

จงสุทธานมณี สิทธิเวช : การกักอัด Li-N-H ในการเก็บไฮโดรเจน เพื่อการปรับปรุงคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ และยับยั้งการปลดปล่อย NH₃ (COMPACTION OF Li-N-H BASED HYDROGEN STORAGE FOR KINETIC IMPROVEMENT AND SUPPRESSION OF NH₃ RELEASE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อุทเคอ, 56 หน้า

คำสำคัญ: การดูดซับไฮโดรเจน/ไฮไดรด์ของโลหะ/ จลนพลศาสตร์ / ท่อนาโนคาร์บอน/ การจัดเก็บไฮโดรเจน/ โลหะทรานซิชัน/ การผันกลับได้/ การปลดปล่อยไฮโดรเจน

ลิเทียมเอไมด์ (LiNH₂) เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีแนวโน้มในการกักเก็บไฮโดรเจนได้ดี เนื่องจากมีปริมาณไฮโดรเจนตามทฤษฎีสูง (8.7 wt. %) อย่างไรก็ตาม ก๊าซแอมโมเนีย (NH₃) ที่ปล่อยออกมาระหว่างการสลายตัวของ LiNH₂ จะเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิง (PEMFCs) แม้ว่าจะใช้สารประกอบไฮไดรด์ (RHC) ระหว่าง LiNH₂ และ LiH ที่สามารถแก้ปัญหานี้ได้ แต่มีการสังเกตว่ามีการปล่อย NH₃ บางส่วนและจลนพลศาสตร์ที่ไม่ดีด้วยเมื่อจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น จึงมีการเสนอวิธีการบำบัดผสมสารด้วยลูกบอลที่ใช้พลังงานการหมุนสูงรวมทั้งเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งจำพวกคาร์บอนเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของสารประกอบ LiNH₂-LiH ในงานปัจจุบัน มีการแสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันแฮไลด์ (TiF₄) และท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังหลายชั้น (MWCNTs) ต่อประสิทธิภาพการปลดปล่อยและกักเก็บไฮโดรเจนของ LiNH₂-LiH ที่ถูกกักอัดและบรรจุในถังเก็บไฮโดรเจนขนาดเล็ก ซึ่งแสดงผลการเร่งปฏิกิริยาของ TiF₄ ต่อการแตกตัว/การรวมตัวกันใหม่ของไฮโดรเจนรวมถึงการนำความร้อนที่ดีขึ้นและการซึมผ่านของไฮโดรเจนจากท่อ MWCNTs และเป็นประโยชน์ต่อการดูดซับไฮโดรเจนที่แสดงในผลการทดลองโดยปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวและอุณหภูมิที่ต่ำกว่าในช่วง 150-350 °C (100 °C จาก LiNH₂-LiH ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งที่ถูกกักอัดเช่นเดียวกัน) ร่วมกับช่วงอุณหภูมิที่ราบและอัตราการไหลของไฮโดรเจนคงที่ (50 sccm) สูงสุด 30 นาทีระหว่างกระบวนการปลดปล่อยไฮโดรเจนด้วยแท่งกักเก็บสารขนาดเล็ก ความจุของไฮโดรเจนในระหว่างรอบการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน เพิ่มขึ้นจาก 1.90-2.40 เป็น 3.10-4.70 โดยน้ำหนัก % H₂ (ตั้งแต่ 29 ถึง 80% ของความจุทางทฤษฎี) ที่น่าสนใจคือ Li₅TiN₃ ที่ตรวจพบได้จากการหมุนเวียนรอบการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน จะดูดซับ NH₃ เพื่อสร้างสารประกอบ Li₅TiN₃(NH₃)_x มีส่วนสนับสนุนคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนของระบบ LiNH₂-LiH อย่างไรก็ตาม การขยายตัว/การหดตัวของตัวอย่างเม็ดเมื่อรอบการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการเสีรูปร่างและ/หรือรอยแตก อาจทำให้เกิดการปลดปล่อย NH₃ ระหว่างจำนวนรอบที่มากขึ้น เช่นนี้จึงมีการเสนอแนวคิดในการประกบเม็ด LiNH₂-LiH ด้วยชั้นของสาร LiH ปริมาณ 10-30 wt. %

พบว่าเม็ด $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ ที่ประกอบด้วย LiH ไม่แสดงสัญญาณของการปล่อย NH_3 ด้วยความจุ H_2 3.5–4.0 wt. % ในรอบที่ 1 เมื่อวนเป็นรอบ (รอบที่ 2-6) การสลายตัวของเม็ด $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ ที่ประกอบด้วย 10 wt. % LiH แสดงสัญญาณ NH_3 ในขณะที่มี 30 wt. % LiH ปล่อยเฉพาะ H_2 ที่มีความจุ 2.3–2.6 โดยน้ำหนัก % H_2 ไม่เพียงแต่การปลดปล่อยไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพและกระบวนการย้อนกลับของตัวอย่างที่มีน้ำหนัก 30 wt. % $\text{LiH-sandwiched LiNH}_2\text{-LiH}$ ถูกอธิบายโดยผลการทดลองที่เพียงพอและความเสถียรเชิงกลของชั้น LiH ในเม็ดสารตัวอย่างเท่านั้น แต่ยังรวมถึงการก่อตัวของเฟสที่แอคทีฟใหม่ ($\text{LiH}_{1-x}\text{F}_x$ และ $\text{Li}_2\text{NH}_{1-y}\text{F}_y$) อีกด้วย



สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา จรัสชาวัฒน์ วัชรินทร์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ.อ.อ.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 1/43

CHONGSUTTHAMANI SITTHIWET : COMPACTION OF Li-N-H BASED HYDROGEN STORAGE FOR KINETIC IMPROVEMENT AND SUPPRESSION OF NH₃ RELEASE.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. RAPEE UTKE. Ph.D. 56 pp.

Keyword : HYDROGEN SORPTION/ METAL HYDRIDES/ KINETICS / CARBON NANOTUBES/ HYDROGEN STORAGE/ TRANSITION METALS/ REVERSIBILITY/ DEHYDROGENATION

Lithium amide (LiNH₂) is one of the most promising hydrogen storage materials due to its high theoretical hydrogen content (8.7 wt. %) and low cost. However, NH₃ gas released during LiNH₂ decomposition is poisonous for PEMFCs' catalysts. Although the reactive hydride composites (RHCs) between LiNH₂ and LiH can solve this problem, partial emission of NH₃ and poor kinetics with the enhanced cycling numbers are observed. High-energy ball milling as well as catalytic and additive doping have been proposed to improve the properties of LiNH₂-LiH composite. In the present work, the effects of transition metal-based catalyst (TiF₄) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on de/rehydrogenation performance of compacted LiNH₂-LiH in small hydrogen storage tank are discussed. Catalytic effects of TiF₄ on hydrogen dissociation/recombination and the improved thermal conductivity and hydrogen permeability from MWCNTs benefit hydrogen sorption. The single-step reaction and lower temperature in range of 150-350 °C (100 °C lower than the compacted LiNH₂-LiH without additives) together with long plateau temperature and constant hydrogen flow rate (50 sccm) up to 30 min during dehydrogenation in the small tank are presented. The hydrogen capacities during de/rehydrogenation cycles increase from 1.90-2.40 to 3.10-4.70 wt. % H₂ (from 29 to up to 80% of theoretical capacity). Interestingly, Li₅TiN₃ detected upon cycling absorbs NH₃ to form Li₅TiN₃(NH₃)_x, favoring hydrogen sorption properties of LiNH₂-LiH system. However, the expansion/contraction of the pellet samples upon de/rehydrogenation cycles results in deformation and/or cracks. This possibly causes NH₃ release during cycling. The idea of sandwiching LiNH₂-LiH pellet with LiH layers (10-30 wt. %) is proposed. The LiH-sandwiched LiNH₂-LiH pellets show no sign of NH₃ release with the hydrogen capacities of 3.5-4.0 wt. % H₂ in the 1st cycle. Upon cycling (the 2nd-6th cycles), the decomposition of LiH-sandwiched LiNH₂-LiH

pellets with 10 wt. % LiH shows NH_3 signal, while that with 30 wt. % LiH releases only hydrogen with the storage capacities of 2.3–2.6 wt. % H_2 . Effective dehydrogenation and reversibility of the 30 wt. % LiH-sandwiched LiNH_2 -LiH pellet are explained by not only sufficient content and mechanical stability of LiH layers but also the formation of the new active phases ($\text{LiH}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Li}_2\text{NH}_{1-y}\text{F}_y$).



School of Chemistry
Academic Year 2022

Student's Signature Chang Suthammami Sittihivet
Advisor's Signature Rapee Uta
Co-advisor's Signature 108