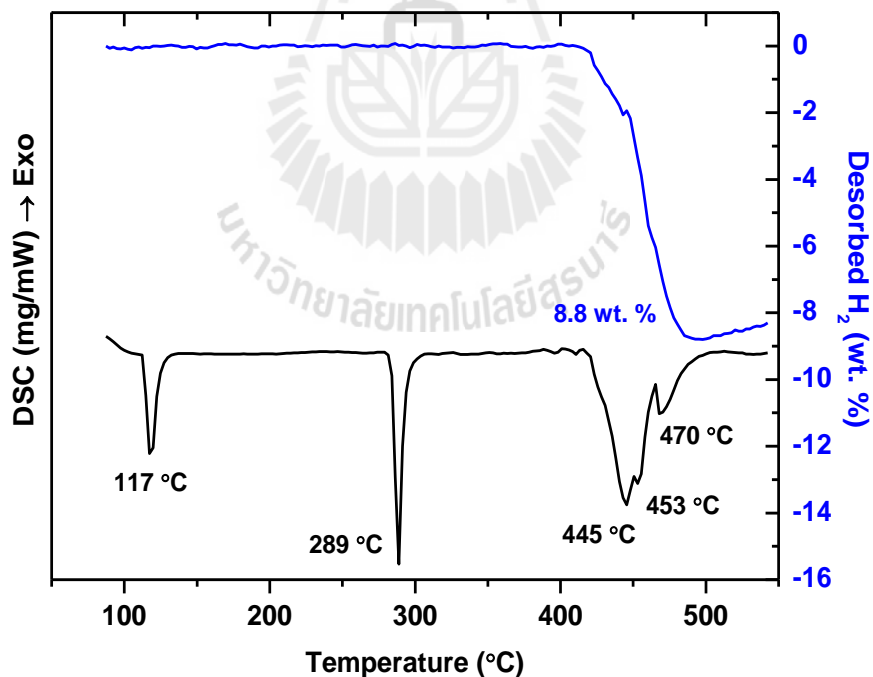
3.2 การวิเคราะห์ขั้นต้นของการปลดปล่อยไฮโดรเจน (Dehydrogenation profiles)

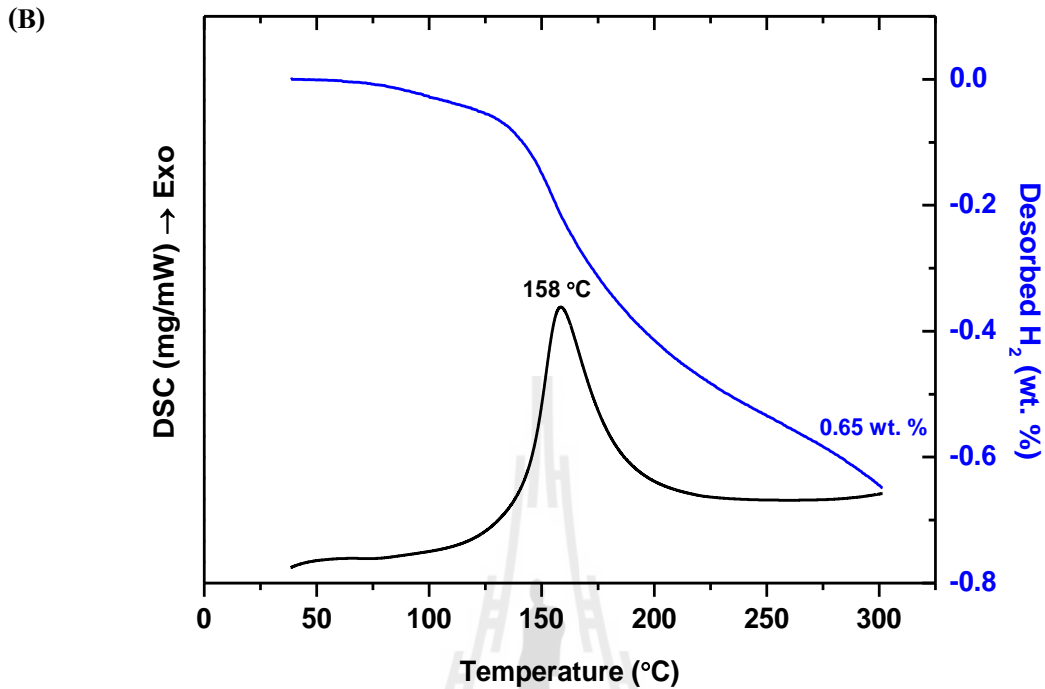
จากปริมาณของ LiBH_4 (0.4400 กรัม) และ PMMA-co-BM (5.0031 กรัม) ในตัวอย่าง ทำให้สามารถคำนวณปริมาณ LiBH_4 ที่อยู่ในพอลิเมอร์ PMMA-co-BM ได้เป็น 8.08 wt.% และจากปฏิกิริยาการสลายตัวของ LiBH_4 ดังสมการต่อไปนี้



สามารถคำนวณค่าปริมาณความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีของตัวอย่าง LiBH_4 ที่บดละเอียดและนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ได้เป็น 13.80 และ 1.12 wt.% H_2 ตามลำดับ และเพื่อศึกษาพฤติกรรมการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 ที่บดละเอียดและนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ในเบื้องต้น ตัวอย่างถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณรวมกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน DSC-TG

(A)





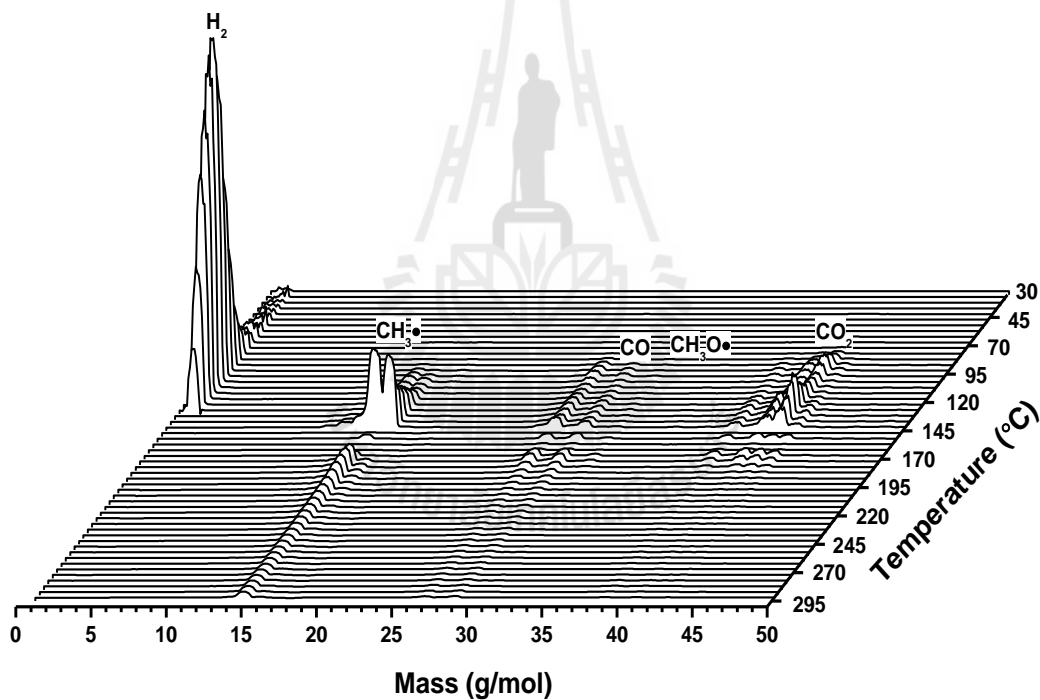
รูปที่ 5 กราฟความร้อน DSC-TG ระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจน (อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/นาทื) ของ LiBH₄ ที่บดละเอียด (A) และนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM (B)

การปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH₄ ที่บดละเอียด (รูปที่ 5 (A)) ประกอบด้วยขั้นตอนของการเปลี่ยนเฟส (จาก *o*-LiBH₄ เป็น *h*-LiBH₄) และขั้นตอนการหลอมเหลวของ *h*-LiBH₄ ที่อุณหภูมิ 117 และ 289 °C ตามลำดับ สำหรับขั้นตอนการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH₄ จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 420-500 °C ซึ่งเป็นไปตามผลการวิจัยที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [21] จากเส้นกราฟแสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างของ LiBH₄ ที่บดละเอียด จะเห็นว่าตัวอย่างเริ่มปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 420 °C และปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 8.8 wt.% H₂ (คิดเป็น 63.8% ของค่าปริมาณความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) ที่อุณหภูมิสูงถึง 500 °C ในกรณีของนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM (รูปที่ 5 (B)) พบว่า พีกของการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างเป็นลักษณะของการคายความร้อน (exothermic peak) ที่

อุณหภูมิ 158 °C ซึ่งพฤติกรรมการปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยกระบวนการคายความร้อนของตัวอย่าง จะถูกอธิบายในหัวข้อที่ 3.5 นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าในตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ ขั้นตอนของการเปลี่ยนเฟสและขั้นตอนของการหลอมเหลวของ LiBH_4 ได้หายไป ซึ่งแสดงว่า LiBH_4 ถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรอย่างสมบูรณ์ใน PMMA-co-BM ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ คือ 0.65 wt.% ในช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C (รูปที่ 5 (B)) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับก๊าซที่ปล่อยออกมาจากนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ ยังไม่อาจยืนยันได้ว่ามีเพียงก๊าซไฮโดรเจนชนิดเดียวเนื่องจาก PMMA-co-BM สามารถเกิดการเสถียรภาพเมื่อต้องอยู่ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิของการทดลองได้ ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์ตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ เพิ่มเติมด้วยเทคนิค Gas analysis

จากรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่าก๊าซที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 – 300 °C ได้แก่ ไฮโดรเจน (H_2) และยังพบสัญญาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), เมทิลเรดิคัล ($\cdot\text{CH}_3$), และเมทอกซีเรดิคัล ($\cdot\text{OCH}_3$) ซึ่งถูกรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่าเกิดจากการแตกตัวแบบสุ่มของสายโซ่ PMMA เกิดเป็น methyl-terminated PMMA, คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์, เมทอกซีเรดิคัล และเมทิลเรดิคัล [22, 23] ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 30 – 300 °C มีการสลายตัวบางส่วน of PMMA-co-BM เกิดขึ้นร่วมด้วย ซึ่งการสลายตัวของพอลิเมอร์นี้อาจส่งผลต่อการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรได้ ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการลดการสลายตัวทางความร้อนหรือการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการนำไปใช้งานในอนาคต แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซชนิดอื่นๆที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ (รูปที่ 6) จากผลการวิเคราะห์ปริมาณ (รูปที่ 5 (B)) และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis (รูปที่ 6) ยังชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิที่เริ่มมีการปลดปล่อยไฮโดรเจนและอุณหภูมิที่มีการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมามากของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ (ที่ 80 และ 105 °C ตามลำดับ) มีค่าที่ต่ำกว่า LiBH_4 มาก (ที่ 420 และ >453 °C ตามลำดับ (รูปที่ 5 (A)) และยังมีค่าต่ำกว่าการบรรจุระดับ

นาโนของ LiBH_4 ในวัสดุพูนคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจลที่มีขนาดพูนคาร์บอน 13 และ 25 นาโนเมตร (ที่ 250 และ 380 °C ตามลำดับ) [12] ซึ่งการลดลงอย่างเห็นได้ชัดของอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 โดยมีค่า ΔT เท่ากับ 340 และ 170 °C เมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 และ LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ในวัสดุพูนคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจล สามารถยืนยันได้ว่าการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM สามารถลดความเสถียรของ LiBH_4 ได้ ซึ่งการลดเสถียรภาพนี้อาจได้มาจากทั้งการที่ LiBH_4 กระจายตัวอยู่ในระดับนาโนใน PMMA-co-BM ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นและคุณสมบัติในการเป็นพอลิเมอร์ที่ยอมให้ก๊าซไฮโดรเจนผ่านได้ดีของ PMMA-co-BM รวมถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ PMMA-co-BM ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อที่ 3.4 และ 3.5

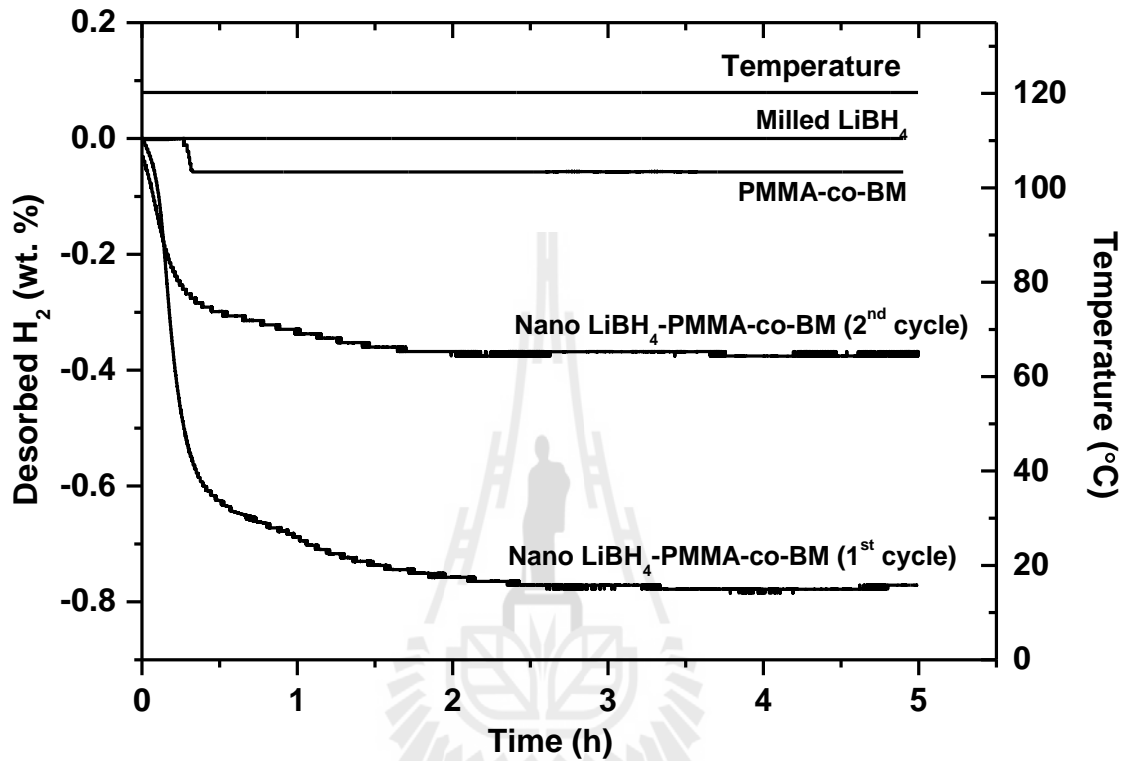


รูปที่ 6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 – 300 °C (5 °C/ นาที) ภายใต้สภาวะสูญญากาศ

3.3 จลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการผันกลับได้ของระบบ

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณด้วยวิธี Titration (ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ) เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง LiBH_4 ที่บดละเอียด และตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM รวมถึงการปล่อยก๊าซอื่นๆ ออกมาเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนบางส่วน of PMMA-co-BM แสดงในรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าหลังจากคำนวณปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM โดยการหักลบปริมาณก๊าซที่ถูกปล่อยออกจาก PMMA-co-BM ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.06 wt.% พบว่านาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 0.74 wt.% H_2 (คิดเป็น 8.8 wt. % H_2 เมื่อคิดเทียบกับปริมาณของ LiBH_4 ในตัวอย่าง) ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 ในขณะที่ LiBH_4 ที่บดละเอียดไม่พบการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนออกมาที่สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน ซึ่งการลดลงของปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมา (0.74 wt. % H_2) เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี (1.12 wt. % H_2) ของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM อาจเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโบรอนของ LiBH_4 (ซึ่งที่อยู่ในรูปอะตอม (B) และโมเลกุลของโบโรไฮไดรด์ (BH_4) กับ PMMA-co-BM ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อที่ 3.4 แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM สามารถปล่อยไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิ 120 °C (รูปที่ 7) ในขณะที่ LiBH_4 ที่ถูกบรรจุระดับนาโนในวัสดุพอร์ซันคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจล (ขนาดรูพรุน 13 นาโนเมตร) ต้องใช้อุณหภูมิถึง 400 °C [12] ยิ่งไปกว่านั้นนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ยังสามารถปล่อยไฮโดรเจนแล้วเสร็จภายในเวลาเพียง 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ ~120 °C ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 ในขณะที่ LiBH_4 ที่ถูกบรรจุระดับนาโนในวัสดุพอร์ซันคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจล (ขนาดรูพรุน 13 นาโนเมตร) ต้องใช้เวลา ~7 ชั่วโมง (ที่อุณหภูมิ 400 °C) [12] หลังจากนั้นผงตัวอย่างที่ปล่อยไฮโดรเจนออกหมดแล้วได้ถูกนำมาทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 140 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศไฮโดรเจนที่ 50 บาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 (ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง) พบว่า ตัวอย่างปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณเพียง 0.31 wt. % H_2 (คิดเป็น 3.8 wt. % H_2 เมื่อคิดเทียบกับปริมาณของ LiBH_4 ในตัวอย่าง) (รูปที่

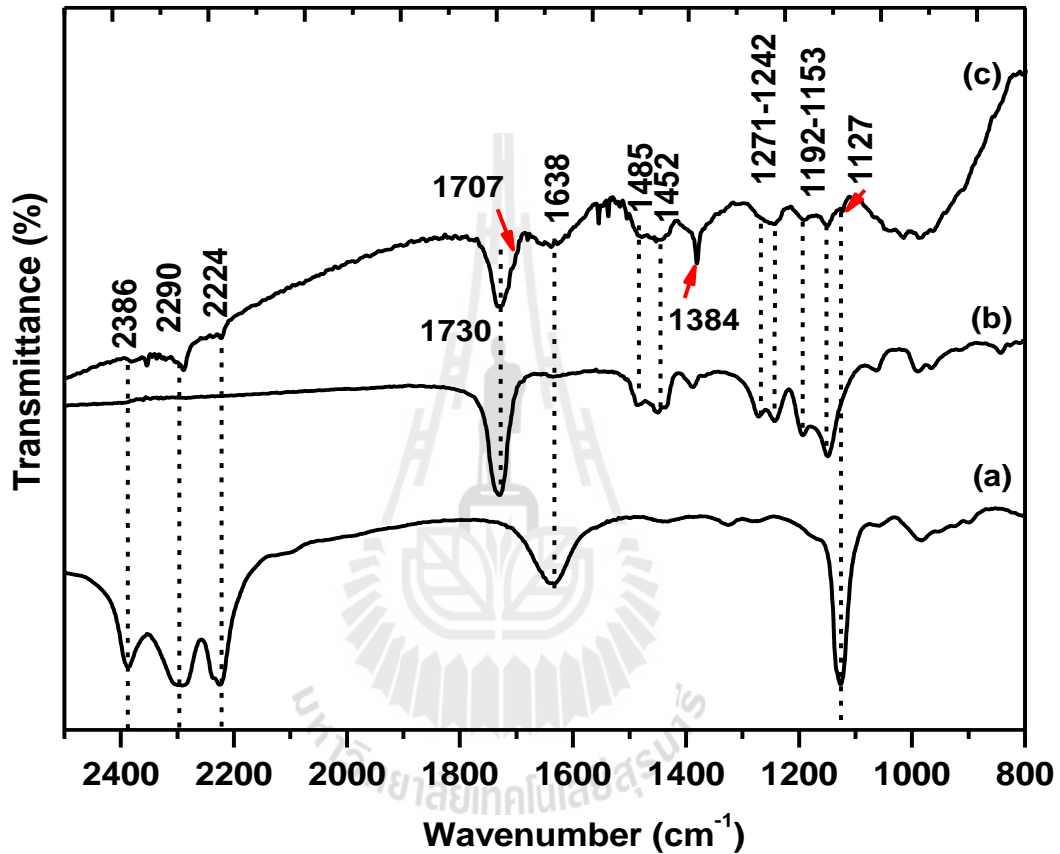
7) ซึ่งนับว่าระบบของตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM สามารถฟื้นกลับได้เพียงแค่ 50 % โดยประมาณ สำหรับคำอธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลการทดลองนี้จะอยู่ในหัวข้อที่ 3.5



รูปที่ 7 จลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ 120 °C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ ของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM และ LiBH_4 ที่บดละเอียด รวมถึงการปล่อยก๊าซเนื่องจากการสลายตัวของความร้อนบางส่วน ของ PMMA-co-BM

3.4 สมบัติของ LiBH_4 เมื่อถูกบรรจุใน PMMA-co-BM

เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน ตัวอย่างได้ถูกวิเคราะห์ในเบื้องต้นด้วยเทคนิค FTIR และ ^{13}C NMR



รูปที่ 8 สเปกตรัม FTIR ของ LiBH_4 (a) PMMA-co-BM (b) และนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM (c)

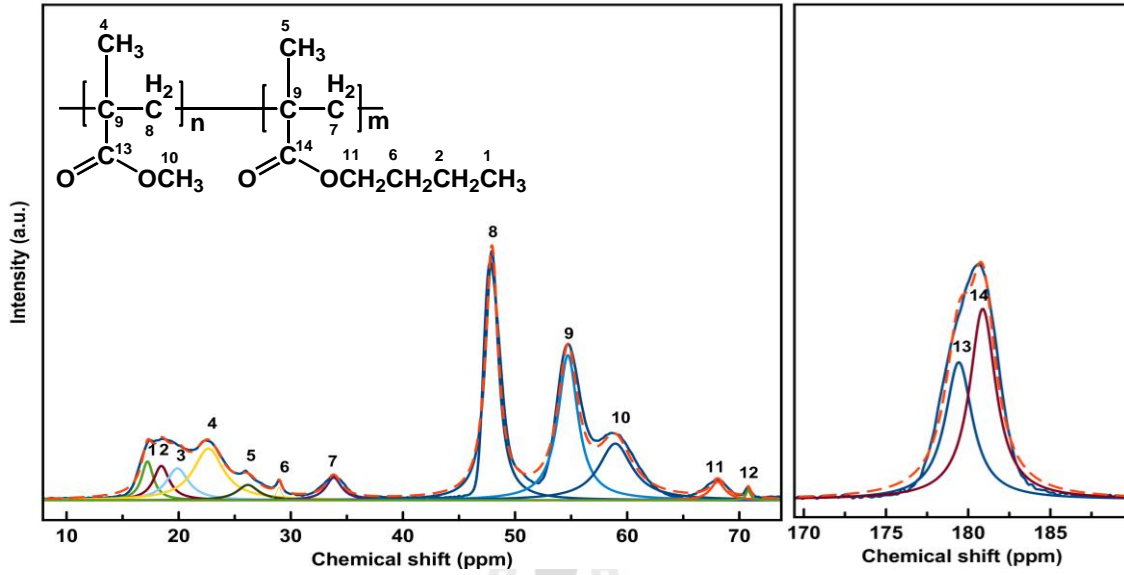
รูปที่ 8(a) LiBH_4 แสดงพีคการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ B-H ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2386, 2290, 2224 และ 1127 cm^{-1} และพีคที่ตำแหน่ง 1638 cm^{-1} เกิดจากความชื้นในอากาศที่ปนเปื้อนระหว่างทำการทดลอง ในส่วนของ PMMA-co-BM (รูปที่ 8 (b)) พบพีคการสั่นแบบยืด (Stretching) ของพันธะ C=O

ของหมู่เอสเทอร์ที่ตำแหน่ง 1730 cm^{-1} สำหรับพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1452 และ 1485 cm^{-1} เป็นลักษณะการสั่นแบบงอที่ไม่สมมาตร (Asymmetric bending) ของพันธะ C-CH_3 และ C-CH_2 ตามลำดับ [24] และพีกที่มีลักษณะเป็นคู่ (Doublet) ที่ตำแหน่ง $1271\text{--}1242$ และ $1192\text{--}1153\text{ cm}^{-1}$ คือพีกของการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O ที่อยู่ในโครงสร้างของหมู่เอสเทอร์ ภายหลังจากการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM (รูปที่ 8(c)) ตัวอย่างได้แสดงพีกที่เป็นลักษณะของทั้ง LiBH_4 และ PMMA-co-BM ดังนั้นจึงทำให้สามารถยืนยันได้ว่า LiBH_4 ถูกบรรจุใน PMMA-co-BM แต่มีที่น่าสนใจเพิ่มเติมคือ พีกของพันธะ B-O ที่ตำแหน่ง 1384 cm^{-1} [25] ซึ่งอาจเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของโบรอน (B) ของ LiBH_4 กับหมู่ฟังก์ชันของ PMMA-co-BM ที่ตำแหน่งอะตอมของออกซิเจน (O) (ทั้งจาก $-\text{OCH}_3$ และ $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) และพีกที่มีลักษณะเหมือนไหล่ (Shoulder peak) ที่ตำแหน่ง 1707 cm^{-1} แสดงถึงลักษณะของสิ่งแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงไปของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group, C=O) ในโครงสร้างของ PMMA-co-BM เมื่อมี LiBH_4 กระจายตัวอยู่ ซึ่งจากรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับหมู่คาร์บอนิล (Metal-carbonyl interaction) จะส่งผลให้พีกการสั่นของหมู่คาร์บอนิลนั้นเลื่อนไปยังด้านที่มีค่าเลขคลื่นที่ต่ำลง [26] ซึ่งในกรณีของตัวอย่างนี้ เกิดจากอันตรกิริยาของหมู่คาร์บอนิล (ของ PMMA-co-BM) กับไอออน Li^+ (ของ LiBH_4 ที่อยู่ในตัวทำละลาย THF)

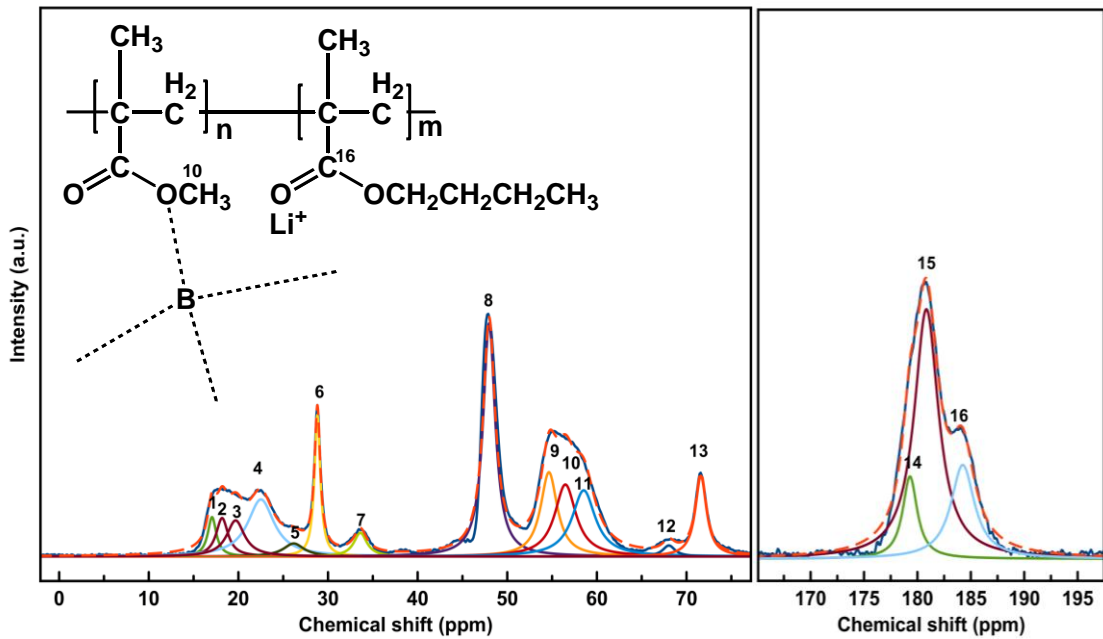
จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค Solid state ^{13}C NMR เพื่อยืนยันอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับหมู่ฟังก์ชันหลักของ PMMA-co-BM ซึ่งในรูปที่ 9 (A) แสดงการวิเคราะห์สเปกตรัม ^{13}C NMR ด้วยวิธี Deconvolution เพื่อแยกให้เห็นพีกต่างๆ ที่แสดงถึงลักษณะของคาร์บอนที่อยู่ในโครงสร้างของ PMMA-co-BM อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น โดยพีกที่ 1–8 ($17\text{--}48\text{ ppm}$) เป็นตำแหน่งของคาร์บอนในหมู่เมทิลและหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_3$ และ $-\text{CH}_2$) ของ PMMA-co-BM พีกที่ 9 ที่ตำแหน่ง 54.8 ppm เป็นตำแหน่งของหมู่คาร์บอนจตุรภูมิ (Quaternary carbon) ที่อยู่บนสายโซ่ของพอลิเมอร์ [27, 28] พีกที่ 10, 11 และ 12 ($58.9, 68$ และ 70.8 ppm) เป็นตำแหน่งของคาร์บอนในหมู่เมทอกซิล ($-\text{OCH}_3$), บิวทอกซิล ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) และหมู่อีเทอร์ ($-\text{H}_2\text{C-O-CH}_2-$) ของ THF ตามลำดับ พีกที่ 13 และ 14 (179.4 และ 180.8 ppm) เป็นตำแหน่งของคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่ตำแหน่งเมทอกซิลและบิวทอก

ซิด ตามลำดับ และหลังจากการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM (รูปที่ 9 (B)) จะเห็นได้ว่า ตัวอย่างแสดงพีคที่มีลักษณะเช่นเดียวกันกับ PMMA-co-BM (รูปที่ 9 (A)) และมีพีคที่เกิดขึ้นเพิ่มเติมคือ พีคที่ 10 และ 16 ที่ตำแหน่ง 56.3 และ 184.2 ppm ตามลำดับ ซึ่งจากหลักการของเทคนิค NMR นิวเคลียสของคาร์บอนจะถูกปกคลุมด้วยกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับสิ่งแวดล้อมของนิวเคลียสนั้นๆ โดยอิเล็กตรอนเมื่ออยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก จะสร้างสนามแม่เหล็กของตัวเองซึ่งจะมีทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ให้แกตัวอย่างขึ้นมา ทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “การบดบัง” (Shielding effect) หากคาร์บอนในตำแหน่งที่เราสนใจมีหมู่ดึงอิเล็กตรอน (Electronegative group) มาเกิดพันธะเคมีด้วย จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในบริเวณนั้นลดลง ส่งผลให้การบดบังลดลง (Deshielding) ไปด้วย ดังนั้นค่าเคมีคัลชิฟท์ของคาร์บอน ณ ตำแหน่งนั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับพีคที่ 10 ที่ตำแหน่ง 56.3 ppm ในรูปที่ 9 (B) อาจเกิดจากการถูกบดบังของหมู่ $-\text{OCH}_3$ เมื่อเกิดอันตรกิริยากับ B และ BH_4^- ที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนน้อยกว่า O ซึ่งจะสอดคล้องกันกับพีคของพันธะ B-O ที่พบในสเปกตรัม FT-IR (รูปที่ 8 (c)) ในกรณีของพีคที่ 16 ที่ตำแหน่ง 184.2 ppm สื่อถึงการถูกบดบังที่น้อยลงของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ ด้วยการเกิดอันตรกิริยากับหมู่ดึงอิเล็กตรอน ซึ่งในที่นี้คือไอออน Li^+ ซึ่งจะสอดคล้องกันกับพีคที่มีลักษณะเหมือนไพล์ที่ตำแหน่ง 1707 cm^{-1} ในสเปกตรัม FT-IR (รูปที่ 8 (c))

(A)

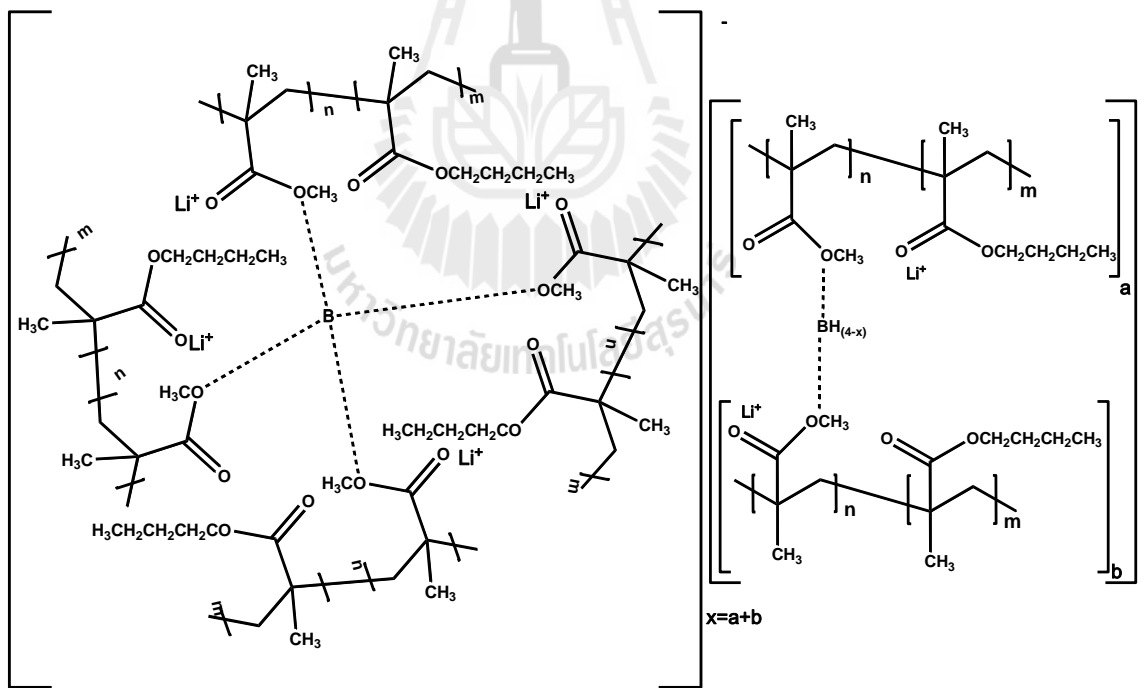


(B)



รูปที่ 9 สเปกตร้า Solid state ¹³C NMR ของ PMMA-co-BM (A) และนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM (B)

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ ^{13}C NMR สามารถสรุปได้ว่า มีอันตรกิริยาระหว่าง PMMA-co-BM กับ LiBH_4 เกิดขึ้นที่ตำแหน่งของหมู่ $-\text{OCH}_3$ โดยเกิดเป็น $(\text{H}_{(4-x)}\text{B}---(\text{OCH}_3)_x)$ และ $(\text{B}---(\text{OCH}_3)_4)$ และที่ตำแหน่งของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ กับ Li^+ เกิดเป็น $(\text{Li}^+---\text{O}=\text{C})$ ดังแสดงในรูปที่ 10 (A) และ (B) โดยการเกิด Cross-link ในโครงสร้างของ PMMA-co-BM นี้ สามารถสังเกตได้จากการเกิดเป็นเจลของพอลิเมอร์หลังการเติม LiBH_4 และจากการที่พบฟิสิกการสั้นของพันธะ B-H ของ LiBH_4 (รูปที่ 8 (c)) ร่วมกับอันตรกิริยาที่เป็น $(\text{H}_{(4-x)}\text{B}---(\text{OCH}_3)_x)$ และ $(\text{B}---(\text{OCH}_3)_4)$ ในตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM แสดงให้เห็นว่า LiBH_4 มีการปล่อยไฮโดรเจนออกมาบางส่วนในระหว่างการบรรจุระดับนาโนเมตร ซึ่งนำไปสู่การลดลงของปริมาณไฮโดรเจนในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 ดังที่ได้แสดงในผลการวิเคราะห์ปริมาณด้วยวิธี Titration และผลการวิเคราะห์ปริมาณร่วมกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของตัวอย่าง

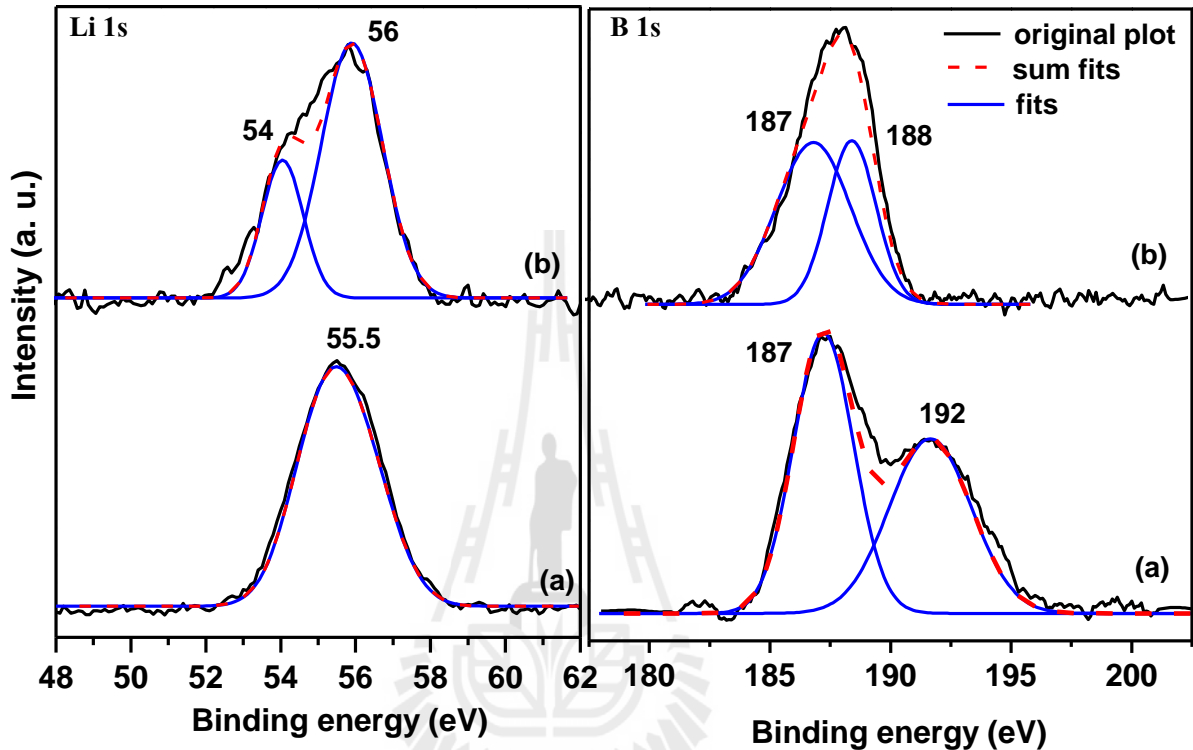


รูปที่ 10 อันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ PMMA-co-BM ที่ตำแหน่งอะตอมของโบรอน ($\text{B}---(\text{OCH}_3)_4$) (A) และโบโรไฮไดรด์ ($\text{H}_{(4-x)}\text{B}---(\text{OCH}_3)_x$) (B) โดยกำหนดให้ $(a + b) = x$

3.5 การป้องกันการเกิดออกซิเดชันและความชื้น กลไกการเกิดปฏิกิริยา และการผันกลับได้ของระบบ

การบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM ถูกตั้งสมมุติฐานให้ไม่เพียงแต่เป็นการลดเสถียรภาพของ LiBH_4 เพื่อให้เกิดการลดลงของอุณหภูมิและความดันสำหรับการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจนเท่านั้น แต่ยังเพื่อป้องกันการเสถียรภาพของ LiBH_4 จากออกซิเจนและความชื้น เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) สามารถใช้ในการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบและสิ่งแวดล้อมทางเคมีโดยรอบของธาตุที่สนใจบนพื้นผิวของตัวอย่าง (ลึกลงไปได้ถึง 10 นาโนเมตร) จากรูปที่ 11 (a) จะเห็นได้ว่า สเปกตรัม XPS สำหรับ Li 1s ของ LiBH_4 แสดงพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ Li_2O ที่ 55.5 eV [29] ในกรณีของ B 1s การก่อตัวของ B_xO_y ($x/y = 3$) และ B_2O_3 ถูกพบที่ตำแหน่ง 187 และ 192 eV ตามลำดับ [30] การก่อตัวของ Li_2O , B_xO_y ($x/y = 3$) และ B_2O_3 แสดงให้เห็นถึงการทำปฏิกิริยาของ LiBH_4 กับออกซิเจนและความชื้นในอากาศ โดยจะเห็นได้ว่าทั้งในสเปกตรัม Li 1s และ B 1s จะไม่พบสัญญาณของ LiBH_4 ทำให้ยืนยันได้ถึงความไม่เสถียรของ LiBH_4 ในสภาวะบรรยากาศปกติ (25 °C ที่ความดันบรรยากาศปกติ) ในกรณีของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ก่อนที่จะทำการทดลองด้วยเทคนิค XPS ตัวอย่างถูกวางทิ้งไว้ในอากาศปกติเป็นเวลา 3 วัน ซึ่งในสเปกตรัม Li 1s ของ นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ได้แสดงพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของ LiBH_4 และ LiH ที่ 56 [30] และ 54 eV [31] ตามลำดับ (รูปที่ 11 (b)) โดยการพบสัญญาณของ LiBH_4 ในตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM นับเป็นการยืนยันความสามารถของ PMMA-co-BM ในการป้องกันการเสถียรภาพของ LiBH_4 จากการเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนและความชื้นในอากาศ สำหรับการพบเฟส LiH สามารถอธิบายได้จากการที่ LiBH_4 เกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกไปบางส่วน ในระหว่างการบรรจุระดับนาโน ซึ่งสอดคล้องกันกับการเกิดเป็นโครงสร้าง $(\text{B}---(\text{OCH}_3)_4)$ และ $(\text{H}_{(4-x)}\text{B}---(\text{OCH}_3)_x)$ ในระหว่างการบรรจุระดับนาโนเมตรที่จะต้องมีการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกไปบางส่วนดังที่ได้อภิปรายแล้วในหัวข้อที่ 3.4 และจากสเปกตรัม XPS สำหรับ B 1s ของนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM (รูปที่ 11 (b)) พีคที่ตำแหน่ง 188 eV เป็นลักษณะของ LiBH_4 [30] ในขณะที่พีคในตำแหน่งที่ 187 eV เป็นของ B_xO_y ($x/y = 3$) [30] ซึ่งแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของโบรอน (และ BH_4) ของ LiBH_4 กับหมู่เมทอก

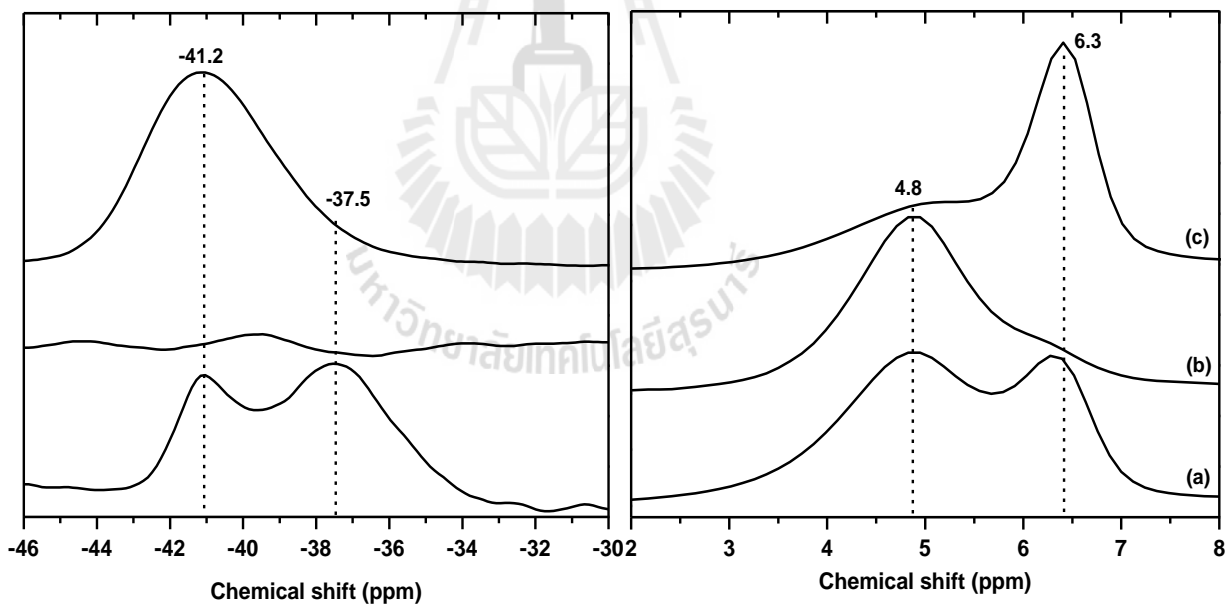
ซัลของ PMMA-co-BM (เช่น $(B(OCH_3)_4)$ และ $(H_{(4-x)}B(OCH_3)_x)$) ตามลำดับ ดังที่ได้อภิปรายไว้แล้ว
 ในหัวข้อที่ 3.4



รูปที่ 11 สเปกตร้า XPS ของ Li 1s และ B 1s ของ $LiBH_4$ (a) และนาโน $LiBH_4-PMMA-co-BM$ (b)

จากผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจนของนาโน $LiBH_4-PMMA-co-BM$ ด้วยเทคนิค ^{11}B NMR ในรูปที่ 12 (a) จะเห็นได้ว่า มีพีค ^{11}B NMR ที่เป็นของ $LiBH_4$ ที่ตำแหน่ง -41.2 และ -37.5 ppm [32, 33] แสดงให้เห็นถึงการอยู่ในสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกันของ $LiBH_4$ เมื่อถูกบรรจุระดับนาโนอยู่ใน PMMA-co-BM ซึ่งประกอบไปด้วย $LiBH_4$ ที่ถูกบรรจุและล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ THF (-41 ppm) [2] และ $LiBH_4$ ที่กระจายอยู่ใน PMMA-co-BM โดยปราศจากการล้อมรอบของโมเลกุล THF (-37.5 ppm) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณ ^{11}B NMR ของ $(B(OCH_3)_4)$ และ $(H_{(4-x)}B(OCH_3)_x)$ ที่ตำแหน่ง 4.8 และ 4.3 ppm [32, 33] ตามลำดับ โดยจะเห็นได้ว่า

ความสูงของพีค (B---(OCH₃)₄) และ (H_(4-x)B---(OCH₃)_x) นั้นมีความใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าสัดส่วนของการเกิดอันตรกิริยาทั้งสองแบบในตัวอย่างมีความใกล้เคียงกัน และหลังจากการปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะสุญญากาศเสร็จสมบูรณ์ จะเห็นได้ว่า สัญญาณของ LiBH₄ (-41.2 และ -37.5 ppm) หายไปและอัตราส่วนระหว่างพีคของ (B---(OCH₃)₄): (H_(4-x)B---(OCH₃)_x) เพิ่มขึ้น (รูปที่ 12 (b)) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์จาก LiBH₄ และการปล่อยไฮโดรเจนบางส่วนออกมาจาก (H_(4-x)B---(OCH₃)_x) โดยการเพิ่มขึ้นสัญญาณ (B---(OCH₃)₄) หลังจากการปลดปล่อยไฮโดรเจน (รูปที่ 12 (b)) จะสอดคล้องกันกับการพบพีคของการปลดปล่อยไฮโดรเจนในลักษณะของการคายพลังงาน ในผลการวิเคราะห์ปริมาณร่วมกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (รูปที่ 5 (B)) และหลังจากการเติมไฮโดรเจน (ที่ 140 °C ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 50 บาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง) จะเห็นได้ว่า สัญญาณของ LiBH₄ และ (H_(4-x)B---(OCH₃)_x) ถูกพบอีกครั้ง (รูปที่ 12 (c))



รูปที่ 12 สเปกตร้า Solid state ¹¹B NMR ของนาโน LiBH₄-PMMA-co-BM ก่อนการปลดปล่อยไฮโดรเจน (a) ภายหลังจากการปลดปล่อยไฮโดรเจน (b) และภายหลังจากการเก็บกักไฮโดรเจน (c)

ดังนั้นจากผลการศึกษาด้วยเทคนิค ^{11}B NMR จึงสรุปได้ว่าตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PMMA-co-BM}$ สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน ทั้งจากเฟสที่เป็น LiBH_4 และ $(\text{H}_{(4-x)}\text{B---}(\text{OCH}_3)_x)$ ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ใน PMMA-co-BM สามารถเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนที่สภาวะที่ไม่รุนแรงเมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 350 บาร์) [4] และ LiBH_4 ที่บรรจุในวัสดุพอร์นคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจล ($T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจน 100 บาร์) [12] ดังนั้นการใช้ PMMA-co-BM เป็นวัสดุรองรับสำหรับการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 สามารถลดเสถียรภาพของ LiBH_4 อย่างเห็นได้ชัด โดยเห็นได้จากการลดลงของอุณหภูมิและความดันสำหรับการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจน สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (รูปที่ 12 (c)) จะเห็นได้ว่า LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ใน PMMA-co-BM (พีค ^{11}B NMR ที่ตำแหน่ง -37.5 ppm) ไม่สามารถผันกลับได้ และการพบเฟสที่เป็น $(\text{H}_{(4-x)}\text{B---}(\text{OCH}_3)_x)$ (พีค ^{11}B NMR ที่ตำแหน่ง 6.3 ppm) เกิดขึ้นอีกครั้ง แสดงให้เห็นว่า LiBH_4 ที่อยู่ใน PMMA-co-BM อาจไปทำอันตรกิริยากับหมู่เมทอกซิลของ PMMA-co-BM เพิ่มเติมในระหว่างที่ทำให้ปฏิกิริยาการเก็บกักไฮโดรเจน ทำให้เกิดการสูญเสียตำแหน่งของโบรอนที่จะสร้างพันธะกับไฮโดรเจน และส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 ลดลง (รูปที่ 7) ดังนั้น ถึงแม้ว่าจะเกิดการลดเสถียรภาพในส่วนของการใช้อุณหภูมิและความดันลงอย่างเห็นได้ชัด และการที่ตัวอย่างมีความสามารถในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่รวดเร็วยิ่งขึ้นภายหลังจากการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM แต่อย่างไรก็ตามสำหรับการกักเก็บไฮโดรเจนด้วยระบบนี้ ยังควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ PMMA-co-BM (ที่บริเวณหมู่เมทอกซิล ($-\text{OCH}_3$)) และการป้องกันการเสถียรภาพด้วยความร้อนของ PMMA-co-BM

บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการทดลอง

ด้วยคุณสมบัติของการเป็นพอลิเมอร์ที่ยอมให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้และพื้นผิวที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกของ PMMA-co-BM ส่งผลให้เกิดการลดลงของสภาวะสำหรับการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนของ LiBH_4 ช่วยเพิ่มความรวดเร็วในการปล่อยไฮโดรเจนและช่วยเพิ่มเสถียรภาพแก่ LiBH_4 สำหรับการนำมาใช้งานภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติภายหลังจากถูกบรรจุระดับนาโนเมตรใน PMMA-co-BM (นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM) โดยจากผลการศึกษา พบว่า LiBH_4 ใน นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM เริ่มปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิเพียง 80°C ($\Delta T = 340$ และ 170°C เมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 ที่บดละเอียดและ LiBH_4 ที่บรรจุในวัสดุรูพรุนคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจลตามลำดับ) แม้ว่าจะในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง จะพบการเสถียรภาพด้วยความร้อนบางส่วน ของ PMMA-co-BM แต่ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจาก LiBH_4 ภายใต้สภาวะอุณหภูมิกว่า 120°C นับว่ามีปริมาณที่ค่อนข้างมากเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนได้โดยใช้สภาวะที่ไม่รุนแรง (ที่ 140°C ภายใต้ความดันก๊าซไฮโดรเจนที่ 50 บาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง) ในส่วนของกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่าอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับหมู่ฟังก์ชันหลักของ PMMA-co-BM ได้แก่ อันตรกิริยาระหว่าง (1) โบรอน (B) (ทั้งที่อยู่ในรูปของ B อะตอมและ BH_4^-) กับหมู่เมทอกซิล ($-\text{OCH}_3$) และ (2) ไอออน Li^+ กับหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) โดยอันตรกิริยาเหล่านี้ไม่เพียงแต่ทำให้เกิดการปลดปล่อยไฮโดรเจนในระหว่างการบรรจุระดับนาโนเมตรแต่ยังส่งผลทำให้เกิดการสูญเสียอะตอมของโบรอนและไฮโดรเจนสำหรับการเกิดเป็นสารประกอบ BH_4^- ในรอบปฏิกิริยาเก็บกักไฮโดรเจนถัดไป ทำให้ค่าปริมาณความจุไฮโดรเจนที่สามารถผันกลับได้มีปริมาณลดลง ดังนั้นเพื่อที่จะพัฒนาประสิทธิภาพของการกักเก็บไฮโดรเจนด้วยระบบนี้จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ PMMA-co-BM รวมถึงการปรับปรุงคุณสมบัติทางความร้อนของ PMMA-co-BM

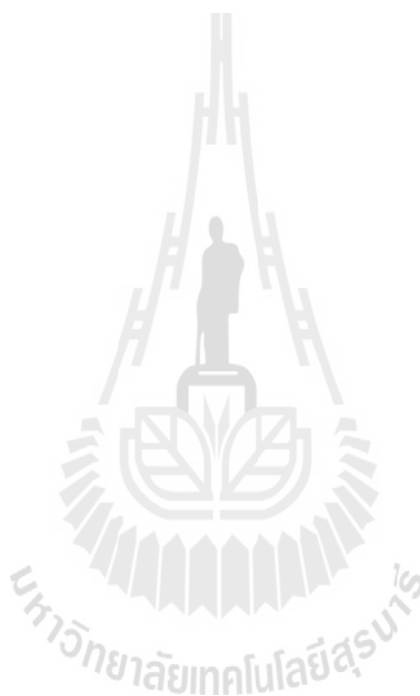
บรรณานุกรม

- [1] Eberle U, Felderhoff M, Schüth F. Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angew Chem Int Ed* 2009; 48: 6608–30.
- [2] Cahen S, Eymery JB, Janot R, Tarascon JM. Improvement of the LiBH_4 hydrogen desorption by inclusion into mesoporous carbons. *J Power Sources* 2009; 189: 902–8.
- [3] Kostka J, Lohstroh W, Fichtner M, Hahn H. Diborane Release from LiBH_4 /Silica-Gel Mixtures and the Effect of Additives. *J Phys Chem C* 2007; 111: 14026–9.
- [4] Orimo S, Nakamori Y, Kitahara G, Miwa K, Ohba N, Towata S, et al. Dehydrogenating and rehydrogenating reactions of LiBH_4 . *J Alloys Compd* 2005; 404–406: 427–30.
- [5] Li HW, Orimo S, Nakamori Y, Miwa K, Ohba N, Towata S, et al. Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. *J Alloys Compd* 2007; 446–447: 315–8.
- [6] Kang XD, Wang P, Ma LP, Cheng HM. Reversible hydrogen storage in LiBH_4 destabilized by milling with Al. *Appl Phys A* 2007; 89: 963–6.
- [7] Au M, Spencer W, Jurgensen A, Zeigler C. Hydrogen storage properties of modified lithium. *J Alloys Compd* 2008; 462: 303–9.
- [8] Vajo JJ, Salguero TT, Gross AF, Skeith SL, Olson, GL. Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems. *J Alloys Compd* 2007; 446–447: 409–14.
- [9] Vajo JJ, Olson GL. Hydrogen storage in destabilized chemical systems. *Scr Mater* 2007; 56: 829–34.
- [10] Vajo JJ, Skeith SL. Reversible storage of hydrogen in destabilized LiBH_4 . *J Phys Chem B* 2005; 109: 3719–22.
- [11] Bösenberg U, Doppiu S, Mosegaard L, Barkhordarian G, Eigen N, Borgschulte A, et al. Hydrogen sorption properties of MgH_2 - LiBH_4 composites. *Acta Mater* 2007; 55: 3951–8.

- [12] Gross AF, Vajo JJ, Atta SLV, Olson GL. Enhanced hydrogen storage kinetics of LiBH_4 in nanoporous carbon scaffolds. *J Phys Chem C* 2008; 112: 5651–7.
- [13] Bérube V, Chen G, Dresselhaus MS. Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33: 4122–31.
- [14] Liu X, Peaslee D, Jost CZ, Baumann TF, Majzoub EH. Systematic Pore–Size Effects of Nanoconfinement of LiBH_4 : Elimination of Diborane Release and Tunable Behavior for Hydrogen Storage Applications. *Chem Mater* 2011; 23: 1331–6.
- [15] Nielsen TK, Bösenberg U, Gosalawit R, Dornheim M, Cerenius Y, Besenbacher F, et al. A reversible nanoconfined chemical reaction. *ACS Nano* 2010; 4: 3903–8.
- [16] Gosalawit–Utke R, Nielsen TK, Saldan I, Laipple D, Cerenius Y, Jensen TR, et al. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ prepared by direct melt infiltration into nanoporous materials. *J Phys Chem C* 2011; 115: 10903–10.
- [17] Checchetto R, Bazzanella N, Miotello A, Carotenuto G, Nicolais L. Hydrogen sorption in metal–polymer composites: The role of interfaces. *J Apply Phys* 2009; 105: 083513.
- [18] Jeon KJ, Moon HR, Ruminski AM, Jiang B, Kisielowski C, Bardhan R, et al. Air–stable magnesium nanocomposites provide rapid and high–capacity hydrogen storage without using heavy–metal catalysts. *Nat Mater* 2011; 10: 286–90.
- [19] Kazunori Se. Anionic living polymerization of useful monomers that can provide intermolecular chemical links. *Prog Polym Sci* 2003; 28: 583–618.
- [20] Motaung TE, Luyt AS, Bondioli F, Messori M, Saladino ML, Spinella A, et al. PMMA–titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behavior. *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 1325–33.
- [21] Pendolino F, Mauron P, Borgschulte A, Züttel A. Effect of Boron on the Activation Energy of the Decomposition of LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2009; 113: 17231–34.

- [22] Kashiwaki T, Inaba A, Brown EJ, Hatada K, Kitayama T, Masuda E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules* 1986; 19: 2160–8.
- [23] Kashiwaki T, Inaba A, Hamins A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* 1989; 26: 161–84.
- [24] Namouchi F, Smaoui H, Fourati N, Zerrouki C, Guermazi H, Bonnet JJ. Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *J Alloys Compd* 2009; 469: 197–202.
- [25] Mohlala PJ, Strydom CA. FTIR and XPS study of the adsorption of probe molecule used to model alkyd resin adhesion to low carbon aluminium killed steel. *Int J Adhes Adhes* 2009; 29: 240–7.
- [26] Lim JS, Noda I, Im SS. Effects of metal ion-carbonyl interaction on miscibility and crystallization kinetic of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/lightly ionized PBS. *Eur Polym J* 2008; 44: 1428–40.
- [27] Fu W, Zhang R, Li B, Chen L. Hydrogen bond interaction and dynamics in PMMA/PVPh polymer blends as revealed by advanced solid-state NMR. *Polymer* 2013; 54: 472–9.
- [28] Saladino ML, Motaung TE, Luyt AS, Spinella A, Nasillo G, Caponetti E. The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 452–9.
- [29] <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [30] Deprez E, Munoz–Marquez MA, Jimenez de Haro MC, Palomares FJ, Soria F, Dornheim M, et al. Combined x–ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope studied of the $\text{LiBH}_4\text{–MgH}_2$ reactive hydride composite with and without a Ti–based additive. *J Appl Phys* 2011; 109: 014913.

- [31] Fang ZZ, Kang XD, Yang ZX, Walker GS, Wang P. Combined Effects of Functional Cation and Anion on the Reversible Dehydrogenation of LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2011; 115: 11839–45.
- [32] Lee HS, Hwang SJ, Kim HK, Lee YS, Park J, Yu JS, et al. In Situ NMR Study on the Interaction between LiBH_4 - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ and Mesoporous Scaffold. *J Phys Chem Lett* 2012; 3: 2922–7.
- [33] <http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/#summary>.



ประวัติผู้วิจัย

- ชื่อ (ภาษาไทย) ระบุ ฤทธิเดช
(ภาษาอังกฤษ) Rapee Utke
- เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 3416 01161 044
- ตำแหน่งปัจจุบัน ผศ.ดร.
- หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail
สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-224-654 โทรสาร 044-224-185
Email: rapee.g@sut.ac.th
- ประวัติการศึกษา
พ.ศ. 2545 ว.ท.บ. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 (3.91) มหาวิทยาลัยขอนแก่น
พ.ศ. 2550 Ph.D. (Polymer Science) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Proton exchange membranes, fuel cells, solid-state metal hydrides, hydrogen storage systems
- ผลงานวิจัย
 - P. Plerdsranoy, R. Utke* (2015) Confined LiBH_4 - LiAlH_4 in nanoporous of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 7083. (IF=3.31)
 - S. Thiangviriyaya, R. Utke* (2015) LiBH_4 nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 4167. (IF=3.31)
 - S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T.R. Jensen, R. Utke* (2015) Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined 2LiBH_4 - NaAlH_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 633, 484. (IF=2.99)
 - P. Plerdsranoy, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, R. Gosalawit-Utke* (2015) Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer

- host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 392. (IF=3.31)
5. R. Gosalawit-Utke*, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, D. Laipple, C. Pistidda, N. Bergemann, C. Horstmann, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Effective nanoconfinement of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ via simply MgH_2 premilling for reversible hydrogen storages. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 15614. (IF=3.31)
 6. J. Puszkiel*, F.C. Gennari, P.A. Larochette, H.E. Trooani, F. Karimi, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, J. Jepsen, T.R.. Jensen, C. Gundlach, M. Tolkiehn, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Hydrogen storage in Mg-LiBH_4 composites catalyzed by FeF_3 . *Journal of Power Sources* 267, 799. (IF=6.22)
 7. R. Gosalawit-Utke*, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisopa, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2014) Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. . *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 5019. (IF=3.31)
 8. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. Laipple, J. Puszkiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2014) $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-}0.13\text{TiCl}_4$ confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 599, 78. (IF=2.99)
 9. J. Puszkiel*, F. Gennari, P. A. Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Clobe, T. Klassen, M. Dornheim. (2013) Sorption behavior of the $\text{MgH}_2\text{-Mg}_2\text{FeH}_6$ hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 14618. (IF=3.31)

10. 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 (2013) Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB₂ System. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 17360. (IF=4.805)
11. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puszkeil, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2013) Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂-TiCl₃ in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 3275. (IF=3.31)
12. R. Gosalawit-Utke*, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim (2013) Nanoconfined 2LiBH₄-MgH₂ for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 1932. (IF=3.31)
13. I. Saldan*, R. Gosalawit-Utke, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klassen (2012) Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB₂ System. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 7010. (IF=4.805)
14. 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 (2012) 2LiBH₄-MgH₂ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 1526. (IF=4.805)
15. R. Gosalawit-Utke*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann (2011) Ca(BH₄)₂-MgF₂ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 3762. (IF=4.805)

16. R. Gosalawit-Utke*, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen (2011) Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 10903. (IF=4.805)
17. 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 (2011) Effect of Transition Metal Fluorides on Reversible Formation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 2497. (IF=4.805)
18. J. Yana, P. Nimmanpipug*, S. Chirachanchai, R. Gosalawit, S. Dokmaisrijan, S. Vannarat, T. Vilaithong, V. S. Lee (2010) Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes. *Polymer* 51, 4631. (IF=3.438)
19. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardaji, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolors Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner (2010) Synthesis of amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 508, 212-215. (IF=2.99)
20. R. Gosalawit*, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann (2010) LiF-MgB_2 System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 10291. (IF=4.805)
21. T. K. Nielsen*, U. Bösenburg, R. Gosalawit, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T. R. Jensen (2010) A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 4, 2903. (IF=11.421)
22. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Figoli (2010) 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* 5, 60. (IF=0.758)
23. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, A. Basile, A. Iulianelli (2009) Thermo and electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes and Krytox-Si-Nafion composite membrane. *Desalination* 235, 293. (IF=2.590)
24. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes (2008) Sulfonated montmorillonite (SMMT)/sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Membrane Science* 323, 337. (IF=3.850)
25. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, S. Shishatskiy, S. P. Nunes (2007) Krytox-Montmorillonite-Nafion nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid State Ionics* 178, 1627. (IF=2.646)
26. R. Gosalawit, S. Chirachanchai*, H. Manuspiya, E. Traversa (2006) Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. *Catalysis Today* 118, 259. (IF=3.407)

* Corresponding author