

Abstract

Project Code: RSA5880002

Project Title: Nanoencapsulation of metal hydrides and catalysts into activated carbon nanofibers for solid-state reversible hydrogen storage materials

Investigator: Assoc. Prof. Dr. Rapee Utke

School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology,

E-mail address: rapee.g@sut.ac.th

Project Period: 3 years

This research work begins with the preparation of activated carbon nanofibers (ACNF) by carbonization and activation of polyacrylonitrile (PAN)-based electrospun nanofibers. ACNF with various surface areas and pore volumes of 509-2752 m²/g and 0.38-2.17 mL/g, respectively, are prepared for nanoconfinement of LiBH₄. The higher the surface area and pore volume, the more the effectiveness of nanoconfinement. Dehydrogenation temperature of LiBH₄ significantly decreases by 170 °C with highly reversible hydrogen content up to 7.1 wt. %. Besides, ACNF is used as catalyst for improving kinetics of 2LiBH₄-MgH₂ due to its electronegative surface, good thermal conductivity, and hydrogen diffusion. By doping with 30 wt. % ACNF, dehydrogenation temperatures of MgH₂ and LiBH₄ reduce by 65 and 72 °C, respectively, with capacity of 8.4 wt. % H₂. Furthermore, our work has been extended to small hydrogen storage tank (~60 g) with packing volume of 93 mL. Due to low cost and good reversibility, MgH₂ is preliminary chosen for upscaling by doping with 5 wt. % of transition metal-based catalyst (TiF₄) and activated carbon (AC). Homogeneous heat transfer along the tank radius (~17.5 mm) are observed. Upon 15 hydrogen release and up take cycles (T=250-300 °C under 1-15 bar H₂), gravimetric and volumetric capacities up to 4.46 wt. % H₂ and 28 gH₂/L, respectively, are achieved. However, heat management, especially during exothermic hydrogenation should be developed to obtain high storage capacity. The last part of this report deals with construction and calibration of test stations for kinetics (laboratory and tank scales) and thermodynamics of hydrides as well as hydrogen physisorption isotherm of porous materials. All test stations are in good condition and ready to be used. Our future work is extended to hydrogen

storage tanks based on both chemical absorption (hydrides) and physisorption (carbon materials with high surface area and porosity). Not only the research and development on material-based performances in laboratory scales, but also the design and fabrication of storage tank with heat management, packing technique of hydrogen-storage materials, and integration of hydrogen storage tank with fuel cells are included in the recent proposal submitted to TRF Mid-Career Research Grant 2019.

Keywords : Nanoconfinement, hydride materials, kinetics and thermodynamics, hydrogen capacity, carbon

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA5880002

ชื่อโครงการ: การกักเก็บระดับนาโนเมตรของสารประกอบไฮโดรและตัวเร่งปฏิกิริยาในเส้นใยคาร์บอน
ก่อกัมมันต์ระดับนาโนเมตร เพื่อเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนประเภทของแข็งที่เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้

ชื่อนักวิจัย: รศ.ดร.ระพี อุทเคอ สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุ
รนารี 111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

E-mail Address: rapee.g@sut.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

รายงานการวิจัยนี้เริ่มจากการเตรียมเส้นใยคาร์บอนก่อกัมมันต์ระดับนาโนเมตร (activated carbon nanofibers, ACNF) โดยการเผาที่อุณหภูมิสูงและการปรับปรุงคุณสมบัติของเส้นใยระดับนาโนเมตรของพอลิอะคริโลไนไตรที่เตรียมจากเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง พื้นผิวและปริมาตรรูพรุนของ ACNF (สำหรับกักเก็บ LiBH_4 ในระดับนาโนเมตร) มีค่า $509\text{--}2752\text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.38\text{--}2.17\text{ mL/g}$ ตามลำดับ ACNF ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงสามารถกักเก็บ LiBH_4 ในระดับนาโนเมตรได้อย่างมีประสิทธิภาพ อุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 ลดลง $170\text{ }^\circ\text{C}$ และมีค่าความจุไฮโดรเจนผันกลับได้ $7.1\text{ wt. \%}$ หลังจากถูกกักเก็บใน ACNF นอกจากนี้ ACNF ยังถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับสารประกอบคอมโพสิต $2\text{LiBH}_4\text{--MgH}_2$ เนื่องจากพื้นผิวที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง นำความร้อนได้ดี และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจนได้ จากการเติม ACNF ($30\text{ wt. \%}$) สามารถลดอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ LiBH_4 และ MgH_2 ได้ 65 และ $72\text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ พร้อมกับค่าความจุไฮโดรเจนที่สูงถึง $8.4\text{ wt. \%}$ ต่อมาคณะผู้วิจัยได้ขยายขอบเขตงานวิจัยสู่ถึงกักเก็บไฮโดรเจนขนาดเล็ก ($\sim 60\text{ g}$) ที่มีปริมาตรบรรจุ 93 mL ด้วยราคาที่ถูกลงและการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ดีที่ MgH_2 จึงถูกเลือกสำหรับการขยายความจุในขั้นต้นนี้ โดยการเติม $5\text{ wt. \%}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบโลหะทราซิชัน (TiF_4) และคาร์บอนก่อกัมมันต์ (activated carbon, AC) จากการทดลองพบว่าการนำความร้อนที่ดีในแนวนอน (17.5 mm) ของถังกักเก็บ หลังจากปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน 15 รอบ (อุณหภูมิ = $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดัน $1\text{--}15\text{ bar H}_2$) พบว่าความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนักและปริมาตรมากที่สุดถึง $4.46\text{ wt. \% H}_2$ และ $28\text{ gH}_2/\text{L}$ ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามการจัดการความร้อนภายในระบบถึงกักเก็บไฮโดรเจนโดยเฉพาะอย่างยิ่งในระหว่างปฏิกิริยา

กักเก็บไฮโดรเจนซึ่งคายความร้อนจำเป็นต้องได้รับการพัฒนาหากต้องการเพิ่มค่าความจุไฮโดรเจน ส่วนสุดท้ายสำหรับรายงานนี้เกี่ยวข้องกับการสร้างและการสอบเทียบมาตรฐานของชุดทดสอบคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ (ระดับห้องปฏิบัติการและถึงกักเก็บ) คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ และไอโซเทอมการดูดซับไฮโดรเจนของวัสดุรูพรุน งานวิจัยในอนาคตจะถูกขยายสู่การพัฒนาถึงกักเก็บไฮโดรเจนทั้งประเภทการดูดกลืนทางเคมี (สารประกอบไฮไดรด์) และการดูดซับ (วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูง) โดยเน้นการพัฒนาประสิทธิภาพการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุในระดับห้องปฏิบัติการ การออกแบบและขึ้นรูปถึงกักเก็บที่มีการจัดการความร้อนที่ดี เทคนิคการบรรจุวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน และการใช้งานถึงกักเก็บไฮโดรเจนกับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งทั้งหมดนี้ถูกรวบรวมและนำเสนอในข้อเสนอโครงการเพื่อขอรับทุนสนับสนุนนักวิจัยรุ่นกลาง ปี พ.ศ. 2562 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว)

คำหลัก: การบรรจุระดับนาโนเมตร วัสดุไฮไดรด์ จลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ ความจุไฮโดรเจน คาร์บอน