



รายงานการวิจัย

การเพิ่มความจุไฮโดรเจนสำหรับแหล่งเก็บกักชนิด LiBH_4 ที่บรรจุระดับนาโนเมตรในพอลิเมอร์
ที่มีคุณสมบัติยอมให้ก๊าซไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้ โดยการลดอันตรกิริยา LiBH_4 /พอลิเมอร์ และ
เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์

Enhancement of hydrogen storage content for nanoencapsulated LiBH_4 in hydrogen
permeable polymer by reduction of LiBH_4 /polymer interaction and improvement of
thermal stability of polymer

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเพิ่มความจุไฮโดรเจนสำหรับแหล่งเก็บกักชนิด LiBH_4 ที่บรรจุระดับนาโนเมตรในพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติยอมให้ก๊าซไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้ โดยการลดอันตรกิริยา LiBH_4 /พอลิเมอร์ และเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์

Enhancement of hydrogen storage content for nanoencapsulated LiBH_4 in hydrogen permeable polymer by reduction of LiBH_4 /polymer interaction and improvement of thermal stability of polymer

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวประภัสสร เพลิดสระน้อย

นางสาวนันท์ธิดา วิเศษ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

สิงหาคม/พ.ศ. 2558

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (โครงการ SUT1-102-56-12-42) และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับการสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณ ดร.Heideki Nakajima และนาย ธนิตย์ ไสยโสภา (beam line BL 3.2a: PES, Synchrotron Light Research Institute, Thailand) สำหรับการอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray photoemission spectroscopy (XPS) และ ดร.Yangling Hua (ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี) สำหรับคำแนะนำและช่วยเหลือในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Solid state magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR)



บทคัดย่อภาษาไทย

ในงานวิจัยเรื่องนี้ เป็นการเสนอวิธีการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB โดยการเติมมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิวป์ (Multi-walled carbon nanotube, MWCNT) และ โซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (Sodium aluminum hydride, NaAlH_4) ลงในการบรรจุ LiBH_4 ระดับนาโนในโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิล เมตาคริเลต (หรือ nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$) โดยพบว่าหากปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาจากการสลายตัวของโพลีเมอร์มีมากจะแสดงถึงเสถียรภาพทางความร้อนที่ลดลงของพอลิเมอร์ ซึ่งในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างการบรรจุระดับนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ ปริมาณแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของ PcB เมื่อเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจน คิดเป็น 64.3% ในขณะที่ตัวอย่างการบรรจุระดับนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ ที่มีการเติม MWCNT และ NaAlH_4 ปล่อยออกมาเพียงแค่ 9 และ 7.9% ตามลำดับ อันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB (เช่น B---OCH_3) ถูกวิเคราะห์ในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค FT-IR โดยหากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคระหว่าง ($\text{U(B-H)} / \text{U(C=O)}$) มีค่ามาก อันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB (เช่น B---OCH_3) จะมีค่าน้อย ซึ่งพบว่าการเติม MWCNT และ NaAlH_4 เพียงเล็กน้อยทำให้อัตราส่วนนี้มีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญถึง 78% ซึ่งสอดคล้องกับ B1s XPS ซึ่งสัดส่วน B_xO_y ($x/y=3$) ต่อ LiBH_4 ลดลง หลังจากเติม MWCNT และ NaAlH_4 ในการบรรจุระดับนาโนของ $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนที่มีการปลดปล่อยและดูดกลืนและการผันกลับได้ของระบบดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของ MWCNT ยังคงเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง เนื่องจากมันสามารถขัดขวางการแพร่ผ่านของไฮโดรเจน

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Addition of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) and NaAlH_4 into nanoconfined LiBH_4 -PcB (poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate) for improving thermal stability and reducing LiBH_4/PcB interaction is proposed. The greater the amount of gases desorbed due to polymer (PcB) degradation, the less the thermal stability of polymer host. During dehydrogenation of nanoconfined LiBH_4 -PcB, combination of gases due to PcB degradation is 64.3 % with respect to H_2 content, while those of nanoconfined samples doped with MWCNT and NaAlH_4 are only 9 and 7.9 %, respectively. The LiBH_4/PcB (i.e., B---OCH₃) interaction is quantitatively evaluated by FTIR technique. The more the ratio of peak area between $\nu(\text{B-H})$ (from LiBH_4) and $\nu(\text{C=O})$ (from PcB), the lower the LiBH_4/PcB interaction. It is found that by adding small amount of MWCNT and NaAlH_4 , this ratio significantly increases up to 78 %. This is in agreement with B 1s XPS results, where the relative amount of B_xO_y ($x/y=3$) to LiBH_4 decreases after adding MWCNT and NaAlH_4 into nanoconfined LiBH_4 -PcB. It should be remarked that significant improvement of thermal stability and decrease of LiBH_4/PcB interaction after adding MWCNT and NaAlH_4 into nanoconfined LiBH_4 -PcB result in considerable amount of hydrogen release and uptake as well as hydrogen reproducibility during cycling. However, the dispersion of MWCNT is still one of the most critical factors to be concerned due to probably its hindrance for hydrogen diffusion.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินงานวิจัย	
1. การเตรียมตัวอย่าง	6
1.1. การทำตัวทำละลายให้บริสุทธิ์	6
1.2. การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์	6
1.3. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PcB	7
1.4. การบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PcB-MWCNT	7
1.5. การบรรจุระดับนาโนของ $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$ ใน PcB	7
2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง	8
2.1. การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของ การปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจน	8
2.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis	9
2.3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)	10

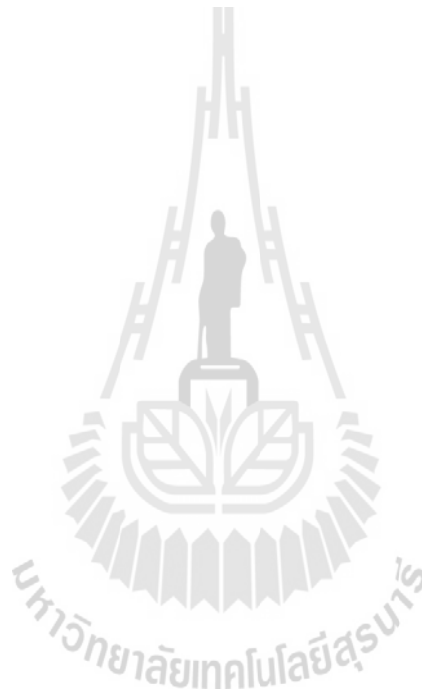
สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	10
2.5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	10
2.6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Solid state nuclear magnetic resonance (NMR)	11
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	12
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการทดลอง	28
บรรณานุกรม	29
บทที่ 5 ภาคผนวก	33
ประวัติผู้วิจัย	38



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างเทียบกับปริมาณของ H_2 ที่ $120\text{ }^\circ\text{C}$	17
2	พื้นที่ใต้พีค (Peak area) ของหมู่การสั่นแบบยืดของพันธะ B-H ($U(B-H)$) และการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ($U(C=O)$) ที่ได้จากการทำ curve fitting (รูปที่ 5) และอัตราส่วน $U(B-H)/U(C=O)$ ของตัวอย่างการบรรจุระดับนาโน	24



สารบัญญภาพ

รูปที่	หน้า
1. จลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจน ในรอบที่ 1 และ 2 ที่ สถานะอุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดันสูญญากาศ ของนาโน LiBH ₄ -PcB (A), นาโน LiBH ₄ -PcB-MWCNT (B) และ นาโน LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB (C).	14
2. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการ ปลดปล่อยไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 – 300 °C (5 °C/ นาที) ภายใต้สถานะ สูญญากาศ และกราฟแสดงปริมาณของแก๊สแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ ของนาโน LiBH ₄ -PcB ((A) และ (B)), นาโน LiBH ₄ -PcB-MWCNT ((C) และ (D)) และ นาโน LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB ((E) และ (F)) ตามลำดับ	16
3. สเปกตรัม FT-IR ของ LiBH ₄ (a), NaAlH ₄ (b), PcB (c) และ คอมโพสิตของ PcB-MWCNT (d)	19
4. สเปกตรัม FT-IR ของ นาโน LiBH ₄ -PcB (A), นาโน LiBH ₄ -PcB-MWCNT (B) และ นาโน LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB (C) ก่อนและหลังการปลดปล่อย ไฮโดรเจน และหลังการเติมไฮโดรเจน	21
5. การทำ Curve fitting บริเวณพันธะการสั่นแบบยืดของหมู่ B-H และ C=O (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR) ของตัวอย่างการบรรจุระดับนาโน	23
6. สเปกตรัม XPS ของ LiBH ₄ (a), นาโน LiBH ₄ -PcB (b), นาโน LiBH ₄ -PcB-MWCNT (c) และ นาโน LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB (d)	26
7. สเปกตรัม solid-state ¹¹ B, ²⁷ Al, และ ²³ Na MAS NMR ของ LiBH ₄ , NaAlH ₄ , และ นาโน LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB	27
S1 โครงสร้างทางเคมีของ โพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (PMMA-co-BM)	33

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
S2	แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี 33
S3	ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ (A), boron mapping mode (B), carbon mapping mode (C), และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (D) 34
S4	ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ (A), carbon mapping mode (B), boron mapping mode (C), aluminium mapping mode (D), sodium mapping mode (E), และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (F) 36

บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เนื่องจากสารประกอบโลหะไฮไดรด์มีการเกาะกลุ่มของอนุภาคในระหว่างการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรซึ่งส่งผลให้อัตราการแพร่ผ่านและการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนลดลง [1] จึงมีการเสนอแนวคิดในการบรรจุสารประกอบโลหะไฮไดรด์ในวัสดุรูพรุนคาร์บอนจากพอลิเมอร์แอโรเจล (CAS) เพื่อที่จะจำกัดขนาดของอนุภาคและควบคุมระยะทางในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนให้คงที่ โดยสารประกอบโลหะไฮไดรด์ที่ได้รับความนิยมในการนำมาบรรจุระดับนาโนเมตรใน CAS คือ ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Lithium borohydride, LiBH_4) เนื่องจากเป็นสารประกอบที่มีความจุไฮโดรเจนสูงถึง 13.8 wt. % [2] จากการบรรจุ LiBH_4 ในวัสดุรูพรุนคาร์บอนที่มีลักษณะรูพรุนเป็นท่อรูปทรงหกเหลี่ยมขนาด 2 นาโนเมตร พบว่ามีการลดลงของอุณหภูมิที่เริ่มปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 (จาก 460 °C ลดเหลือ 220 °C) และช่วยป้องกันการเกิดแก๊สไดโบเรน (B_2H_6) [3] นอกจากนี้หลังจากที่ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา CoNiB ลงในตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 พบว่าอุณหภูมิเริ่มต้นในการปล่อยไฮโดรเจนลดลงเหลือ 192 °C ทั้งยังมีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดีขึ้น (ปล่อยไฮโดรเจน 9.33 wt. % ภายในเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 350 °C) [4] นอกจากนี้ยังมีการนำเอาวัสดุคอมโพสิตระหว่าง LiBH_4 และโลหะหรือสารประกอบไฮไดรด์ตัวอื่นๆ (เช่น $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ [5], $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ [6] และ $\text{LiBH}_4\text{-Mg(BH}_4)_2$ [7]) มาบรรจุในรูพรุนของ CAS ด้วยเทคนิคการหลอมด้วยความร้อน (Melt infiltration) เช่นการบรรจุระดับนาโนเมตรของวัสดุคอมโพสิต $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ ใน CAS พบว่าอุณหภูมิเริ่มต้นของการปล่อยไฮโดรเจนลดลง ($\Delta T = 38\text{-}103$ °C เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ แบบบดละเอียด) และมีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดีขึ้นถึงสิบเท่า [5]

เมื่อไม่นานมานี้ มีงานวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างโลหะไฮไดรด์และพอลิเมอร์ที่ยอมให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้ดี เช่น การนำโลหะ Pd หรือ LaNi_5 (ขนาดอนุภาค 1 มิลลิเมตร) ผึ่งในโพลีเอทิลีน (PE), ซิลิโคน (PS) และโพลีไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ซึ่งจากผลการศึกษา พบว่า $\text{LaNi}_5\text{-PS}$ สามารถเก็บกักไฮโดรเจนได้เพียงเล็กน้อย ในขณะที่วัสดุคอมโพสิตของ $\text{LaNi}_5\text{-PE}$, Pd-PS และ Pd-PVP สามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวของโลหะและพอลิเมอร์เกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามวัสดุมีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ไม่ดีและมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่ม

ก่อนของอนุภาคโลหะในเนื้อของพอลิเมอร์ [8] ต่อมาได้มีการศึกษาการบรรจุอนุภาคขนาดนาโนเมตรของโลหะแมกนีเซียม (Mg) ในโพลีเมทิลเมตาคริเลต (Poly methyl methacrylate, PMMA) ซึ่งพบว่าวัสดุตัวอย่างมีค่าปริมาณความจุไฮโดรเจนที่สูง (มากถึง 6 wt. % ที่อุณหภูมิ 200 °C) และมีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดี โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาสูง [9] นอกจากนี้ Huang และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาการบรรจุ LiBH_4 ระดับนาโนเมตรใน PMMA โดยพบว่า อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง LiBH_4 และ PMMA ส่งผลให้ LiBH_4 สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ ($\Delta T = 237$ °C เมื่อเปรียบเทียบกับ LiBH_4 บริสุทธิ์) และก่อนหน้านี้นี้ ทางคณะผู้จัดทำได้เสนอการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ในวัสดุรองรับชนิดใหม่ คือ โพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate, PMMA-co-BM) (โครงสร้างของ PMMA-co-BM แสดงดังรูปที่ S1 ในภาคผนวก) และกำหนดชื่อเรียกตัวอย่างเป็น นาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM [11] จากโครงสร้างของ PMMA-co-BM การมีสายโซ่กิ่งที่เป็นหมู่บิวทิลส่งผลให้ความเป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์และช่องว่างระหว่างสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้นมากกว่า PMMA ซึ่งจะมีประโยชน์ต่อความสามารถในการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจน โดยตัวอย่างนาโน LiBH_4 -PMMA-co-BM เริ่มมีการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาที่อุณหภูมิ ~ 80 °C และให้ไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 8.8 wt. % เมื่อเทียบกับปริมาณ LiBH_4 ในตัวอย่าง ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะความดันสูญญากาศ ในส่วนของการทำปฏิกิริยาย้อนกลับเพื่อเก็บกักไฮโดรเจนให้แก่ตัวอย่างก็สามารถทำได้ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ ($T = 140$ °C และ $P(\text{H}_2) = 50$ บาร์)

จากผลการศึกษาวิจัยที่ผ่านมา [11] พบว่า การสูญเสียเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ชนิด PMMA-co-BM ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในระหว่างรอบการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนสามารถส่งผลถึงประสิทธิภาพของ LiBH_4 ที่ถูกบรรจุอยู่ภายใน PMMA-co-BM ยิ่งไปกว่านั้นการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และพอลิเมอร์ เช่น การเกิดพันธะ B---OCH₃ ซึ่งเป็นอันตรกิริยาระหว่างหมู่โบโรไฮไดรด์ ($[\text{BH}_4]$) กับหมู่เมทอกซิล (-OCH₃) ของ PMMA-co-BM นำไปสู่การลดจำนวนลงของหมู่ $[\text{BH}_4]$ สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนซึ่งทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างมีค่าน้อยลง ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ทางคณะผู้วิจัยจึงต้องการที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพของการบรรจุ LiBH_4 ระดับนาโนเมตรใน PMMA-co-BM โดย (1) การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PMMA-co-BM เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผันกลับได้ของระบบ และ (2) การลดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง LiBH_4 กับ PMMA-co-

BM เพื่อเพิ่มปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่จะถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง ซึ่งที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยการเติมมัดติวอลคาร์บอนนาโนทิวบ์ (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) ว่าสามารถช่วยเพิ่มอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และอุณหภูมิสลายตัว (Decomposition temperature, T_d) ของพอลิเมอร์ โดย MWCNT จะยับยั้งการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ยกตัวอย่าง เช่น การเติม MWCNT ปริมาณ 2 vol.% ลงใน โพลีโพรพิลีน (Poly (propylene), PP) สามารถทำให้อุณหภูมิการสลายตัวของ PP เพิ่มขึ้น 12 °C [12,13] ดังนั้นเพื่อที่จะให้ได้มาซึ่งเสถียรภาพทางความร้อน ความสามารถในการยอมให้ไฮโดรเจนแพร่ผ่าน และค่าความจุไฮโดรเจนที่ดีของวัสดุ ในงานวิจัยนี้จึงเติม MWCNT ลงไปในตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM เพียง 0.1 wt. % ในส่วนของการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับพอลิเมอร์ ทำโดยการเติมโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ (NaAlH_4) ซึ่งมีหมู่ $[\text{AlH}_4]^-$ เพื่อที่จะไปแข่งขันกับหมู่ $[\text{BH}_4]^-$ ในการเกิดอันตรกิริยากับ PMMA-co-BM ในการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PMMA-co-BM นอกจากนี้ NaAlH_4 ยังสามารถให้ผลในด้านของการเร่งปฏิกิริยาการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจนของ LiBH_4 ได้อีกด้วย [14, 15]

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมสารประกอบคอมโพสิทระหว่าง LiBH_4 -PMMA-co-BM กับ MWCNT และ NaAlH_4 โดยให้ชื่อว่า nano LiBH_4 -MWCNT-PMMA-co-BM และ nano LiBH_4 - NaAlH_4 -PMMA-co-BM ตามลำดับ โดยตัวอย่างทั้งหมดจะถูกเตรียมใน glove box
2. เพื่อศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน (de/rehydrogenation) และประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร รวมถึงคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ของระบบ (cycling efficiency and kinetic properties) ของตัวอย่างที่เตรียมได้ (nano LiBH_4 -MWCNT-PMMA-co-BM และ nano LiBH_4 - NaAlH_4 -PMMA-co-BM) โดยเปรียบเทียบกับสารประกอบ LiBH_4 ที่เตรียมจากวิธี ball milling และ ตัวอย่าง nano LiBH_4 -PMMA-co-BM ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของแก๊สที่ปลดปล่อยที่อุณหภูมิต่างๆ (gas

analysis) และการไทเทรตหาปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยและเก็บกักโดยใช้ชุดทดสอบ Sievert type apparatus

3. เพื่อศึกษาผลของการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับ PMMA-co-BM และการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PMMA-co-BM จากการเติม MWCNT และ NaAlH_4 ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoemission spectroscopy (XPS) และ Solid state nuclear magnetic resonance (NMR)
4. เพื่อปรับปรุง/พัฒนาประสิทธิภาพ และปรับมาตรฐานชุดทดสอบ Sieverts-type apparatus ให้มีความถูกต้องและแม่นยำในการวัดการปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนของสารตัวอย่างต่อไป

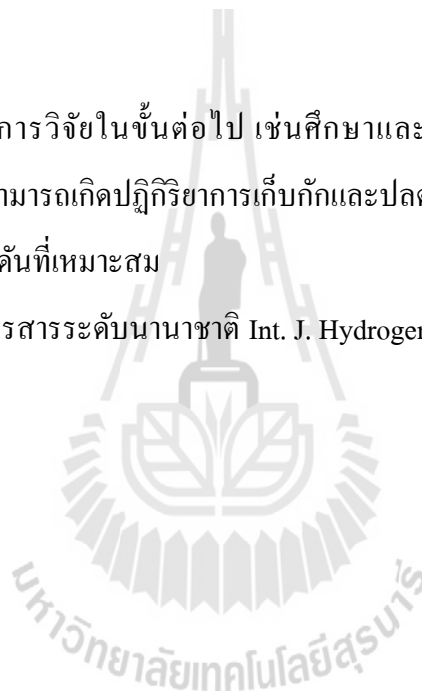
ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมสารประกอบคอมโพสิทระหว่าง LiBH_4 -PMMA-co-BM กับ MWCNT และ NaAlH_4 โดยให้ชื่อว่า nano LiBH_4 -MWCNT-PMMA-co-BM และ nano LiBH_4 - NaAlH_4 -PMMA-co-BM ตามลำดับ โดยตัวอย่างทั้งหมดจะถูกเตรียมใน glove box
2. ศึกษาอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการปลดปล่อยและเก็บกักไฮโดรเจน (de/rehydrogenation) และประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร รวมถึงคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ของระบบ (cycling efficiency and kinetic properties) ของตัวอย่างที่เตรียมได้ (nano LiBH_4 -MWCNT-PMMA-co-BM และ nano LiBH_4 - NaAlH_4 -PMMA-co-BM) โดยเปรียบเทียบกับสารประกอบ LiBH_4 ที่เตรียมจากวิธี ball milling และ ตัวอย่าง nano LiBH_4 -PMMA-co-BM ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ห้วงนิกของแก๊สที่ปลดปล่อยที่อุณหภูมิต่างๆ (gas analysis) และการไทเทรตหาปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยและเก็บกักโดยใช้ชุดทดสอบ Sievert type apparatus

3. ศึกษาผลของการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 กับ PMMA-co-BM และการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PMMA-co-BM จากการเติม MWCNT และ NaAlH_4 ด้วยเทคนิค FTIR, XPS และ Solid state NMR
4. ปรับปรุง/พัฒนาประสิทธิภาพ และปรับมาตรฐานชุดทดสอบ Sieverts-type apparatus ให้มีความถูกต้องและแม่นยำในการวัดการปลดปล่อยและเก็บกักก๊าซไฮโดรเจนของสารตัวอย่างต่อไป

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เช่นศึกษาและพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูง ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม
2. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ Int. J. Hydrogen Energy (2014) 39, 15614-15626 (IF = 3.31)



บทที่ 2

วิธีดำเนินงานวิจัย

1. การเตรียมตัวอย่าง

1.1. การทำตัวทำละลายให้บริสุทธิ์

เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF, HPLC grade, QrëC™) ที่ใช้เป็นตัวทำละลายจะต้องถูกทำให้บริสุทธิ์หรือกำจัดน้ำที่ปนเปื้อนออกก่อน โดยการเติมเม็ดสารดูดความชื้น (Molecular sieves) ลงไปแล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำ THF ที่ผ่านการเติมสารดูดความชื้นแล้ว จำนวน 500.00 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดก้นกลม เติมเบนโซฟีโนน (Benzophenone, C₁₃H₁₀O) จำนวน 20.0000 กรัมและโลหะโซเดียม (Sodium, Na) จำนวน 5.0014 กรัม นำสารผสมที่ได้ไปทำการรีฟลักซ์ (Reflux) ที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม [16] จากนั้นนำสารละลายสีน้ำเงินเข้มที่ได้ไปกลั่นที่อุณหภูมิ 70 °C ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนและนำไปผ่านการกำจัดก๊าซออกซิเจนที่ปนเปื้อนออก (Degas) เพื่อให้ได้ THF ที่ใส ปราศจากการปนเปื้อนของความชื้น ออกซิเจน และสารประกอบเปอร์ออกไซด์ ซึ่งควรเตรียมตัวทำละลาย THF ให้บริสุทธิ์ใหม่ทุกครั้งก่อนการใช้งานเพื่อป้องกันการปนเปื้อนของความชื้นและออกซิเจน

1.2. การทำพอลิเมอร์ให้บริสุทธิ์

การกำจัดสารเติมแต่งต่างๆ ที่อยู่ในพอลิเมอร์ก่อนการนำมาใช้งาน ทำโดยการนำโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (Poly (methyl methacrylate)-co-butyl methacrylate, PMMA-co-BM, Mw = 75,000 g/mol, Sigma Aldrich) ซึ่งในงานนี้จะใช้ชื่อย่อสั้นๆว่า “PcB” จำนวน 20.4890 กรัม มาละลายในตัวทำละลาย THF ที่บริสุทธิ์ (เตรียมจากข้อ 1.1) ปริมาตร 100.00 มิลลิลิตร และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนใน glove box จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลายพอลิเมอร์ ชนิด PMMA-co-BM ที่มีความเข้มข้น 20 % w/v จากนั้นนำสารละลายพอลิเมอร์ไปทำการตกตะกอนในตัวทำละลายเฮกเซน (n-hexane, AR grade, QrëC™) ที่ผ่านการกลั่นให้บริสุทธิ์ แล้วทำการกรองแยกผงตกตะกอนพอลิเมอร์ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 °C ในตู้อบแบบสุญญากาศ (Vacuum oven) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.3. การบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PcB

เตรียมสารละลายของ PcB โดยการละลาย PcB ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ จำนวน 5.0656 กรัม ใน THF ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร (เตรียมจากข้อ 1.1) จากนั้นเติมสารละลาย LiBH_4 (ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ใน THF, Sigma Aldrich) จำนวน 15.00 มิลลิลิตร ลงในสารละลาย PcB แล้วทำการกวนของผสมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้องภายในบรรยากาศ glove box จนกระทั่งสารละลายเกิดเป็นเจลใส จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วทำการบดด้วยโกร่งบดสาร จะได้ตัวอย่าง LiBH_4 ที่บรรจุระดับนาโนเมตรใน PcB ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (ประกอบด้วย LiBH_4 ปริมาณ 11.53 wt. %) กำหนดชื่อตัวอย่างเป็น “nano LiBH_4 - PcB ” ซึ่งมีค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีเป็น 1.60 wt. % เมื่อเทียบกับปริมาณของ LiBH_4 ในตัวอย่าง

1.4. การบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ใน PcB -MWCNT

ละลาย PcB จำนวน 5.0745 กรัม ใน THF (เตรียมจากข้อ 1.1) ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร จากนั้นเติม MWCNT จำนวน 0.0055 กรัม ลงในสารละลายพอลิเมอร์ แล้วนำไปใส่ในเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อให้ MWCNT กระจายตัวได้ดีขึ้น เติมสารละลาย LiBH_4 (ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ใน THF) จำนวน 10.00 มิลลิลิตร ลงในสารที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันอย่างดีแล้ว ทำการกวนของผสมอย่างต่อเนื่องอีกเป็นเวลาประมาณ 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง ภายใน glove box จนกระทั่งสารละลายเกิดเป็นเจลใส จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วทำการบดด้วยโกร่งบดสาร จะได้ตัวอย่าง LiBH_4 ที่บรรจุระดับนาโนเมตรในวัสดุคอมโพสิต PcB -MWCNT ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (ประกอบด้วย LiBH_4 ปริมาณ 8.00 wt. % และ MWCNT ปริมาณ 0.10 wt. %) กำหนดชื่อตัวอย่างเป็น “nano LiBH_4 - PcB -MWCNT” ซึ่งมีค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีเป็น 1.10 wt. % เมื่อเทียบกับปริมาณของ LiBH_4 ในตัวอย่าง

1.5. การบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 - NaAlH_4 ใน PcB

ละลาย NaAlH_4 (~93%, hydrogen storage grade, Sigma-Aldrich) จำนวน 0.3013 กรัม ใน THF (เตรียมจากข้อ 1.1) ปริมาตร 85.00 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้สารละลายของ NaAlH_4 (0.35% w/v ใน THF) จากนั้น

เตรียมสารละลาย PCB โดยชั่ง PCB จำนวน 0.5144 กรัม แล้วละลายใน THF ปริมาตร 5.00 มิลลิลิตร ทำการคนอย่างต่อเนื่องจนได้สารละลายพอลิเมอร์ที่ใส เติมสารละลาย LiBH_4 (ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ใน THF) จำนวน 1.50 มิลลิลิตร และ เติมสารละลาย NaAlH_4 จำนวน 2.00 มิลลิลิตร ลงในสารละลายพอลิเมอร์ ทำการกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายเกิดเป็นเจลใส จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วทำการบดด้วยโกร่งบดสาร จะได้ตัวอย่าง $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$ บรรจุระดับนาโนเมตรใน PCB ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียด (ประกอบด้วย LiBH_4 ปริมาณ 11.2 wt. % และ NaAlH_4 ปริมาณ 1.2 wt. %) กำหนดชื่อตัวอย่างเป็น “nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PCB}$ ” และจากอัตราส่วนโมลของ LiBH_4 : NaAlH_4 (10:0.5) จะเห็นได้ว่า NaAlH_4 ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณที่น้อยมาก ดังนั้นค่าความจุไฮโดรเจนของ NaAlH_4 จะไม่ถูกนำมาคิด เพราะฉะนั้นเมื่อเทียบกับปริมาณของ LiBH_4 ในตัวอย่าง นาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PCB}$ จะมีค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีเป็น 1.55 wt. %

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง

2.1. การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการเติมไฮโดรเจน

คุณสมบัติด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ของตัวอย่างที่บรรจุระดับนาโนเมตรแต่ละตัว ถูกศึกษาโดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นมาใช้ในห้องปฏิบัติการ (รูปที่ S2 ในภาคผนวก) [11] โดยทำการบรรจุผงตัวอย่าง (~50 – 100 มิลลิกรัม) ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่างซึ่งทำจากวัสดุสแตนเลสที่ทนความแรงดันสูง (316SS, Swagelok) ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนใน glove box แล้วนำมาต่อเข้ากับเครื่อง Sievert – type apparatus จากนั้น เชื่อม Thermocouple (K-type, rang -250 – 1300 °C, SL heater) สองตัวให้ยึดติดกับภาชนะบรรจุตัวอย่างเพื่อใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของระบบ ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer (C206, Cole Parmer) สองตัวที่สามารถอ่านค่าความดันในช่วง 0 – 100 psig และ 0 – 3000 psig ซึ่งใช้สำหรับอ่านค่าความดันในการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนและการทดสอบการเติมไฮโดรเจนตามลำดับ โดยทั้ง Thermocouple และ Pressure transducer ถูกเชื่อมต่อกับ Data logger (AI 210I, Wisco) เพื่อแปลงสัญญาณอุณหภูมิและความดันแล้วถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ ซึ่งสัญญาณอุณหภูมิและความ

คั้นจะถูกตรวจวัดและเก็บข้อมูลทุกๆ 1 วินาที สำหรับการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างทำขึ้น โดยให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ถึง 120 °C ภายใต้สภาวะความดันสูญญากาศ โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเตาชนิด PID ในส่วนของการทดสอบการเติมไฮโดรเจน ทำโดยให้ความดันแก๊สไฮโดรเจน (Purity = 99.999%) แก่ตัวอย่างที่ 60 บาร์ ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไป (ΔP) ในระหว่างการทดสอบ ดังสมการต่อไปนี้

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

$$\text{ปริมาณ } H_2 \text{ ที่ปลดปล่อยออกมา (wt. \%)} = [(n \times 2.0158) / \text{น้ำหนักตัวอย่าง}] \times 100$$

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

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

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

2.2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis

การตรวจสอบชนิดของแก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$, nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ทำโดยการใช้เครื่อง PCTPro2000 ที่มีการเชื่อมต่อกับเครื่อง Residual gas analyzer RGA200 (Setaram, France) ผ่านท่อสแตนเลสขนาด 1/8" โดยนำตัวอย่าง ประมาณ 200 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่าง แล้วนำไปต่อเข้ากับเครื่อง PCTPro2000 จากนั้นให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 300 °C ใช้อัตราการให้ความร้อน 5 °C/min ภายใต้สภาวะสูญญากาศ ซึ่งสัญญาณของก๊าซต่างๆ ที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างจะถูกตรวจวัดอย่างต่อเนื่องในแต่ละอุณหภูมิ

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

นำผงตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$, nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ติดลงบน Stub โดยใช้กาวเงิน (Silver glue) ช่วยในการยึดตัวอย่างกับ Stub แล้วฉาบตัวอย่างด้วยโลหะแพลททินัม (Platinum, Pt) โดยใช้กระแสไฟฟ้า 30 mA เป็นเวลา 30 วินาที ภายใต้สภาวะสุญญากาศ จากนั้นนำตัวอย่างใส่เข้าไปในช่องใส่ตัวอย่างของเครื่อง SEM (Auriga instrument, Zeiss, Germany) ทำการวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง โดยใช้เทคนิค EDS-mapping (EDAX Inc., USA) ร่วมกับโปรแกรม EDS Genesis ที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง SEM

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

วิเคราะห์สารมาตรฐาน (ได้แก่ LiBH_4 , NaAlH_4 , PcB และคอมโพสิตของ PcB-MWCNT) และตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้ (As-prepared) หลังการปล่อยไฮโดรเจน (Dehydrogenated) และหลังการเก็บกักไฮโดรเจน (Rehydrogenated) ด้วยเครื่อง FT-IR (Spectrum GX, Perkin Elmer) โดยบดผสมผงตัวอย่างกับ anhydrous KBr ในอัตราส่วน 1:10 ด้วยโกร่งบดสาร แล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก (ใช้แรงอัดที่ 3 ตัน เป็นเวลา 2 นาที) จากนั้นนำแผ่นตัวอย่างไปวิเคราะห์โดยตั้งค่าช่วงความยาวคลื่นที่ใช้วัดให้อยู่ในช่วง $3000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ และจำนวนครั้งที่ใช้ในการสแกนเท่ากับ 32 scans ซึ่งก่อนการวิเคราะห์ตัวอย่าง จะต้องทำการสแกน Background ก่อน เพื่อหักลบสิ่งรบกวนที่อยู่ในอากาศระหว่างการวิเคราะห์ จากนั้นนำสเปกตรัมที่ได้มาวิเคราะห์ในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค Curve fitting โดยใช้โปรแกรม Magic Plots [11]

2.5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ได้ดำเนินการที่ BL 3.2a ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยามของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) สังกัดกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (ประเทศไทย) การเตรียม

ตัวอย่างทำโดยนำผงตัวอย่าง LiBH_4 ที่บดละเอียดและตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$, nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ติดลงบนแผ่นสแตนเลสสำหรับวางตัวอย่างของเครื่อง XPS โดยใช้เทปกาวชนิดคาร์บอน (Carbon tape) ภายในบรรยากาศของ glove box จากนั้นนำตัวอย่างใส่ใน Ultrahigh vacuum chamber ของเครื่องมือ ซึ่งก่อนที่จะทำการวิเคราะห์จะต้องทำการดูดอากาศภายใน Chamber ให้อยู่ในสถานะสุญญากาศที่ระดับความดัน 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

2.6. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Solid State Nuclear magnetic resonance (NMR)

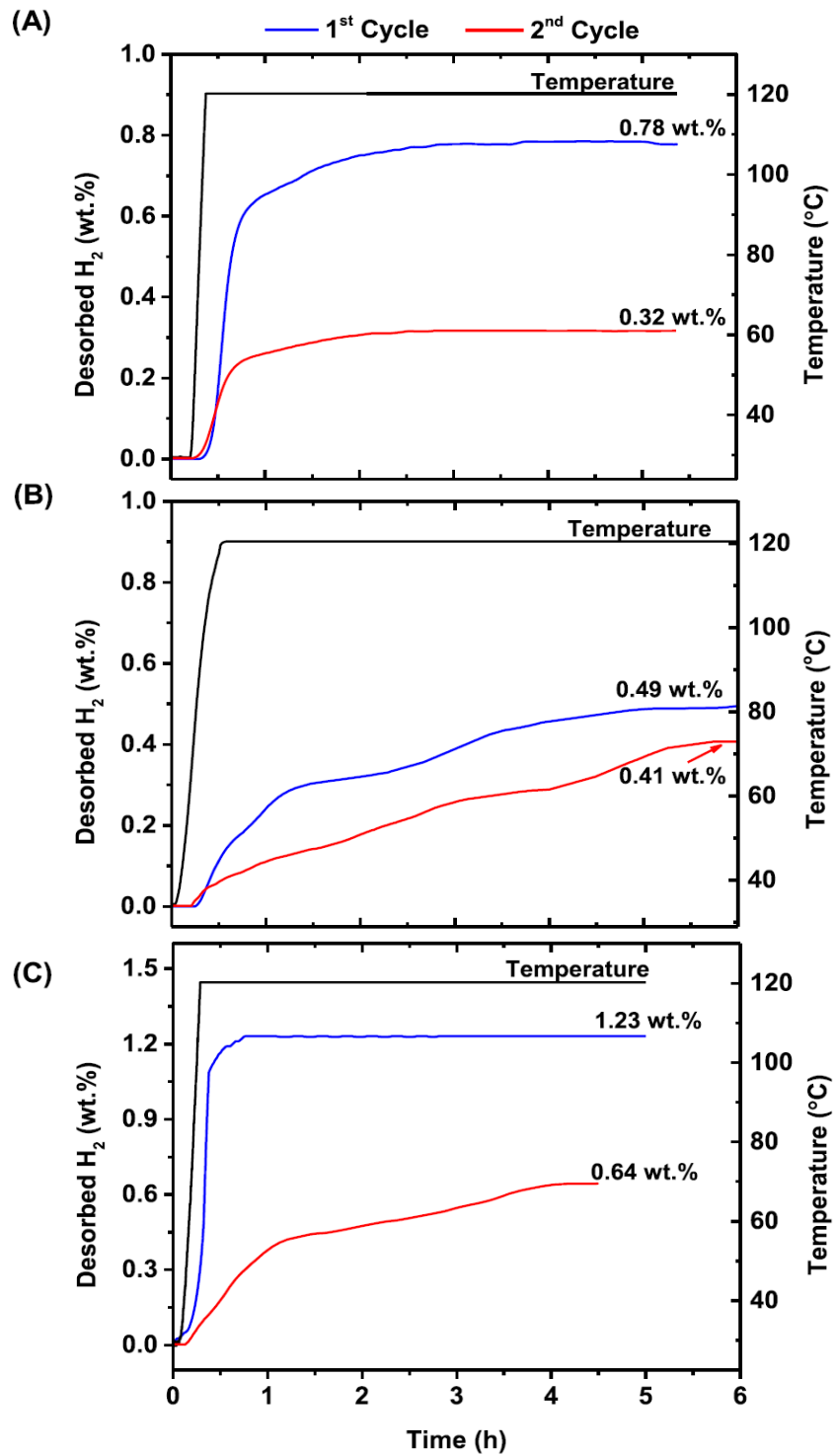
ทำการวิเคราะห์ Solid state ^{11}B , ^{27}Al และ ^{23}Na NMR ของผงตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ด้วยเครื่อง Bruker ASCEND™ 500 ร่วมกับหัวตรวจวัดชนิด BL4 VTN โดยการบรรจุผงตัวอย่างในหลอดบรรจุตัวอย่างชนิด Zirconia end-capped tube ให้แน่น อุณหภูมิของการวิเคราะห์อยู่ที่ 302 K อัตราการหมุน (Spinning rate) ที่ใช้เท่ากับ 10 kHz ค่า Excitation pulse lengths ของ ^{11}B และ ^{27}Al MAS NMR เป็น 5 และ 9.8 μs ตามลำดับ ค่า Relaxation delays ของทุกๆ การวัดมีค่าเท่ากันที่ 5 s โดยค่าเคมีคัลชิฟท์ (Chemical shift) ของ ^{11}B , ^{27}Al และ ^{23}Na NMR ถูกตรวจวัดออกมาในรูปส่วนในล้านส่วน (ppm) โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่เป็นกรดบอริก (Boric acid, H_2BO_3), อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide, Al_2O_3), และ โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) ตามลำดับ

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

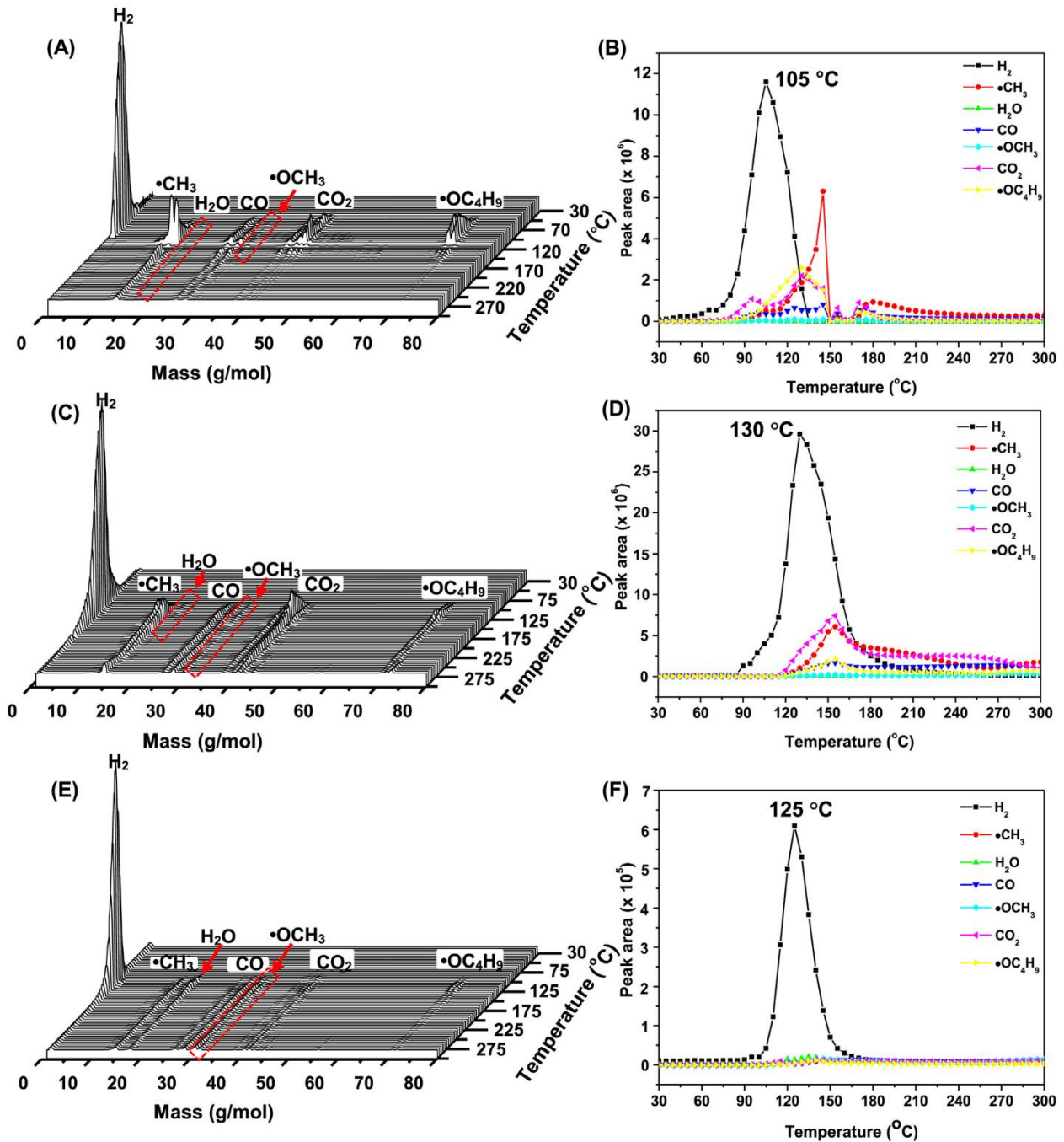
การวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตรถูกดำเนินการเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจน การผันกลับได้ของระบบ และปริมาณไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าพอลิเมอร์ชนิด PcB ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับการกระจายตัวของสารประกอบโลหะไฮไดรด์ สามารถเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ [11] เพื่อที่จะให้ปริมาณไฮโดรเจนที่ได้จากตัวอย่างมีค่าถูกต้องมากยิ่งขึ้น ในงานวิจัยเรื่องนี้ จึงมีการหักกลับปริมาณแก๊สที่ได้จากผลการทดลองของตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ด้วยปริมาณแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของ PcB (~0.04 wt%) ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ ในส่วนของตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB-MWCNT ก็จะถูกหักกลับด้วยปริมาณแก๊สที่ออกมาจากคอมโพสิตของ PcB-MWCNT (~0.01 wt. %) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน จากปริมาณของ LiBH₄ ในแต่ละตัวอย่างสามารถคำนวณค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีของแต่ละตัวอย่างได้เป็น 1.60, 1.10, และ 1.55 wt. % H₂ สำหรับตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB, nano LiBH₄-PcB-MWCNT, และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ตามลำดับ จากรูปที่ 1(A) nano LiBH₄-PcB ปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 0.78 wt. % (คิดเป็น 49% ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 ภายในเวลา 4 ชั่วโมง การลดลงของค่าความจุไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎีสามารถเกิดขึ้นได้จากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง LiBH₄ กับหมู่เมทอกซี (-OCH₃) ของ PcB ในช่วงระหว่างการเตรียมตัวอย่าง [11] สำหรับในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 nano LiBH₄-PcB ปล่อยไฮโดรเจนออกมาเพียงแค่ 0.32 wt. % (คิดเป็น 20% ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี) (รูปที่ 1(A)) การลดลงอย่างมีนัยสำคัญของปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาในรอบที่ 2 เมื่อเทียบกับรอบที่ 1 สามารถเกิดได้จาก (1) อันตรกิริยาระหว่าง LiBH₄ กับ PcB ที่เพิ่มมากขึ้นหลังจากการปล่อยไฮโดรเจนในรอบแรก และ (2) เสถียรภาพทางความร้อนของ PcB ในระหว่างรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิและความดัน จากรูปที่ 1(B) nano LiBH₄-PcB-MWCNT ปล่อยไฮโดรเจน 0.53 และ 0.41 wt. % ซึ่งคิดเป็น 48 และ 37% ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีตามลำดับ ภายใน 6 ชั่วโมง ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ การลดลงของค่าความจุไฮโดรเจนเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎีอาจเกิดเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่าง LiBH₄ กับ PcB โดยสังเกตได้

จากการเกิดเจลใสในระหว่างการเตรียมตัวอย่างเช่นเดียวกันกับในกรณีของตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 ของ nano LiBH₄-PcB-MWCNT มีปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมามากกว่าของตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB ถึง 17 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าเสถียรภาพทางความร้อนของ PcB ดีขึ้นหลังจากการทำคอมโพสิทกับ MWCNT ซึ่งสมมุติฐานนี้จะถูกยืนยันอีกครั้งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis (รูปที่ 2) และการที่ตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB-MWCNT มีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ไม่ดี (รูปที่ 1(B)) อาจเกิดจากการกระจายตัวของ MWCNT ในตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB ที่ขัดขวางหรือทำให้เกิดอุปสรรคในการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจน สำหรับตัวอย่าง nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณ 1.23 และ 0.64 wt. % (คิดเป็น 79 และ 41 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี ตามลำดับ) ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ โดยจะเห็นว่า ในรอบที่ 1 ตัวอย่าง nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB สามารถปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออกมาในปริมาณที่สูงกว่าตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตรตัวอื่นๆ และมีความสามารถทางจลนพลศาสตร์ในการปล่อยไฮโดรเจนที่ดีที่สุด เห็นได้จากการที่ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ใช้เวลาในการปล่อยไฮโดรเจนโดยสมบูรณ์ได้ภายในเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะที่ nano LiBH₄-PcB ต้องการเวลามากถึง 4 ชั่วโมง (รูปที่ 1(A) และ (C)) และสำหรับ nano LiBH₄-PcB-MWCNT การปลดปล่อยไฮโดรเจนของมันยังคงดำเนินการไปเรื่อยๆ แม้หลังจาก 6 ชั่วโมงไปแล้ว (รูปที่ 1(B)) ยิ่งไปกว่านั้นปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาในรอบที่ 2 ของ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ยังมีปริมาณสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ อีกด้วย โดย nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ปล่อยไฮโดรเจนออกมาในปริมาณถึง 41 % ของค่าความจุไฮโดรเจนทางทฤษฎี ในขณะที่ตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB และ nano LiBH₄-PcB-MWCNT ปล่อยออกมาเพียง 20 และ 37.3 % ตามลำดับ จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติม NaAlH₄ ในปริมาณเพียงเล็กน้อย (อัตราส่วนโมลของ LiBH₄: NaAlH₄ เป็น 10: 0.5) ลงในการบรรจุ LiBH₄ ระดับนาโนเมตรใน PcB สามารถส่งผลต่อสมบัติของตัวอย่าง ทั้งในด้านของการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH₄ กับ PcB นอกจากนี้ การมีจลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ดีของ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB อาจเกิดจากผลของการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ NaAlH₄ ที่มีต่อการปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH₄ ดังที่มีการอภิปรายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้า [14]



รูปที่ 1 จลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจน ในรอบที่ 1 และ 2 ที่สภาวะอุณหภูมิ 120 °C ภายใต้ความดันสูญญากาศ ของ nano LiBH₄-PcB (A), nano LiBH₄-PcB-MWCNT (B) และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB (C).

ในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis เพื่อยืนยันผลของ MWCNT และ NaAlH_4 ที่มีต่อการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของการบรรจุ LiBH_4 ระดับนาโนเมตรใน PcB จากรูปที่ 2(A) พบว่า ตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ มีการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนพร้อมกับแก๊สอื่นๆ ที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB ซึ่งได้แก่ $\bullet\text{CH}_3$, H_2O , CO , $\bullet\text{OCH}_3$, CO_2 และ $\bullet\text{OC}_4\text{H}_9$ [11, 17, 18] จากการวิเคราะห์พื้นที่ใต้พีคของแก๊สแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา (รูปที่ 2(B)) พบว่า nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ มีการปล่อยไฮโดรเจนออกมาในช่วงอุณหภูมิ 80-135 °C โดยอุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิหลักของการปลดปล่อยไฮโดรเจน อยู่ที่ 80 และ 105 °C ตามลำดับ (รูปที่ 2(B)) เช่นเดียวกันกับในงานวิจัยที่ผ่านมา [11] และยังมีแก๊สต่างๆ ที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB (เช่น $\bullet\text{CH}_3$, CO , $\bullet\text{OCH}_3$, CO_2 และ $\bullet\text{OC}_4\text{H}_9$) เกิดขึ้นในระหว่างการปล่อยไฮโดรเจนอีกด้วย (รูปที่ 2(B)) โดยจากการคำนวณปริมาณรวมของแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB ที่ 120 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางจลนพลศาสตร์ของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ คิดเป็น 64.3% เมื่อเทียบกับปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่าง (ตารางที่ 1) ทั้งนี้ปริมาณของแก๊สอื่นๆ ที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB ในระหว่างการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่มีค่ามาก แสดงถึงความไม่เสถียรทางความร้อนของ PcB ในตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ สำหรับ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ (รูปที่ 2(C)) พบว่ามีการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สหลักออกมาพร้อมกับแก๊สอื่นๆ ที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB เหมือนกันกับกรณีของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ (รูปที่ 2(A)) โดยการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 85-190 °C โดยมีอุณหภูมิที่มีการปล่อยไฮโดรเจนออกมามากอยู่ที่ 130 °C (รูปที่ 2(D)) และปริมาณรวมของแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของ PcB ที่ 120 °C ของตัวอย่างนี้มีค่าเท่ากับ 9.0 % เมื่อเทียบกับปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง (ตารางที่ 1) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ถึงแม้อุณหภูมิในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ จะเพิ่มขึ้นหลังจากที่มีการเติม MWCNT (เห็นได้จากการที่อุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิที่มีการปล่อยไฮโดรเจนออกมามากเพิ่มขึ้น 5 และ 25 °C ตามลำดับ) แต่เสถียรภาพทางความร้อนของ PcB ก็ดีขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เติม MWCNT นอกจากนี้ยังพบว่า การสลายตัวของ PcB สำหรับตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ เริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าของตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ ประมาณ 40 °C ดังนั้นการที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 ของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ มีมากกว่าของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ (รูปที่ 1(A) และ (B)) จึงเป็นผลเนื่องมาจากการมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นของ PcB หลังการเติม MWCNT



รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 – 300 °C (5 °C/ นาที) ภายใต้สภาวะสูญญากาศ และกราฟแสดงปริมาณของแก๊สแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ ของ nano LiBH₄-PcB ((A) และ (B)), nano LiBH₄-PcB-MWCNT ((C) และ (D)) และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ((E) และ (F)) ตามลำดับ

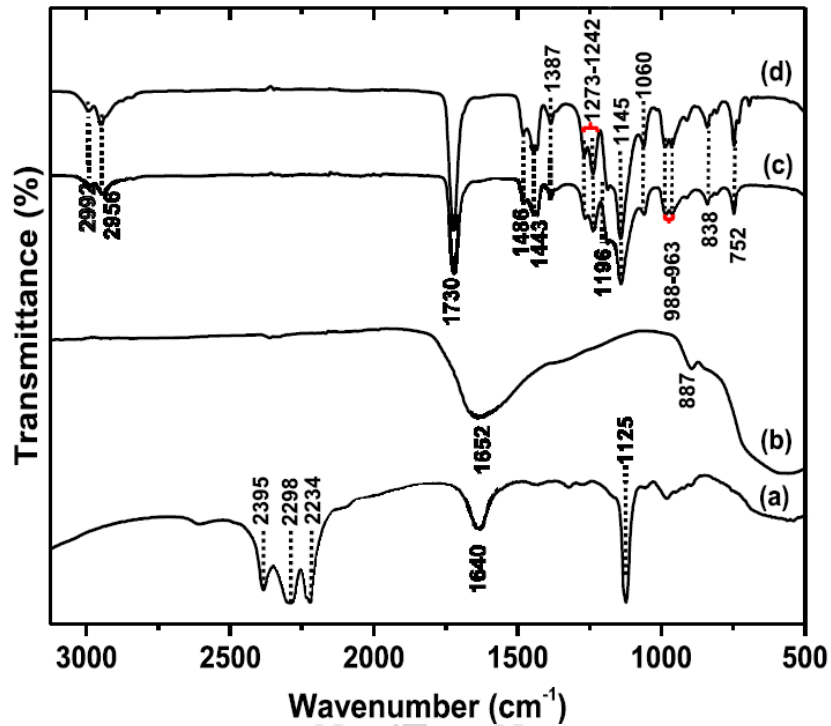
ตารางที่ 1 แสดงปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างเทียบกับปริมาณของ H₂ ที่ 120 °C

ตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตร	ปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่างเทียบกับปริมาณของ H ₂ ที่ 120 °C (%)						
	•CH ₃	H ₂ O	CO	•OCH ₃	CO ₂	•OC ₄ H ₉	รวม
LiBH ₄ -PcB	13.4	0	6.9	0.8	16.3	26.9	64.3
LiBH ₄ -PcB-MWCNT	0.9	0.5	1.1	0.2	5.6	0.7	9.0
LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB	1.0	2.8	1.1	1.3	1.1	0.6	7.9

สำหรับในกรณีของ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ (รูปที่ 2(E)) อุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิที่มีการปลดปล่อยไฮโดรเจนออกมาของ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ อยู่ที่ 95 และ 125 °C ตามลำดับ (รูปที่ 2(F)) ที่น่าสนใจคือ ปริมาณของแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของ PcB เมื่อเทียบกับปริมาณไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 120 °C ของ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ นั้นมีค่าเพียง 7.9 % (ตารางที่ 1) แสดงว่าการเติม NaAlH₄ ลงในตัวอย่างการบรรจุ LiBH₄ ระดับนาโนเมตรใน PcB ส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นำไปสู่การมีปริมาณไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ในรอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งที่ 2 ที่ดีขึ้น (รูปที่ 1(C)) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยวิธีการทำคอมโพสิตกับโลหะหรือไอออนของโลหะ เช่น การทำวัสดุคอมโพสิตระหว่าง Poly styrene-block-poly(2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) กับโลหะหรือไอออนของโลหะ (เช่น Co, Cr, และ Au³⁺) พบว่า เมื่ออันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และโลหะ (หรือไอออนของโลหะ) เพิ่มขึ้น เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ก็จะเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย [19] สำหรับ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ มีอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับไอออนเกิดขึ้นที่บริเวณหมู่ C=O ของ PcB กับ Li⁺ (จาก LiBH₄) และ Na⁺ (จาก NaAlH₄) นอกจากนี้ในการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB-MWCNT และ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ ด้วยเทคนิค SEM-EDS-mapping ยังพบว่าในตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB-MWCNT มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของ MWCNT บางส่วน (ในวงกลมสีแดงของรูปที่ S3 (C) ในภาคผนวก) ซึ่งถึงแม้ MWCNT จะกระจายตัวใน PcB ได้ไม่ดีเท่าที่ควร แต่ก็ยังสามารถช่วยในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่พอลิเมอร์ได้ โดยจากการคำนวณปริมาณรวมของแก๊สอื่นๆที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างเทียบกับปริมาณไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ

120 °C พบว่ามีค่าต่ำกว่า nano LiBH₄-PcB ถึง 55.3 % ส่วนในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS-mapping ของ nano LiBH₄-PcB-NaAlH₄ พบว่าตัวอย่างมีการกระจายตัวที่ดีของธาตุต่างๆ ที่สื่อถึงสารประกอบโลหะไฮไดรด์และ PcB ตลอดทั่วทั้งตัวอย่าง (รูปที่ S4 ในภาคผนวก)

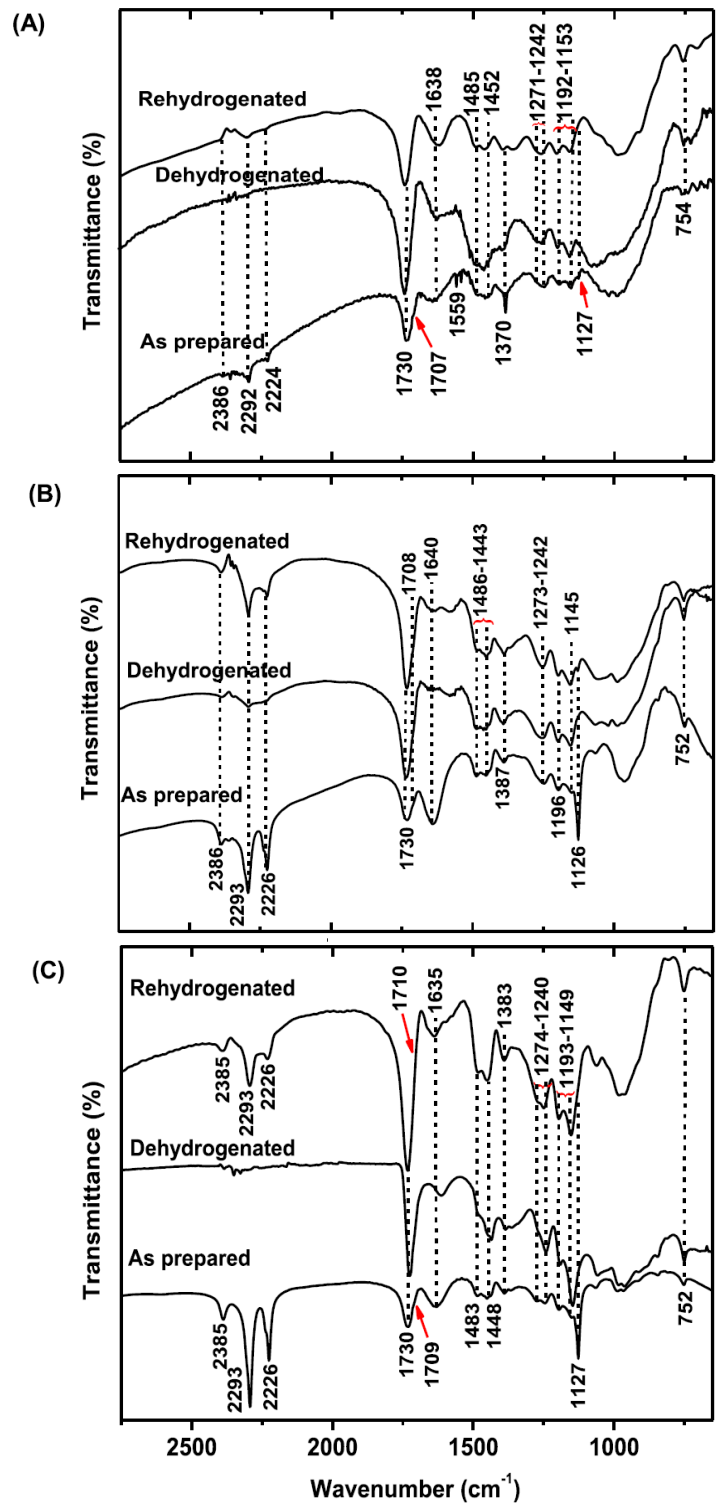
การผันกลับได้ของตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตรแต่ละตัวถูกศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR โดยในรูปที่ 3 เป็นผลการวิเคราะห์สเปกตรัม FT-IR ของสารมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตร (เช่น LiBH₄, NaAlH₄, PcB และคอมโพสิตของ PcB-MWCNT) ซึ่งจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมของ LiBH₄ ประกอบไปด้วยพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H (2395, 2298, และ 2234 cm⁻¹) และการสั่นแบบงอ (1125 cm⁻¹) (รูปที่ 3(a)) สำหรับพีคที่ตำแหน่ง 1640 cm⁻¹ เป็นของพันธะ O-H ที่มาจากความชื้นในอากาศที่ปนเปื้อนระหว่างการทดลอง [11] สเปกตรัมของ NaAlH₄ พบพีคที่เป็นลักษณะของการสั่นแบบยืดและแบบงอของพันธะ Al-H ที่ตำแหน่ง 1652 และ 887 cm⁻¹ ตามลำดับ (รูปที่ 3(b)) [20] สำหรับสเปกตรัมของ PcB พบพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ที่ตำแหน่ง 2992 และ 2956 cm⁻¹ พีคการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ที่ 1730 cm⁻¹ (รูปที่ 3(c)) [21] พีคการสั่นแบบงอที่ไม่สมมาตร (Asymmetric bending) ของพันธะ C-CH₂ และ C-CH₃ ที่ตำแหน่ง 1486 และ 1443 cm⁻¹ ตามลำดับ และพีคการสั่นของหมู่ α -CH₃ ที่เลขคลื่น 1387 และ 752 cm⁻¹ [21] สำหรับพีคที่พบในลักษณะเป็นคู่ที่บริเวณเลขคลื่น 1273-1242 และ 1196-1154 cm⁻¹ เป็นพีคแสดงลักษณะการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ของหมู่เอสเตอร์และพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ C-C บนสายโซ่หลัก ตามลำดับ และยังพบพีคการสั่นแบบผิดรูป (Deformation) ของพันธะ C=O อยู่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 988-963 และ 838 cm⁻¹ [22] ในกรณีของ PcB ที่คอมโพสิตกับ 0.1 wt. % MWCNT พบว่ามีพีคต่างๆ เช่นเดียวกันกับในสเปกตรัมของ PcB แสดงให้เห็นว่า ไม่มีอันตรกิริยาทางเคมีระหว่าง MWCNT และ PcB (รูปที่ 3(d)) ดังนั้นการที่เสถียรภาพทางความร้อนของการบรรจุ LiBH₄ ระดับนาโนเมตรใน PcB เพิ่มขึ้นหลังจากทำคอมโพสิตกับ MWCNT เป็นผลมาจากการกักกันการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ด้วย MWCNT ตามทฤษฎีของการทำวัสดุคอมโพสิตระหว่างสารอนินทรีย์-พอลิเมอร์ [13]



รูปที่ 3 สเปกตรัม FT-IR ของ LiBH₄ (a), NaAlH₄ (b), PcB (c) และ คอมโพสิตของ PcB-MWCNT (d)

สำหรับตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตร จากรูปที่ 4(A) ในสเปกตรัมของ nano LiBH₄-PcB หลังเตรียมเสร็จ พบพิกที่เป็นลักษณะของ LiBH₄ และ PcB แสดงถึงการถูกบรรจุของ LiBH₄ อยู่ใน PcB เช่นเดียวกับในงานวิจัยก่อนหน้า [11] นอกจากนี้ยังพบพิกลักษณะแหลมที่ตำแหน่ง 1383 cm⁻¹ และพิกที่มีลักษณะเหมือนไหล่บริเวณเลขคลื่น 1707 cm⁻¹ ซึ่งทั้งสองพิกนี้ เป็นพิกที่แสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH₄ กับ PcB ได้แก่ B---OCH₃ และ Li⁺---O=C ตามลำดับ (รูปที่ 4(A)) [11] ในสเปกตรัมของตัวอย่างหลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน มีเพียงพิกที่เป็นลักษณะของ PcB ที่ถูกตรวจพบ ส่วนพิกที่เป็นลักษณะของ LiBH₄ หายไปแสดงถึงการปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ของตัวอย่าง (รูปที่ 4(A)) ในกรณีของตัวอย่างหลังการเก็บกักไฮโดรเจน พบว่ามีการกลับมาของ LiBH₄ เพียงบางส่วน โดยเห็นได้จากการมีสัญญาณของการสั่นแบบยืดและแบบงอของพันธะ B-H เพียงเล็กน้อย (รูปที่ 4(A)) สำหรับสเปกตรัมของตัวอย่าง nano LiBH₄-PcB-MWCNT และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB พบว่ามีพิกการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H (ที่ตำแหน่ง 2386, 2293, และ 2226 cm⁻¹) และพิกการสั่นแบบงอ (ที่ตำแหน่ง 1127 cm⁻¹) ของ LiBH₄ และพิกต่างๆ ที่แสดงลักษณะของ PcB (รูปที่

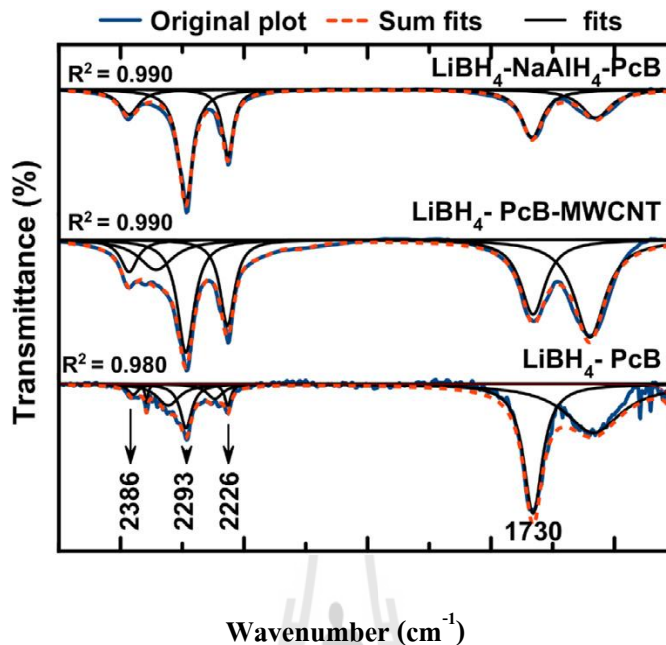
4(B) และ (C)) พีคที่มีลักษณะเหมือนไหล่ที่เลขคลื่น $\sim 1708 \text{ cm}^{-1}$ ที่ถูกพบในตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ (รูปที่ 4(B)) แสดงถึงการเกิดพันธะ $\text{Li}^+\text{---O=C}$ ซึ่งเป็นการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ PcB เช่นเดียวกันกับในกรณีของ nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ สำหรับตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ สามารถกล่าวได้ว่า พีคที่เป็นลักษณะไหล่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1709 cm^{-1} อาจไม่ใช่แค่อันตรกิริยาของ $\text{Li}^+\text{---O=C}$ (ระหว่าง LiBH_4 กับ PcB) แต่ยังสามารถเป็นอันตรกิริยาของ $\text{Na}^+\text{---O=C}$ ที่เกิดจาก NaAlH_4 และ PcB (รูปที่ 4(C)) หลังจากการปลดปล่อยไฮโดรเจน nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ พบพิคการสั่นต่างๆ ของ PcB และพบพิคการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H เล็กน้อย สื่อถึงการปล่อยไฮโดรเจนที่ไม่สมบูรณ์ของ LiBH_4 ในตัวอย่าง (สเปกตรัมของตัวอย่างหลังการปล่อยไฮโดรเจนในรูปที่ 4(B)) ซึ่งอาจเนื่องมาจากเวลาที่ใช้สำหรับการปล่อยไฮโดรเจนแค่ 6 ชั่วโมง ดังที่ปรากฏในผลการวัดปริมาณไฮโดรเจน (รูปที่ 1(B)) อาจไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ดังที่ได้อภิปรายมาแล้วในหัวข้อก่อนหน้าว่า แม้เสถียรภาพทางความร้อนของ PcB จะเพิ่มขึ้นจากการเติม MWCNT ในปริมาณเพียงเล็กน้อยน้อยลงในตัวอย่างโดยยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas analysis แต่จลนพลศาสตร์ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างกลับไม่ดี เนื่องจากประสิทธิภาพในการแพร่ของไฮโดรเจนในเนื้อ PcB ที่มี MWCNT กระจายตัวอยู่นั้นลดลง สำหรับสเปกตรัมของตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ หลังการปล่อยไฮโดรเจน พบเพียงพิคการสั่นแบบต่างๆ ของ PcB และไม่ปรากฏพิคที่เป็นการสั่นของ $[\text{BH}_4]^-$ แสดงถึงการปล่อยไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ของ LiBH_4 ที่อยู่ในตัวอย่าง (สเปกตรัมของตัวอย่างหลังการปล่อยไฮโดรเจนในรูปที่ 4(C)) และในกรณีของตัวอย่างหลังการเติมไฮโดรเจน ทั้งตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ พบพิคที่เป็นสัญญาณของพันธะ B-H ของ LiBH_4 ซึ่งบ่งบอกถึงการผันกลับได้ของ LiBH_4 ในตัวอย่าง (รูปที่ 4(B) และ (C)) นอกจากนี้ยังพบว่าสัญญาณการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H ของตัวอย่าง nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ ที่พบหลังจากการเติมไฮโดรเจนการมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณของพันธะ B-H หลังจากการปล่อยไฮโดรเจน (รูปที่ 4(B)) แสดงให้เห็นว่า LiBH_4 ที่เกิดขึ้น มาจากการผันกลับได้ของ LiBH_4 ไม่ใช่ส่วนที่เหลือจากการปล่อยไฮโดรเจนที่ไม่สมบูรณ์



รูปที่ 4 สเปกตรัม FT-IR ของ nano LiBH₄-PcB (A), nano LiBH₄-PcB-MWCNT (B) และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB (C) ก่อนและหลังการการปลดปล่อยไฮโดรเจน และหลังการเก็บกักไฮโดรเจน

เพื่อวิเคราะห์ปริมาณของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง LiBH_4 และ PcB (โดยเฉพาะ $\text{B} \cdots \text{OCH}_3$) ที่ส่งผลต่อการสูญเสียหมู่ $[\text{BH}]_4$ สำหรับการปล่อยไฮโดรเจน สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่างที่เตรียมเสร็จทุกตัวจึงถูกนำมาพิจารณา เพราะว่าการเพิ่มความเข้มของการดูดกลืนแสง IR แปรผันตรงกับความเข้มข้น เทคนิค FTIR จึงสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ โดยรายงานผลในรูปแบบของความสัมพันธ์ของความเข้มข้น (หรือปริมาณ) ของพีคที่สนใจเทียบกับพีคอ้างอิง ในงานนี้พีคที่เราสนใจและพีคอ้างอิงคือพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H (จาก $[\text{BH}_4]$) และ C=O (จาก PcB) ตามลำดับ ซึ่งถ้าอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H ($\text{U}(\text{B-H})$) และ C=O ($\text{U}(\text{C=O})$) มาก แสดงว่าอันตรกิริยาของ $\text{B} \cdots \text{OCH}_3$ ต่ำ พื้นที่ใต้พีคของ $\text{U}(\text{B-H})$ (ในช่วง $2386\text{-}2226\text{ cm}^{-1}$) และ $\text{U}(\text{C=O})$ (ที่ 1730 cm^{-1}) และช่วงของพีคที่มีลักษณะเป็นไหล่อันเนื่องมาจากอันตรกิริยาของ $\text{Li}^+/\text{Na}^+ \cdots \text{O}=\text{C}$ ที่ $1710\text{-}1708\text{ cm}^{-1}$ ถูกคำนวณโดยเทคนิค Curve fitting โดยใช้โปรแกรม Magic Plot รูปที่ 5 แสดงการทำ Curve fitting ของสเปกตรัม FTIR จากตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวอย่าง (หลังเตรียมเสร็จ) เผยให้เห็นการฟิตกราฟที่ดีเนื่องจากมีค่า R^2 ที่สูง (0.98-0.99) พื้นที่พีคของพีคการสั่นทั้งคู่ ($\text{U}(\text{B-H})$ และ $\text{U}(\text{C=O})$) ตลอดจนอัตราส่วนพื้นที่พีคของ ($\text{U}(\text{B-H})/\text{U}(\text{C=O})$) จำนวนจากรูปที่ 5 ถูกสรุปในตารางที่ 2





รูปที่ 5 การทำ Curve fitting บริเวณพันธะการสั่นแบบยืดของหมู่ B-H และ C=O (จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR) ของตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตร

จากรูป nano LiBH₄-PcB, nano LiBH₄-PcB-MWCNT และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB แสดงอัตราส่วน U(B-H)/ U(C=O) คือ 0.6, 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ (รูปที่ 5 และตารางที่ 2) เนื่องจาก nano LiBH₄-PcB มีอัตราส่วนของ U(B-H)/ U(C=O) ต่ำสุด (0.6) เป็นที่ชัดเจนว่า nano LiBH₄-PcB มีปริมาณอันตรกิริยาของ B---OCH₃ สูงที่สุดในบรรดาตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตร ดังนั้นจึงสามารถบอกได้ว่า MWCNT และ NaAlH₄ ลดอันตรกิริยาของ LiBH₄/PcB ได้อย่างมีนัยสำคัญ เกี่ยวกับการทดสอบโดยวิธี titration ระหว่างรอบที่ 1 (รูปที่ 1 (A) และ (C)) ปริมาณไฮโดรเจนปล่อยมากขึ้นจาก nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB เมื่อเทียบกับ nano LiBH₄-PcB สามารถอ้างถึงการลดลงของอันตรกิริยาของ B---OCH₃ การลดลงของอันตรกิริยาของ B---OCH₃ ในกรณีของ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB สามารถถูกอธิบายโดยอันตรกิริยาของ [AlH₄]⁻ (จาก NaAlH₄) กับหมู่ alkoxy (-OCH₃ และ/หรือ -OC₄H₉) ของ PcB แข่งกับอันตรกิริยาของ B---OCH₃ ของ LiBH₄ และ PcB โดยอันตรกิริยาระหว่าง [AlH₄]⁻ และ -OCH₃ (และ/หรือ -OC₄H₉) ถูกพิสูจน์และกล่าวถึงต่อไปโดยผลจากเทคนิค solid-state MAS NMR ในกรณีของ nano LiBH₄-PcB-MWCNT แม้ว่าอัตราส่วน U(B-H)/ U(C=O) (2.7) จะสูง

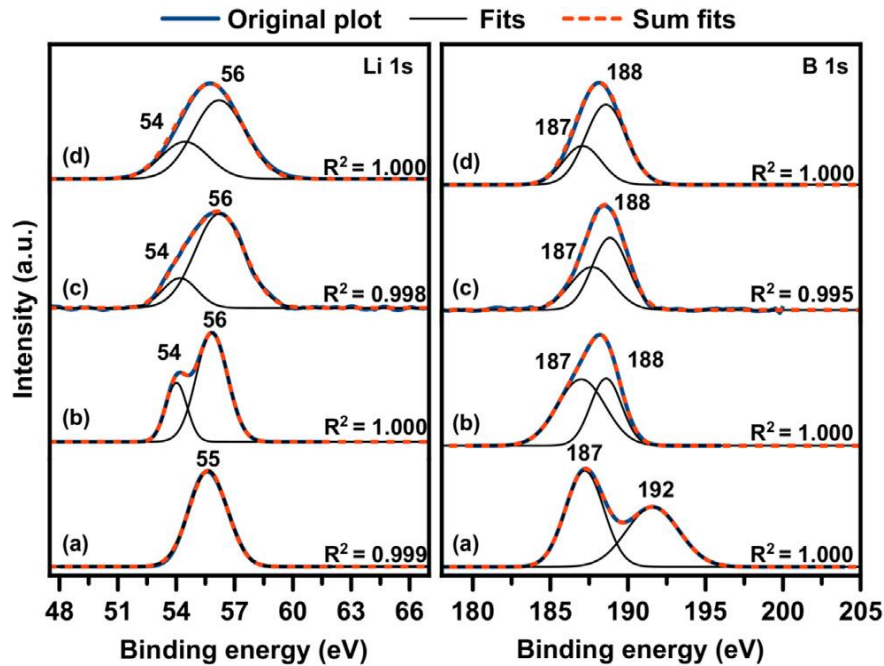
กว่า nano LiBH₄-PcB (0.6) แต่ปริมาณไฮโดรเจนปล่อยออกน้อยและจลนศาสตร์ช้าที่ถูกตรวจพบในช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาการปล่อยไฮโดรเจนเดียวกัน (6 ชั่วโมง) สามารถถูกอธิบายได้ว่าการกระจายตัวของ MWCNT ไม่เพียงแต่เป็นอุปสรรคทางกายภาพของอันตรกิริยาของ LiBH₄/PcB แต่อาจขัดขวางการแพร่ไฮโดรเจนผ่านก้อนตัวอย่าง ดังนั้น แม้ว่าความเสถียรทางความร้อนและอันตรกิริยาของ LiBH₄/PcB สามารถถูกเปลี่ยนแปลงโดยการเติม MWCNT แต่การกระจายตัวของ MWCNT ในตัวอย่างที่ถูกบรรจุในระดับนาโนเมตรควรถูกนำมาพิจารณา

ตารางที่ 2 แสดงพื้นที่ใต้พีค (Peak area) ของหมู่การสั่นแบบยืดของพันธะ B-H (U(B-H)) และการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O (U(C=O)) ที่ได้จากการทำ curve fitting (รูปที่ 5) และอัตราส่วน U(B-H)/ U(C=O) ของตัวอย่างการบรรจุระดับนาโนเมตร

ตัวอย่างบรรจุระดับนาโนเมตร	พื้นที่ใต้พีค (Peak area)		อัตราส่วนของ U(B-H)/ U(C=O)
	U(B-H) (2226-2386 cm ⁻¹)	U(C=O) (1730 cm ⁻¹)	
LiBH ₄ -PcB	109.5	171.2	0.6
LiBH ₄ -PcB-MWCNT	12.2	4.5	2.7
LiBH ₄ -NaAlH ₄ -PcB	48.4	17.1	2.8

นอกจากนี้ XPS ของ LiBH₄ และตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวถูกตรวจวัดเพื่อที่จะแสดงความสามารถในการป้องกันการเสื่อมสภาพของ LiBH₄ จากอากาศและความชื้นโดยการบรรจุในระดับนาโนเมตรใน PcB (nano LiBH₄-PcB) และใน PcB ที่มีการดัดแปลง (nano LiBH₄-PcB-MWCNT และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB) และการลดลงของอันตรกิริยาของ LiBH₄/PcB (B---OCH₃) หลังจากเติม MWCNT และ NaAlH₄ ลงใน nano LiBH₄-PcB จะถูกตรวจวัดโดยเทคนิค XPS จากรูปที่ 6 (a) สเปกตรัม XPS ของ Li 1s ของ LiBH₄ แสดงพีคเอกลักษณ์ของ Li₂O ที่ 55 eV ในกรณีของ B 1s พีคเอกลักษณ์ของ B_xO_y (x/y = 3) และ B₂O₃ ถูกตรวจพบที่ 187 และ 192 eV ตามลำดับ พีคเอกลักษณ์ของ Li₂O, B_xO_y (x/y = 3) และ B₂O₃ บ่งบอกถึงปฏิกิริยาของ LiBH₄ กับอากาศ และ/หรือความชื้น ซึ่งยืนยันความไม่เสถียรของ LiBH₄ ในสภาพแวดล้อมปกติ (25 °C ภายใต

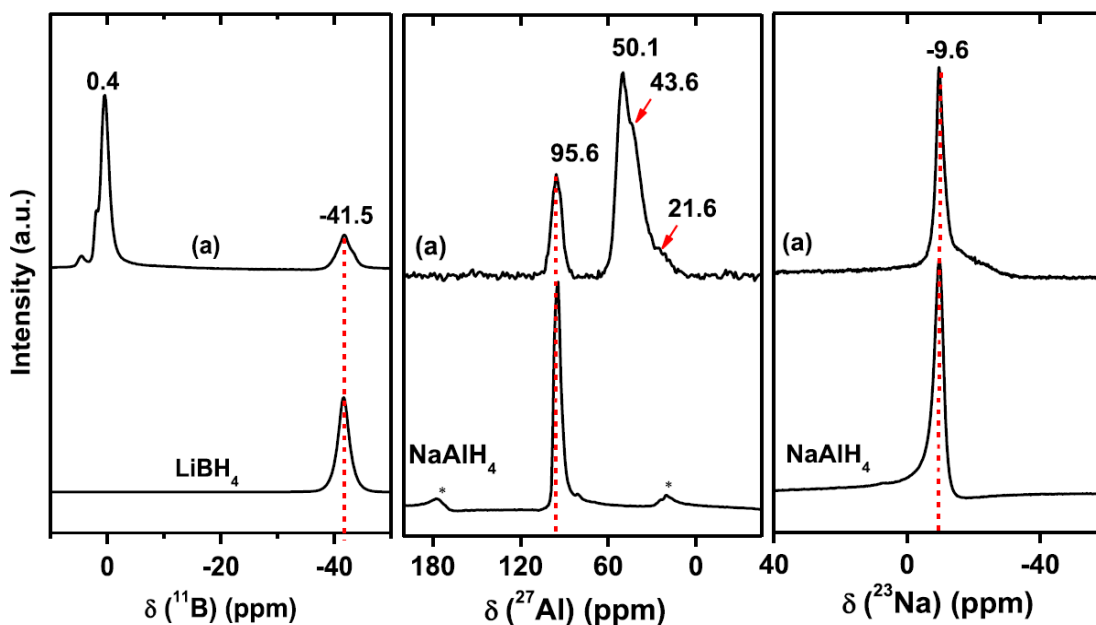
ความดันบรรยากาศ) ในกรณีของตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการทดสอบด้วยเทคนิค XPS ตัวอย่างจะถูกทิ้งไว้ในอากาศเป็นเวลา 3 วัน จากรูปที่ 6 (b)-(d) ตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวอย่างแสดงพีคเอกลักษณ์ของ Li 1s ของ LiBH_4 และ LiH ที่ 56 และ 54 eV ตามลำดับ สัญญาณของ LiBH_4 พบในตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวอย่างแสดงถึงความสามารถของพอลิเมอร์เมทริกซ์ PcB ในการป้องกันการเสื่อมสภาพของ LiBH_4 เนื่องจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและความชื้น ในกรณีของ LiH สามารถถูกอธิบายได้โดยการเกิดปฏิกิริยาการปล่อยไฮโดรเจนบางส่วนในระหว่างการเตรียมตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณการปล่อยไฮโดรเจนที่น้อยกว่าทฤษฎีในรอบที่ 1 (รูปที่ 1) สำหรับสเปกตรัมของ B 1s ตัวอย่างที่บรรจุในระดับนาโนเมตรทุกตัวอย่างแสดง 2 พีคที่ 187 และ 188 eV บ่งบอกถึง LiBH_4 และ B_xO_y ($x/y = 3$) ตามลำดับ สัญญาณของ B_xO_y ($x/y = 3$) บ่งชี้ถึงอันตรกิริยาระหว่าง $[\text{BH}]_4$ และ $-\text{OCH}_3$ ของ PcB ($\text{B}-\text{OCH}_3$) ด้วยกันกับการเกิดปฏิกิริยาการปล่อยไฮโดรเจนบางส่วนของ LiBH_4 สอดคล้องกับรูปแบบของ LiH (Li 1s) อย่างไรก็ตาม สามารถตั้งข้อสังเกตได้ว่าปริมาณสัมพัทธ์ของ B_xO_y (จากอันตรกิริยาของ $\text{B}-\text{OCH}_3$) ซึ่งเกี่ยวกับ LiBH_4 ที่ได้จาก nano LiBH_4 -PcB-MWCNT และ nano LiBH_4 - NaAlH_4 -PcB มีค่าน้อยกว่า nano LiBH_4 -PcB (สเปกตรัม B 1s ในรูปที่ 6 (b)-(d)) ซึ่งแสดงถึงการลดลงของอันตรกิริยา LiBH_4/PcB หลังจากการเติม MWCNT และ NaAlH_4 ลงใน nano LiBH_4 -PcB ตรงกันกับผลของ FTIR และการทำ curve fitting (รูปที่ 5)



รูปที่ 6 สเปกตรัม XPS ของ LiBH_4 (a), nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ (b), nano $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ (c) และ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ (d)

เพื่อที่จะยืนยันอันตรกิริยาอื่นๆระหว่าง $[\text{AlH}_4]^-$ กับหมู่ alkoxy ($-\text{OCH}_3$ และ/หรือ $-\text{OC}_4\text{H}_9$) ของ PcB ใน nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ เทคนิค solid-state ^{11}B , ^{27}Al , และ ^{23}Na MAS NMR จึงถูกนำมาใช้ จากรูปที่ 7 สเปกตรัม ^{11}B MAS NMR ของ LiBH_4 แสดงพีคเดียวที่ -41.5 ppm ขณะที่ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ แสดงพีคที่ -41.5 ppm และไหล่พีคที่ -42.7 ppm ตรงกันกับ LiBH_4 และ NaBH_4 ตามลำดับ บ่งบอกว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่าง LiBH_4 และ NaAlH_4 เล็กน้อยเกิดเป็น NaBH_4 ในระหว่างการเตรียมตัวอย่าง นอกจากนี้พบพีคของพันธะ B-O ในช่วง $0\text{-}20$ ppm โดยเฉพาะพีคหลักที่ 0.4 ppm ของ BO_4 ถูกพบใน nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ด้วยเช่นกัน ซึ่งบ่งบอกถึงอันตรกิริยา B---OCH_3 ระหว่าง LiBH_4 และ PcB ซึ่งสอดคล้องกับผล XPS ของ B 1s (รูปที่ 6 (d)) สำหรับ ^{27}Al MAS NMR, NaAlH_4 แสดงพีคเดียวที่ 95.6 ppm ในกรณีของ nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ สัญญาณของ NaAlH_4 (95.6 ppm) ถูกตรวจพบด้วยกับกับ aluminium alkoxide $[\text{Al}(\text{OR})_3]_n$ โดยที่ R สามารถเป็นหมู่ methyl ($-\text{CH}_3$) หรือ butyl ($-\text{C}_4\text{H}_9$) ใดๆอย่างหนึ่งของกิ่งพอลิเมอร์ PcB ที่ 50.1 และ 43.6 ppm ดังนั้น สามารถพิสูจน์ได้ว่าไม่ได้มีเฉพาะอันตรกิริยาของ B---OCH_3 ที่เกิดใน nano $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ แต่ยังมี Al---OCH_3

และ/หรือ Al---OC₄H₉, ด้วย เนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่าง [AlH₄]⁻ และ PcB (Al---OCH₃ และ/หรือ Al---OC₄H₉) ส่งผลให้อันตรกิริยา B---OCH₃ (ระหว่าง LiBH₄ และ PcB) ลดลง จึงนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของ [BH]₄⁻ อิสระและปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล titration, FTIR และ B 1s XPS (รูปที่ 1 (C), 5 และ 6 (d)) ที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกและ [BH]₄⁻ ที่ได้รับจาก nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB สูงกว่า nano LiBH₄-PcB อย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ช่วงไหล่ที่ 21.6 ppm ของ β-AlH₃ ถูกตรวจพบ (²⁷Al MAS NMR ในรูปที่ 7) สำหรับ ²³Na MAS NMR พบว่า NaAlH₄ บริสุทธิ์แสดงพีคเดี่ยวที่ -9.6 ppm ในขณะที่ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB ให้พีคหลักที่ -9.6 ppm สำหรับ NaBH₄ สรุปได้ว่าการเติม NaAlH₄ ในปริมาณที่น้อยลงใน nano LiBH₄-PcB ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง [AlH₄]⁻ กับ -OCH₃ และ/หรือ -OC₄H₉ ของ PcB (Al---OCH₃ และ/หรือ Al---OC₄H₉) ซึ่งส่งผลในการลดลงของอันตรกิริยา LiBH₄/PcB



รูปที่ 7 สเปกตรัม solid-state ¹¹B, ²⁷Al, และ ²³Na MAS NMR ของ LiBH₄, NaAlH₄, และ nano LiBH₄-NaAlH₄-PcB

บทที่ 4

บทสรุป

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการจัดเก็บไฮโดรเจนของการบรรจุระดับนาโนเมตรของ LiBH_4 ในโพลีเมทิลเมตาคริเลต-โค-บิวทิลเมตาคริเลต (PcB) ที่ได้รับการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน และการลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB โดยการเติมมัดทิวอลคาร์บอนนาโนทิวบ์ (MWCNT) และ NaAlH_4 ซึ่งได้แก่ $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ตามลำดับ ซึ่งพบว่า ปริมาณของแก๊สที่ปล่อยออกมาเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของ PcB ที่อุณหภูมิ 120 C (อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบการปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง) ของ นาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ คิดเป็น 64.3 % เมื่อเทียบกับปริมาณแก๊สไฮโดรเจน ในขณะที่ นาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และ นาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ ปล่อยออกมาเพียง 9.0 และ 7.9 % ตามลำดับ ในส่วนของอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB (B---OCH_3) ถูกศึกษาในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค FT-IR โดยทำการวัดอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคระหว่างพีคโหมคการสั่นแบบยืดของพันธะ B-H (จาก LiBH_4) กับพีคการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O (จาก PcB) (U(B-H)/U(C=O)), ซึ่งจะสอดคล้องกับปริมาณของหมู่ $[\text{BH}_4]$ เมื่อเทียบกับปริมาณของ PcB ซึ่งหากอัตราส่วนของ U(B-H)/U(C=O) มีมาก แสดงว่าปริมาณของหมู่ $[\text{BH}_4]$ อิสระที่ไม่ได้เกิดอันตรกิริยากับ PcB มีมากขึ้นหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคืออันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB ลดลงนั่นเอง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนของ U(B-H)/U(C=O) ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ มีค่าเท่ากับ 0.6 ในส่วนของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ มีค่าเป็น 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ นอกจากนี้ สเปกตรัมของ B 1s ที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS ยังชี้ให้เห็นว่าสัดส่วนปริมาณของ B_xO_y (จากอันตรกิริยา B---OCH_3) เมื่อเทียบกับ LiBH_4 ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ มีค่าต่ำกว่าของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB}$ จึงสามารถสรุปได้ว่า อันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB ลดลงเมื่อเติม MWCNT และ NaAlH_4 ถึงแม้ว่าการเติม MWCNT ลงในการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ใน PcB จะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนและช่วยลดอันตรกิริยาระหว่าง LiBH_4/PcB แต่ในด้านจลนพลศาสตร์ของการปลดปล่อยไฮโดรเจนนั้นยังไม่ได้ดีเท่าที่ควร ซึ่งทั้งนี้ทั้งนั้นอาจเนื่องมาจากการกระจายตัวของ MWCNT ในตัวอย่างที่ไปขัดขวางการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

บรรณานุกรม

- [1] Liu B.H., Zhang B.J., Jiang Y. Hydrogen storage performance of $\text{LiBH}_4+1/2\text{MgH}_2$ composites improved by Ce-based additives. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36: 5418–24.
- [2] Cahen S., Eymery J.B., Janot R., Tarascon J.M. Improvement of the LiBH_4 hydrogen desorption by inclusion into mesoporous carbons. *J Power Sources* 2009; 189:902–8.
- [3] Liu X., Peaslee D., Jost C.Z., Majzoub E.H. Controlling the Decomposition Pathway of LiBH_4 via Confinement in Highly Ordered Nanoporous Carbon. *J Phys Chem C* 2010; 114: 14036–41.
- [4] Zhao Y., Jiao L., Liu Y., Guo L., Li L., Liu H., et al. A synergistic effect between nanoconfinement of carbon aerogels and catalysis of CoNiB nanoparticles on dehydrogenation of LiBH_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 917–26.
- [5] Gosalawite-Utke R., Nielsen T.K., Saldan I., Laipple D., Cerenius Y., Jensen T.R., 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.
- [6] Xia G., Meng Q., Guo Z., Gu Q., Liu H., Liu Z., et al. Nanoconfinement significantly improves the thermodynamics and kinetics of co-infiltrated $2\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ composites: Stable reversibility of hydrogen absorption/resorption. *Acta Mater* 2013; 61: 6882–93.
- [7] Javadian P., Jensen T.R. Enhanced hydrogen reversibility of nanoconfined $\text{LiBH}_4\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 9871–6.
- [8] Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Carotenuto G., Nicolais L. Hydrogen sorption in metal-polymer composites: the role of interfaces. *J Appl Phys* 2009; 105: 083513.
- [9] Jeon K.J., Moon H.R., Ruminski A.M., 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.

- [10] Huang J., Yan Y., Ouyang L., Wang H., Liu J., Zhu M. Increased air stability and decreased dehydrogenation temperature of LiBH_4 via modification within poly(methyl methacrylate). *Dalton Trans* 2014; 43: 410–3.
- [11] Gosalawit–Utke R., Meethom S., Pistidda C., Milanese C., Laipple D., Saisopa T., et al. Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA–co–BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 5019–29.
- [12] Swain S.K., Jena I. Polymer/carbon nanotube nanocomposites: A novel material. *Asian J Chem* 2010; 22: 1–15.
- [13] Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J. Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites. *Macromol Rapid Commun* 2002; 23: 761–5.
- [14] Shi Q., Yu X., Feidenhans R., Vegge T. Destabilized LiBH_4 – NaAlH_4 Mixtures Doped with Titanium Based Catalysts. *J Phys Chem C* 2008; 112: 18244–8.
- [15] Ravnsbæk D.B., Jensen TR. Tuning hydrogen storage properties and reactivity: Investigation of the LiBH_4 – NaAlH_4 system. *J Phys Chem Solids* 2010; 71: 1144–9.
- [16] Schwartz A.M. The Benzophenone/Ketyl Tetrahydrofuran (THF) Still. *Chem Eng News* 1978; 24: 88.
- [17] Kashiwagi T., Inaba A., Brown E.J., 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.
- [18] Kashiwagi T., Inaba A., Hamins A. Behavior of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polym Degrad Stab* 1989; 26: 161–84.
- [19] Lekesiz T.O., Kaleli K., Uyar T., Kayran C., Hacaloglu J. Preparation and characterization of polystyrene–b–poly(2–vinylpyridine) coordinated to metal or metal ion nanoparticles. *J Anal Appl Pyrol* 2014; 106: 81–5.

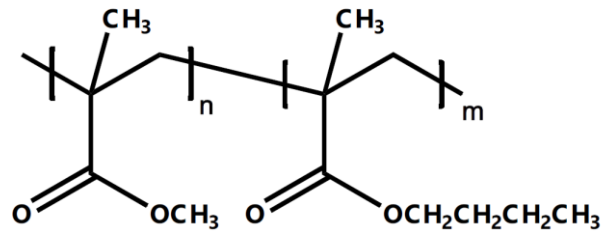
- [20] Xuanhui Q., Ping L., Zhang L., Qi W., Iqbal M.Z., Rafique M.Y., et al. Superior Catalytic Effects of Nb_2O_5 , TiO_2 , and Cr_2O_3 Nanoparticles in Improving the Hydrogen Sorption Properties of NaAlH_4 . *J Phys Chem C* 2012; 116: 11924–38.
- [21] Duan G., Zhang C., Li A., Yang X., Lu L., Wang X. Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template. *Nanoscale Res Lett* 2008; 3: 118–22.
- [22] Matsushita A., Ren Y., Matsukawa K., Inoue H., Minami Y., Noda I., et al. Two-dimensional Fourier-transform Raman and near-infrared correlation spectroscopy studies of poly(methyl methacrylate) blends. Immiscible blends of poly(methyl methacrylate) and atactic polystyrene. *Vib Spec* 2000; 24: 171–80.
- [23] Pierce J.A., Jackson R.S., Van Every K.W., Griffiths P.R., Gao H. Combined deconvolution and curve fitting for quantitative analysis of unresolved spectral bands. *Anal Chem* 1990; 62: 477–84.
- [24] Xiong Y., Chen G., Guo S., Li G. Lifetime prediction on NBR composite sheet in aviation kerosene by using nonlinear curve fitting of ATR-FTIR spectra. *J Ind Eng Chem* 2013; 19: 1611–6.
- [25] <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [26] Deprez E., Munoz-Marquez M.A., Jimenez de Haro M.C., Palomares F.J., Soria F., Dornheim M., et al. Combined x-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope studied of the LiBH_4 - MgH_2 reactive hydride composite with and without a Ti-based additive. *J Appl Phys* 2011; 109: 014913.
- [27] Fang Z.Z., Kang X.D., Yang Z.X., Walker G.S., Wang P. Combined Effects of Functional Cation and Anion on the Reversible Dehydrogenation of LiBH_4 . *J Phys Chem C* 2011; 115: 11839–45.
- [28] Choi Y.J., Sohn H.Y., Fang Z.Z., Kim C., Bowman, Jr R.C., et al. Reaction Mechanisms in the $\text{Li}_3\text{AlH}_6/\text{LiBH}_4$ and Al/LiBH_4 Systems for Reversible Hydrogen Storage. Part 2: Solid-State NMR Studies. *J Phys Chem C* 2011; 115: 6048–56.

- [29] Garroni S., Milanese C., Pottmaier D., Mulas G., Nolis P., Girella A., et al. Experimental Evidence of $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ and Na Formation in the Desorption Pathway of the $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ System. *J Phys Chem C* 2011; 115: 16664–71.
- [30] MacKenzie K.J.D., Smith M.E. “Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials”, Pergamon (2002).
- [31] Wu X., Youngman R.E., Dieckmann R. Sodium tracer diffusion and ^{11}B NMR study of glass of the type $(\text{Na}_2\text{O})_{0.17}(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{0.83-x}$. *J Non-Cryst Solids* 2013; 378: 168–76.
- [32] Wu J., Potuzak M., Stebbins J.F. High-temperature in situ ^{11}B NMR study of network dynamics in boron-containing glass-forming liquids. *J Non-Cryst Solids* 2011; 357: 3944–51.
- [32] Nielsen T.K., Javadian P., Polanski M., Besenbacher F., Bystrzycki J., Skibsted J., et al. Nanoconfined NaAlH_4 : prolific effects from increased surface area and pore volume. *Nanoscale* 2014; 6: 599–607.
- [34] Kříž O., Čásenský B., Lyčka A., Fusek J., Heřmánek S. ^{27}Al NMR behavior of aluminium alkoxides. *J Magn Reson* 1969; 60: 375–81.
- [35] Hwang S.J., Bowman Jr R.C., Graetz J., Reilly J.J., Langley W., Jensen C.M. NMR studies of the aluminium hydride phases and their stabilities. *J Alloys Compd* 2007; 446–447: 290–5.
- [36] Rude L.H., Filsø U., D’Anna V., Spyratou A., Richter B., Hino S., et al. Hydrogen–fluorine exchange in NaBH_4 – NaBF_4 . *Phys Chem Chem Phys* 2013; 15: 18185–94.

บทที่ 5

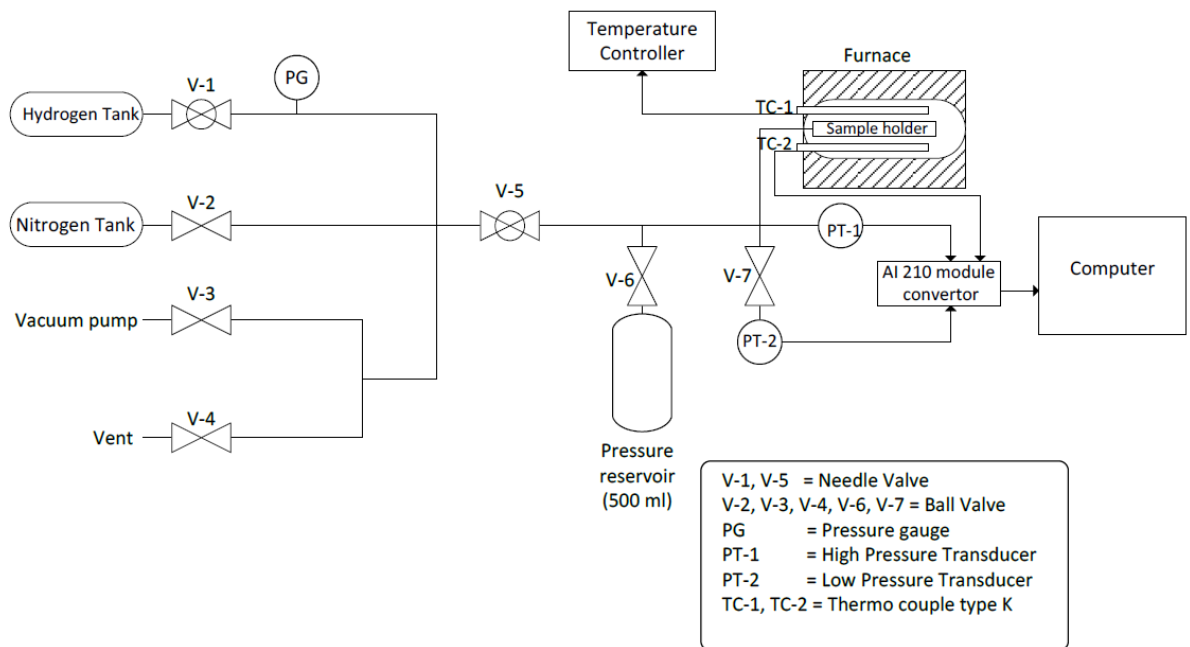
ภาคผนวก

1. โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการบรรจุระดับนาโนของ LiBH_4 ในงานวิจัยนี้



รูปที่ S1. โครงสร้างทางเคมีของโพลีเมทิลเมตาครีเลต-โค-บิวทิลเมตาครีเลต (PMMA-co-BM).

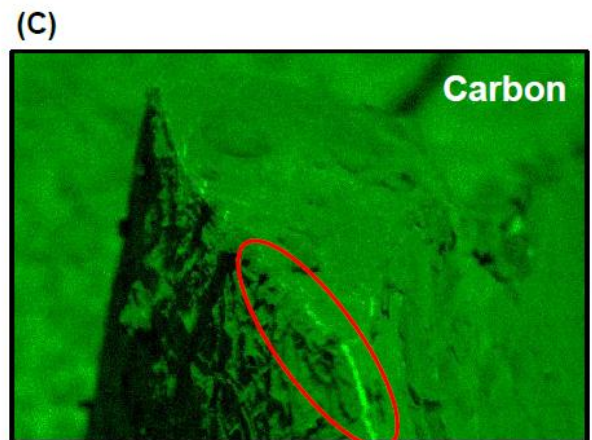
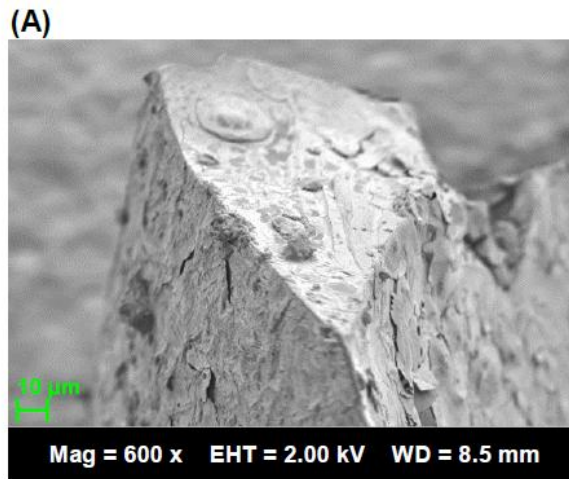
2 เครื่อง Sievert-type apparatus

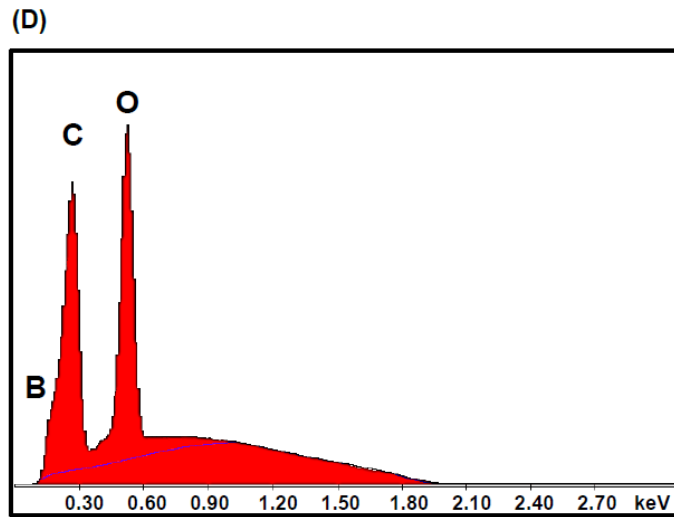


รูปที่ S2. แผนผังจำลองรูปแบบของเครื่อง Sievert-type apparatus ที่จัดทำขึ้นสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3 ผลการศึกษาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)-energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) - elemental (mapping)

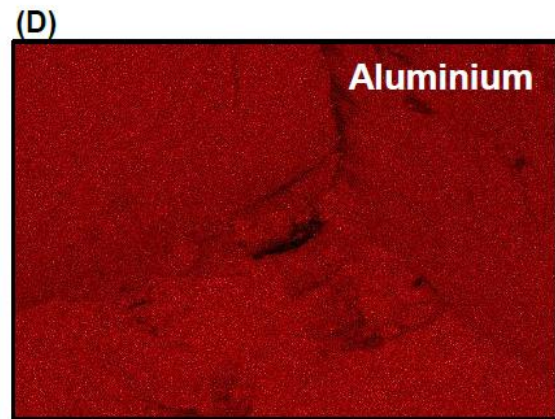
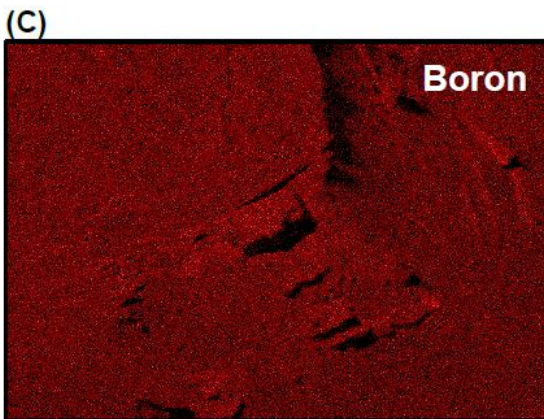
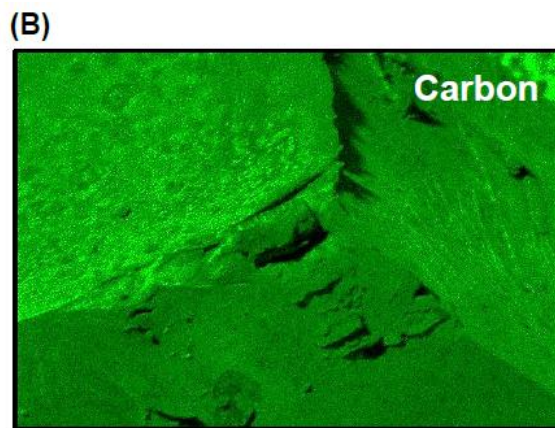
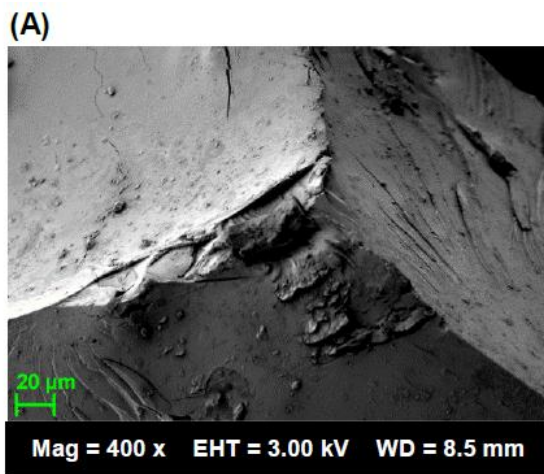


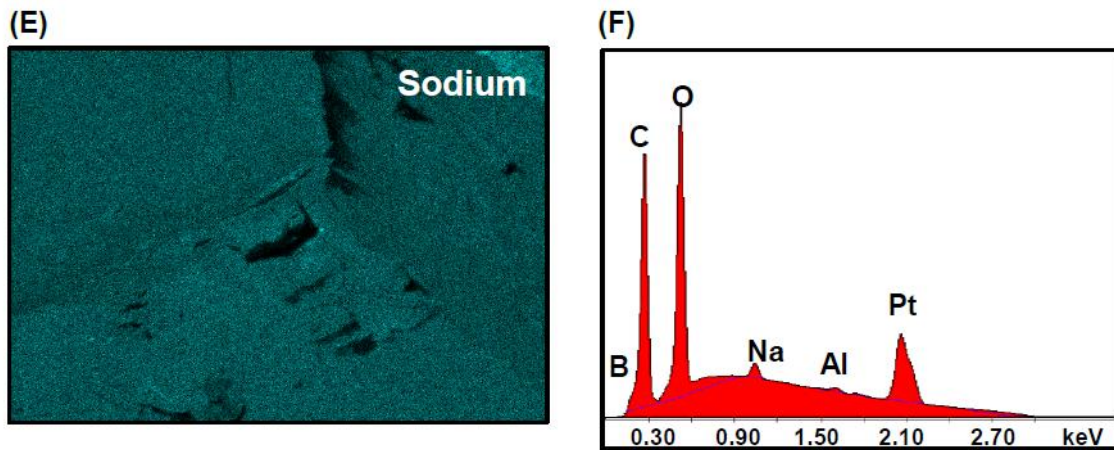


รูปที่ S3. ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ (A), boron mapping mode (B), carbon mapping mode (C), และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (D)

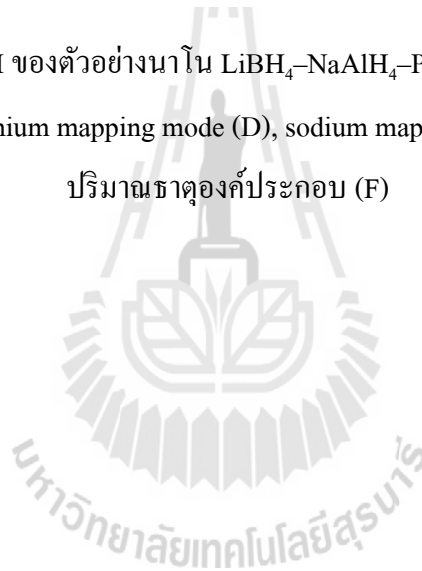
เทคนิค SEM-EDS-mapping ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวและการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ และนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ โดยรูปที่ S3 (A) แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-PcB-MWCNT}$ บริเวณที่จะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-mapping จากรูปที่ S3(B) และ (C) พบว่ามีการกระจายตัวที่ดีของธาตุโบรอน (B) และคาร์บอน (C) จาก LiBH_4 และ PcB (รวมถึง MWCNT) นอกจากนี้ ในรูปที่ S3(C) ยังพบจุดสีเขียวสว่างที่มีลักษณะเป็นเส้นอยู่บนผิวของตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของธาตุคาร์บอนที่มาจาก MWCNT จากงานวิจัยที่ผ่านมา การกระจายตัวของ MWCNT ในพอลิเมอร์ชนิด โพลีเมทิลเมตาคริเลต (PMMA) จะดีขึ้นเมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวของ MWCNT โดยการเติมหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เช่น อัลคิล ไฮเลน (alkyl silane) [1], เอมีน (amine) และหมู่คาร์บอกซิล(carboxyl groups) [2] ซึ่งก็จะส่งผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PMMA อีกด้วย [3] รูปที่ S3 (D) แสดงสัญญาณของคาร์บอน (C) (จาก PcB และ MWCNT) และออกซิเจน (O) (จาก PcB) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลัก ร่วมกับสัญญาณของโบรอน (B) จาก LiBH_4 ในกรณีของลิเทียม (Li) จาก LiBH_4 จะไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค EDS เนื่องจากเป็นธาตุที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

ภาพถ่ายจากกล้อง SEM บริเวณที่จะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS-mapping สำหรับตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ แสดงในรูปแบบที่ S4 (A) โดยจะเห็นว่าในตัวอย่างมีการกระจายตัวที่ดีของธาตุคาร์บอน, โบรอน, อะลูมิเนียม (Al), และโซเดียม (Na) จาก PcB, LiBH_4 , และ NaAlH_4 (ดังรูปที่ S4 (B), (C), (D), และ (E)). นอกจากนี้ สัญญาณของธาตุต่างๆ ทั้ง B, Na, Al, รวมถึงธาตุ C และ O จาก PcB และแพลททินัม (Pt) ที่เป็นสารเคลือบผิวตัวอย่าง ได้ถูกวิเคราะห์ออกมาในเชิงปริมาณดังแสดงในรูปแบบที่ S4 (F).





รูปที่ S4. ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของตัวอย่างนาโน $\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4\text{-PcB}$ (A), carbon mapping mode (B), boron mapping mode (C), aluminium mapping mode (D), sodium mapping mode (E), และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (F)



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 Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolores 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

