



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซ
ไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก
Development of Mg based alloys with additives for
storing Hydrogen as an alternative energy

ผศ.ดร.สายสมร นิยมสรวนุ

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 256108A1080035
สัญญาเลขที่ 185/2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซ
ไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก
Development of Mg based alloys with additives for
storing Hydrogen as an alternative energy

ผศ.ดร.สายสมร นียมสรวณู
คณะอักษรณั มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

ตุลาคม 2560

กิตติกรรมประกาศ
(Acknowledgement)

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2561 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 185/2561

คณะผู้วิจัย

บทคัดย่อ

แมกนีเซียมไฮไดรด์ (MgH_2) เป็นวัสดุสำคัญชนิดหนึ่งในการวัสดุกักเก็บพลังงานไฮโดรเจน อย่างไรก็ตาม กระบวนการทางจลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของการสร้างพันธะกับไฮโดรเจนเพื่อกักเก็บพลังงาน ยังต้องการการพัฒนาอีกมาก วิธีการหนึ่งในการปรับปรุงศักยภาพในการกักเก็บไฮโดรเจนคือการทำโลหะผสม ตัวอย่างเช่น การผสมแมกนีเซียมกับอลูมิเนียม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสามารถลดความร้อนที่ต้องการสำหรับการเกิดการสร้างพันธะกับไฮโดรเจน และพัฒนาความต้านทานการเกิดปฏิกิริยากับอากาศได้ ในขณะที่การเติมกราฟิตช่วยเร่งปฏิกิริยาการสร้างพันธะกับไฮโดรเจนให้กับแมกนีเซียมบริสุทธิ์ได้ ในการศึกษาที่ต้องการศึกษาอิทธิพลร่วมกันระหว่างอลูมิเนียมกับกราฟิตที่มีต่อจลศาสตร์และความต้านทานการเกิดปฏิกิริยากับอากาศ โดยเลือกศึกษาองค์ประกอบของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่สัดส่วนโดยจำนวนอะตอมที่ 60 ต่อ 40 ($Mg_{60}Al_{40}$ system) โดยการเตรียมโลหะผสมด้วยการบดด้วยหม้อบดพลังงานสูง (high-energy ball milling, HEBM) และมีการศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขในการบดประกอบด้วย ความแตกต่างของพลังงานในการบด ปริมาณการผสมกราฟิต และระยะเวลาในการสัมผัสกับอากาศ มีการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) คุณสมบัติของวัสดุในการดูดซับและการคายก๊าซไฮโดรเจนได้มีการตรวจสอบผ่านระบบการวิเคราะห์เชิงปริมาตรด้วยระบบ ซีเวิตส์ (Sieverts-type apparatus) และมีการวิเคราะห์พลังงานในการกระตุ้นการคายก๊าซไฮโดรเจนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) ด้วยหลักการของคิชซิงเจอร์ (Kissinger analysis) โลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียม ($Mg_{60}Al_{40}$) และการผสมกราฟิต ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่า จลศาสตร์ของการปฏิกิริยาของโลหะผสมเพิ่มขึ้นซึ่งพบทั้งโลหะผสมที่เตรียมขึ้นใหม่และโลหะผสมที่ผ่านการสัมผัสกับอากาศมาเป็นเวลา 2 ปี กราฟิตที่เติมเข้าไปทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับและการคายก๊าซไฮโดรเจนให้กับโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมซึ่งเตรียมโดยกระบวนการบดผสม และการเติมกราฟิตช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน จากค่า 189 KJ/mol ไปสู่ 134 KJ/mol จลศาสตร์ที่เร็วขึ้น พลังงานความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่ลดลง และความต้านทานการเกิดเสถียรภาพเมื่อสัมผัสกับอากาศ ของแมกนีเซียมอลูมิเนียมนี้ทำให้วัสดุนี้ในการพัฒนาไปสู่วัสดุกักเก็บพลังงานไฮโดรเจนที่มีศักยภาพมากขึ้น โดยเฉพาะการใช้งานในลักษณะของถังกักเก็บไฮโดรเจน

ABSTRACT

Magnesium hydride (MgH_2) is a promising candidate as a hydrogen storage material. However, its hydrogenation kinetics and thermodynamic stability still have room for improvement. Alloying Mg with Al has been shown to reduce the heat of hydrogenation and improve air resistance, whereas graphite helps accelerating hydrogenation kinetics in pure Mg. In this study, the effects of simultaneous Al alloying and graphite addition on the kinetics and air-exposure resistance were investigated on the $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{40}$ system. The alloys were pulverized through high-energy ball milling (hereinafter HEBM). We tested different conditions of milling energy, added graphite contents, and air exposure times. Structural characterization was conducted via X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). H_2 absorption and desorption properties were obtained through volumetry in a Sieverts-type apparatus and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The desorption activation energies were calculated using DSC curves through Kissinger analysis. $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{40}$ with 10 wt.% graphite addition showed fast activation kinetics, even after 2 years of air exposure. Graphite addition provided a catalytic effect on ball-milled Mg-Al alloys by improving both absorption and desorption kinetics and lowering the activation energy for desorption from 189 KJ/mol to 134 KJ/mol. The fast kinetics, reduced heat of reaction, and improved air resistance of these materials make them interesting candidates for potential application in hydride-based hydrogen storage tanks.

สารบัญ

(Table of Contents)

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อ	iii
Abstract	iv
สารบัญ	v
สารบัญตาราง	vii
สารบัญรูป	viii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์	3
1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	4
1.6 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล	4
1.7 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	6
2.1 สถานที่ปฏิบัติการวิจัยในต่างประเทศ	6
2.2 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือ	8
2.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ชุดที่ 1 การผสมกราฟต์	10
2.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ชุดที่ 2 การผสมกราฟีน	17
บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	19
3.1 ผลการวิจัย ชุดที่ 1 การศึกษาอิทธิพลของการเติมกราฟต์	19
3.2 ผลการวิจัย ชุดที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของการเติมกราฟีน	37
บทที่ 4 สรุปผล ข้อเสนอแนะ และผลผลิต	42
4.1 สรุปผลการวิจัย	42
4.2 ข้อเสนอแนะ	43
4.3 ผลผลิต	43

หน้า

รายงานสรุปการเงิน	55
บรรณานุกรม (Bibliography)	56
ภาคผนวก	61
ภาคผนวก ก ข้อมูลพีคของเฟสที่ตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ของการวิจัย ชุดที่ 1	62
ภาคผนวก ข ข้อมูลภาพถ่ายวิเคราะห์ด้วย SEM ของการวิจัย ชุดที่ 1	65
ภาคผนวก ค กราฟ Hydrogenation ของการวิจัย ชุดที่ 1	69
ประวัตินักวิจัย	74

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	แผนการดำเนินงาน	5
2.1	ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง Mg_xAl_{1-x} $x = 60$ ผสมกราไฟต์ ในการวิจัย ชุดที่ 1	11
2.2	ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง Mg_xAl_{1-x} $x = 60$ ผสมกราไฟน ในการวิจัย ชุดที่ 2	18
3.1	ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง $Mg_{60}Al_{40}$ ผสมกราไฟต์ ในการวิจัย ชุดที่ 1	19
3.2	ขนาดผลึกของผงและความเครียดแล้ททซของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดในหม้อบด คำนวนจากเฟส $Al_{12}Mg_{17}$ ด้วยวิธี วิลเลียมสัน-ฮอลล์	22
3.3	ค่าความจุก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ g, เมื่อมีการวัดที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ที่ 5 และ 15 ชั่วโมง	30
3.4	ค่าอุณหภูมิสูงสุดของการดูดพลังงาน (คายก๊าซไฮโดรเจน) ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ และค่าพลังงานกระตุ้น (E_A) ที่สอดคล้องกัน	36
3.5	ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง $Mg_{60}Al_{40}$ ผสมกราไฟน ในการวิจัย ชุดที่ 2	37

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	กราฟความดัน-ส่วนผสม-อุณหภูมิของการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม	1
2.1	สถาบัน Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden	6
2.2	Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos, São Carlos, São Paulo	7
2.3	การเตรียมโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$	8
2.4	ห้องปฏิบัติการ และ RETSCH PM400 planetary ball mill	9
2.5	RETSCH PM400 planetary ball mill	9
2.6	FRITSCH P6 planetary ball mill และ ลูกบดและหม้อบดเหล็กกล้าไร้สนิม	10
2.7	การเตรียมวัสดุผง ณ ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ ประเทศบราซิล	12
2.8	ลักษณะการทำงานใน Glove box เพื่อเตรียมตัวอย่างหลังการบดสำหรับการวิเคราะห์	13
2.9	เครื่อง Sievert apparatus ของบริษัท SETARAM	15
2.10	การเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD)	16
2.11	การวิเคราะห์วัสดุด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD)	16
2.12	ภาพเครื่อง NETZSCH STA 449C instrument การติดตั้งตัวอย่างเพื่อทดลอง	17
3.1	ลักษณะของวัสดุผงหลังผ่านการสัมผัสอากาศเป็นเวลา 2 ปี ตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมกราไฟต์ (ซ้าย), ตัวอย่างที่ผสมกราไฟต์ 10wt.% (ขวา)	20
3.2	กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่ผ่านการบดผสมใน เงื่อนไขต่างๆ ตามตารางที่ 3.1	21
3.3	กราฟ XRD ของตัวอย่าง H-5G หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) ผ่านการ ดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenated) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated)	24
3.4	กราฟ XRD ของตัวอย่าง L-10G-2y หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) ผ่าน การดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenated) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated)	24
3.5	กราฟ XRD ของ L-10G-2y หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) และ ผ่านการ คายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) โดยเจาะจงพิคการเลี้ยวเบนของ Bragg ประมาณ $2\theta=36^\circ$	25
3.6	กราฟของวิลเลียมสัน-ฮอลล์ คำนวนจากข้อมูล XRD	26
3.7	ภาพถ่าย SEM ของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานต่ำ	28
3.8	ภาพถ่าย SEM ของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานสูง	29

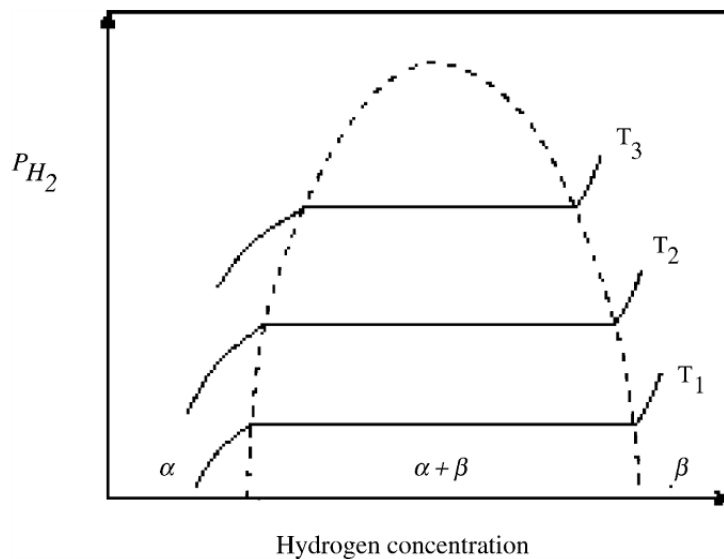
รูปที่	หน้า
3.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจนในครั้งแรก (activation) ของตัวอย่างที่เตรียมตามตารางที่ 3.1	31
3.10 กราฟ DSC ในการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่าง H-5G ที่มีการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน	33
3.11 กราฟ DSC ในการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่าง L-0-2y ที่มีการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน	34
3.12 กราฟ Kissinger plot ของตัวอย่างทั้งหมด	35
3.13 กราฟ XRD ของโลหะผสมผง Mg60 Al40 ที่มีการผสมกับกราฟีน	38
3.14 กราฟ XRD ของโลหะผสมผง Mg60 Al40 ที่มีการผสมกับกราฟีน หลังผ่านดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน	39
3.15 กราฟ XRD ของตัวอย่าง M60 – 15 Gphe – 1h ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยากับ ก๊าซไฮโดรเจน ที่ อุณหภูมิ 350 oC ความดัน 20 bar	40
3.16 อัตราการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่างผงผสมการเติมกราฟีน (A) ที่ปริมาณกราฟีน ที่ต่างกัน บดผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (B) ที่ผสมกราฟีนปริมาณ 10 wt.% ที่เวลาในการบดผสมต่างๆ	41
4.1 ภาพการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018	44
4.2 ภาพข้อความหน้าแรกของสื่อในการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018	44
4.3 ภาพแสดงข้อมูลรายละเอียดการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018	45

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ไฮโดรเจนได้รับการศึกษาวิจัยเพื่อใช้เป็นพลังงานทางเลือก อย่างไรก็ตามปัญหาสำคัญคือการพัฒนาวัสดุสำหรับบรรจุไฮโดรเจนเพื่อให้สามารถใช้งานได้อย่างเหมาะสมและปลอดภัย โดยไฮโดรเจนสามารถจัดเก็บได้ทั้งในรูปของก๊าซ ของเหลว และโดยการสร้างพันธะกับวัสดุของแข็ง โดยวิธีหลังได้รับการศึกษาค้นคว้าอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่จะสามารถใช้งานไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ปลอดภัย และเป็นกระบวนการที่ผลึกกลับได้ [Termsuksawad,(2004) , Niyomsoan, (2005)] กระบวนการในการจัดเก็บทำโดยการสร้างพันธะเคมีระหว่างไฮโดรเจนกับวัสดุของแข็ง เช่น สารประกอบของโลหะ [Termsuksawad,(2004); Niyomsoan, (2005)] โดยไฮโดรเจนละลายอยู่ในสถานะของสารละลายของแข็งและในสถานะที่เหมาะสม วัสดุดังกล่าวจะปล่อยไฮโดรเจนในสถานะก๊าซเพื่อการใช้งาน และวัสดุสามารถสร้างพันธะกับก๊าซไฮโดรเจนได้อีกครั้งเพื่อบรรจุไฮโดรเจนเพื่อพร้อมในการใช้งานต่อไป

กระบวนการจัดเก็บไฮโดรเจนในสถานะของสารละลายของแข็งสามารถอธิบายได้ด้วยกราฟความดัน-ส่วนผสม-อุณหภูมิของการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม หรือ P-C-T diagram (ดังรูปที่ 1.1) แสดงสถานะสมดุลของความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกดูดกลืน ที่อุณหภูมิต่างๆ



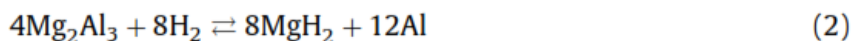
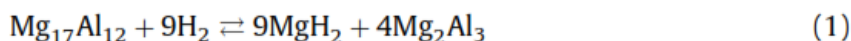
รูปที่ 1.1 กราฟความดัน-ส่วนผสม-อุณหภูมิของการดูดกลืนไฮโดรเจนของโลหะผสม [R.W. Cahn,(1994)]

เมื่อปล่อยก๊าซไฮโดรเจนให้สัมผัสกับวัสดุกับเก็บไฮโดรเจน อะตอมของไฮโดรเจนจะละลายเข้าไปในวัสดุเกิดเป็นสารละลายของแข็งของไฮโดรเจนในวัสดุนั้น แสดงด้วยเฟสอัลฟา (α phase) และเมื่อความดันของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าสูงขึ้นปริมาณการกักเก็บไฮโดรเจนในรูปของเฟสอัลฟามีค่าเพิ่มขึ้น จนมาถึงจุดอิ่มตัว เกิดการสร้างสารประกอบไฮโดรเจนขึ้นในรูปของเฟสเบต้า (β phase) โดยในระหว่างที่

เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟสอัลฟาไปสู่เฟสเบต้าค่าความดันของก๊าซไฮโดรเจนมีค่าคงที่ในขณะที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกกักเก็บมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบ ค่าความดันไฮโดรเจนที่คงที่ที่จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ข้อมูลจากความสัมพันธ์ของความดัน ส่วนผสมและอุณหภูมิที่คงที่ได้ถูกใช้เพื่อแสดงพฤติกรรมการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนชนิดต่างๆ

วัสดุสำหรับบรรจุไฮโดรเจนประเภทโลหะที่ได้รับความสนใจ ได้แก่ โลหะแมกนีเซียม เนื่องจากมีน้ำหนักเบา ราคาถูกและสามารถบรรจุไฮโดรเจนได้สูงถึงร้อยละ 7.6 โดยน้ำหนัก แต่มีข้อเสียคือมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงกับไฮโดรเจนทำให้กระบวนการในการปล่อยไฮโดรเจนต้องใช้อุณหภูมิสูงและเกิดได้ช้า [C. Milanese, (2008)] จึงได้มีการพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียม เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการดูดกลืนและปลดปล่อยไฮโดรเจนให้เหมาะสมกับการใช้งาน [T. Vegge, (2005), M. Jurczyk, (2012)]

อลูมิเนียมเป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการนำมาผสมกับโลหะแมกนีเซียมเพื่อการพัฒนาเป็นวัสดุสำหรับบรรจุไฮโดรเจน เนื่องจากมีน้ำหนักเบา ราคาค่อนข้างต่ำ หาง่าย และมีความสามารถในการป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้ดี รวมทั้งสามารถลดความเสถียรเชิงอุณหพลศาสตร์ให้กับแมกนีเซียมไฮไดรด์ได้ [Mintz, M. H., (1980)- Andreasen, A.,(2008)] นอกจากนี้ยังสามารถทำให้เกิดการปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในลักษณะที่ผันกลับได้ [S. Bouaricha, (2000); M. Bououdina and Z. X. Guo,(2002); M. Sata and T. Kuji,(2011)] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับไฮโดรเจน แสดงดังสมการ [J. -. C. Crivello,(2007)]:



ในการศึกษาและพัฒนาเพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการดูดกลืนไฮโดรเจนมีสารเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดได้รับความสนใจเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของโลหะผสมในการบรรจุไฮโดรเจน [L. Zaluski,(1995), X. Xiao, (2010),B. S. Amirkhiz , (2011) ,M. Y. Song, (2013)] ตัวอย่างเช่น การเติมธาตุ Ti และ Fe [B. Zahiri ,(2009)] การเติม carbon nanotubes (CNTs) ผสมกับสารประกอบไทเทเนียม [X. YAO, (2013) ,X. Hou , (2013)] เป็นต้น เป็นผลให้วัสดุบรรจุไฮโดรเจนมีอัตราเร็วในการปลดปล่อยไฮโดรเจนเพิ่มสูงขึ้น และลดอุณหภูมิที่ใช้ในการปลดปล่อยไฮโดรเจนลง

ดังนั้นโครงการวิจัย เรื่อง “การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” จึงมีความประสงค์ที่จะปรับปรุงคุณภาพโลหะแมกนีเซียมในฐานะที่เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน โดยประกอบด้วยการทำโลหะผสมกับโลหะที่มีน้ำหนักเบา เพื่อให้ยังคงความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนเพื่อเทียบกับน้ำหนักของวัสดุได้ แต่มีความเสถียรในเชิงอุณหพลศาสตร์ที่ลดลง ประกอบกับการผสมกับสารเติมชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของสารเติมที่ส่งผลในการปรับปรุงทั้งด้านอุณหพลศาสตร์และจลศาสตร์ให้กับโลหะผสมแมกนีเซียม เพื่อให้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างแพร่หลายในอนาคตของพลังงานทดแทนจากก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นพลังงานสะอาด

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาอิทธิพลของสารเติมระดับนาโน ที่มีผลต่อความสามารถในการปรับปรุงเชิงอุณหพลศาสตร์ และจลศาสตร์ต่อการกักเก็บไฮโดรเจนของโลหะผสมแมกนีเซียม

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. เตรียมโลหะผสมแมกนีเซียมโดยวิธีบดผสมด้วยหม้อบด
2. ผสมสารเติมระดับนาโน ได้แก่ กราไฟต์และกราฟีน
3. ทดสอบความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโลหะผสม ในสภาวะก๊าซโดยการทำให้ปฏิกิริยาดูดซึมและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ด้วย Sievert's apparatus
4. ตรวจสอบลักษณะเชิงโครงสร้างของโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM)
5. ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟส ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)
6. เผยแพร่ผลงานวิจัยโดยการตีพิมพ์ในวารสารงานวิจัยและงานวิชาการ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. ด้านวิชาการ

โครงการวิจัยดังกล่าวนี้ เป็นประโยชน์โดยตรงในเชิงวิชาการ เป็นการพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวัสดุ โดยการเติมสารเติมระดับนาโน เป็นองค์ความรู้ในระดับพื้นฐานเชิงอุณหพลศาสตร์และจลศาสตร์ที่ทำให้สามารถเข้าใจถึงพฤติกรรมของวัสดุได้

2. ด้านนโยบาย

โครงการวิจัยดังกล่าว เป็นการวิจัยเพื่อการพัฒนาวัสดุที่นำไปสู่การใช้ประโยชน์ของพลังงานทางเลือก ในที่นี้ได้แก่ พลังงานจากก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นไปตามนโยบายของรัฐบาลและสำนักงานส่งเสริมการวิจัยแห่งชาติที่ต้องการให้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อนำไปสู่การใช้พลังงานทางเลือก

3. ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์

โครงการวิจัยดังกล่าว เป็นการวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุ โดยมุ่งเน้นการใช้วัสดุที่สามารถผลิตได้ในประเทศ เช่น การสังเคราะห์วัสดุนาโน เป็นต้น เพื่อลดการพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศ เป็นประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ได้ ในอีกทางหนึ่ง

4. ด้านสังคม/ชุมชน

โครงการวิจัยดังกล่าว เป็นการวิจัยเพื่อส่งเสริมการใช้งานของพลังงานไฮโดรเจน เป็นพลังงานทางเลือกที่สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นการส่งเสริมสุขภาพของชุมชน นำไปสู่ความสุขโดยรวมของสังคมในที่สุด

5. เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการทั้งภายในและภายนอกประเทศ

โครงการวิจัยดังกล่าว เป็นการวิจัยขั้นพื้นฐาน เพื่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ สามารถเผยแพร่ในวารสารทางวิชาการได้ทั้งภายในและภายนอกประเทศ

1.5 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจน เพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” มีกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย ดังนี้

1. การทำโลหะผสมของแมกนีเซียมกับโลหะที่มีน้ำหนักเบา เพื่อให้ยังคงความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนเพื่อเทียบกับน้ำหนักของวัสดุได้สูง แต่มีความเสถียรในเชิงอุณหพลศาสตร์ที่ลดลง จึงทำให้อุณหภูมิในการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนลดลง เอื้อต่อการใช้งานได้กว้างขึ้น เป็นการปรับเชิงอุณหพลศาสตร์
2. การผสมกับสารเติมที่มีลักษณะในการเร่งปฏิกิริยาการกักเก็บและการปลดปล่อยไฮโดรเจนให้รวดเร็วขึ้น เพื่อเป็นการปรับเชิงจลศาสตร์ให้กับโลหะผสมแมกนีเซียม โดยในงานวิจัยนี้ เน้นไปที่สารเติมที่มีขนาดในระดับนาโน โดยเฉพาะคาร์บอน มีศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น

การปรับปรุงทั้งด้านอุณหพลศาสตร์และจลศาสตร์ โดยเน้นการใช้วัสดุที่มีน้ำหนักเบา หาง่าย ราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จะมีส่วนช่วยให้โลหะผสมแมกนีเซียมมีศักยภาพในการนำมาใช้เพื่อกักเก็บไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพในอนาคต

1.6 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษา “การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” ประกอบด้วย

1. ศึกษา ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมโลหะผสมแมกนีเซียม และสารเติม รวมถึง วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือประกอบการทดลอง
3. บดผสมโลหะผสมและสารเติม (ดำเนินการที่ IFW Dresden, Germany และ UFSCar, Brazil)
4. ตรวจสอบโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) (ดำเนินการที่ UFSCar, Brazil)
5. ทดสอบความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโลหะผสมและสารเติม ในสภาวะก๊าซด้วย Sievert's apparatus (ดำเนินการที่ UFSCar, Brazil)
6. ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) (ดำเนินการที่ UFSCar, Brazil)
7. ตรวจสอบโลหะผสมและสารเติมฯ หลังผ่านการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนด้วยเทคนิค XRD และ SEM (ดำเนินการที่ UFSCar, Brazil)
8. การเข้าร่วมประชุมวิชาการ WHEC 2018 ณ ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล
9. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์
10. เขียนบทความวิจัย

1.7. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงาน

	กิจกรรม	2560			2561					2562				
		ต.ค	พ.ย	ธ.ค.	ม.ค ก.พ	มี.ค เม.ย	พ.ค มิ.ย	ก.ค. ส.ค	ก.ย ต.ค	พ.ย ธ.ค	ม.ค ก.พ	มี.ค เม.ย	พ.ค มิ.ย	ก.ค. ส.ค
1.	ศึกษา ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง	X	X	X	X	X								
2.	จัดเตรียมโลหะผสมแมกนีเซียม และสารเติมระดับ รวมถึง วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือประกอบการทดลอง		X	X	X	X								
3.	บดผสมโลหะผสมและสารเติม ด้วยหม้อบด				X	X	X	X	X					
4.	ตรวจสอบโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM)				X	X	X	X	X	X	X	X		
5.	ทดสอบความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโลหะผสมและสารเติมในสภาวะก๊าซด้วย Sievert's apparatus				X	X	X	X	X	X	X	X		
6.	ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)					X	X	X	X	X	X	X	X	
7.	ตรวจสอบโลหะผสมและสารเติมฯ หลังผ่านการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนด้วยเทคนิค XRD และ SEM					X	X	X	X	X	X	X	X	
8.	การเข้าร่วมประชุมวิชาการ WHEC 2018 ณ ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล							X						
9.	วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์							X	X	X	X	X	X	X
10.	เขียนบทความวิจัย									X	X	X	X	X

บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สถานที่ปฏิบัติการวิจัยในต่างประเทศ

การปฏิบัติงานวิจัย ในหัวข้อ “โครงการวิจัยเรื่องการพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” ประกอบด้วยปฏิบัติการวิจัยในต่างประเทศ 2 แห่ง ดังนี้

2.1.1 Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden) เมืองเดรสเดน สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี

การดำเนินการวิจัยในการเตรียมวัสดุผงโดยใช้เครื่องบดพลังงานสูง ที่มีการถ่ายเทพลังงานที่ต่ำกว่า (Lower energy transfer rate HEBM conditions) ได้แก่ RETSCH PM400 planetary ball mill ในส่วนของ Institut für Komplexe Materialien ณ สถาบัน Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 สถาบัน Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden

2.1.2 Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos, São Carlos, São Paulo

การดำเนินการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ (Hydrogen in Metal Laboratory , LH₂M) อาคาร Petrobras Building ซึ่งเป็นอาคารที่ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท Petrobras เพื่อประกอบการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน ณ Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos เมือง เซา คาร์ลอส มลรัฐ เซา เปาโล ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล เพื่อทำการบดผสมสารเติมร่วมกับผงโลหะผสม และ ทดสอบความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโลหะผสมและสารเติม ในสภาวะก๊าซด้วย Sievert's apparatus และทำการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของโลหะผสมและสารเติมฯ ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) และ ดำเนินการตรวจสอบโลหะผสมและสารเติมฯ ก่อนและหลังการผ่านการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนด้วยเทคนิค XRD และ SEM



The Federal University of São Carlos, São Carlos, São Paulo



Petrobras Building



ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะและนักวิจัยที่ทำงานร่วมกัน

รูปที่ 2.2 Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos, São Carlos, São Paulo

2.2 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือ

1. โลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่มีแมกนีเซียมเป็นองค์ประกอบ ร้อยละ 60 โดยจำนวนอะตอม ($Mg_{60}Al_{40}$) ถูกเตรียมจากโลหะแมกนีเซียมและโลหะอลูมิเนียมที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9% และนำโลหะทั้งสองผสมกันเป็นโลหะผสมด้วยกระบวนการ arc melting ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนและการใช้ไทเทเนียมในการดูดซับออกซิเจนระหว่างการผสม และทำการหลอมซ้ำหลายครั้งเพื่อให้มีความผสมเข้ากันดี จากนั้นทำการทุบให้มีก้อนขนาดเล็กลงเพื่อให้สามารถบดเป็นผงได้ง่ายขึ้น



โลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ ที่ได้จากการเตรียมโลหะผสม



การทุบให้มีขนาดก้อนเล็กลง

รูปที่ 2.3 การเตรียมโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$

2. เครื่องบดพลังงานสูงที่มีการถ่ายเทพลังงานที่ต่ำกว่า (Lower energy transfer rate HEBM conditions) ได้แก่ RETSCH PM400 planetary ball mill ซึ่งทำการบดโดยใช้ลูกบดและหม้อบดทำจากเหล็กสแตนเลส ควบคุมความเร็วในการหมุน 150 rpm เป็นเวลา 100 ชั่วโมง และมีการกลับทิศทางการหมุนทุกๆ 15 นาที กำหนดสัดส่วนของลูกบดต่อวัสดุ (ball-to-powder) เท่ากับ 13:1 โดยน้ำหนัก เครื่องมืออยู่ที่สถาบัน Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden)



รูปที่ 2.4 ห้องปฏิบัติการ และ RETSCH PM400 planetary ball mill



รูปที่ 2.5 RETSCH PM400 planetary ball mill (ซ้าย) หม้อบด (Vials) (ขวามัน) และ ลูกบอล (ขวาล่าง)

3. เครื่องควบคุมการบดพลังงานสูงที่มีการถ่ายเทพลังงานที่สูงกว่า (higher energy transfer rate HEBM conditions) ได้แก่ FRITSCH P6 planetary ball mill ณ ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ (Hydrogen in Metal Laboratory , LH₂M) Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos เมือง เซา คาร์ลอส มลรัฐ เซา เปาโล ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล ทำการบดผสมภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราเร็วในการหมุน 600 rpm เป็นเวลา 20 ชั่วโมง และ มีการหมุนย้อนกลับทุกๆ 20 นาที และมีสัดส่วนของน้ำหนักลูกบดต่อวัสดุเท่ากับ 40:1 แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 FRITSCH P6 planetary ball mill และ ลูกบดและหม้อบดเหล็กกล้าไร้สนิม

2.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ชุดที่ 1 การผสมกราไฟต์

การปฏิบัติงานวิจัย ในหัวข้อ “โครงการวิจัยเรื่องการพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” ประกอบด้วยการเตรียมวัสดุ และการทดสอบความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนของวัสดุ รวมถึงการวิเคราะห์วัสดุก่อนและหลังการทดสอบความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนของวัสดุ การวิจัยแบ่งการเตรียมวัสดุผงดตามตารางที่ 2.1

ตัวอย่างประกอบด้วย 4 ส่วนได้แก่ (อัตราการถ่ายเทพลังงานของเครื่องบด แบ่งเป็น L และ H) – (ปริมาณกราไฟต์ที่เติมตั้งแต่เตรียมวัสดุผงด) – (ระยะเวลาการสัมผัสอากาศ) – (ปริมาณกราไฟต์ที่เติมหลังสัมผัสอากาศ)

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง Mg_xAl_{1-x} $x = 60$ ผสมกราไฟต์ ในการวิจัย ชุดที่ 1

ชื่อตัวอย่าง	อัตราการถ่ายเทพลังงานของเครื่องบดผง	ระยะเวลาในการสัมผัสกับอากาศ	การเติมกราไฟต์
ชุดตัวอย่างที่มีการสัมผัสกับอากาศ			
L-0-2y	Lower	2 years	-
L-10G-2y	Lower	2 years	10 wt.% (การเติมเมื่อบดผงเริ่มต้นก่อนจะสัมผัสอากาศ)
L-0-2y-5G	Lower	2 years	5 wt.% (การเติมหลังผ่านการสัมผัสอากาศแล้ว)
ชุดตัวอย่างที่เตรียมใหม่			
H-0	Higher	-	-
H-5G	Higher	-	5 wt.%

รายละเอียดของการปฏิบัติการวิจัย ดังต่อไปนี้

2.3.1 การเตรียมวัสดุตั้งต้น

การเตรียมวัสดุตั้งต้นประกอบด้วยการทำโลหะผสม การบดผงตัวอย่าง และการผสมกราไฟต์ตามเงื่อนไขของการเตรียมวัสดุในตารางที่ 2.1

การเตรียมวัสดุเพื่อการวิจัยประกอบด้วยการบดโลหะผสมแมกนีเซียม-อลูมิเนียมตั้งต้นที่ส่วนผสม Mg_xAl_{1-x} $x = 60$ โดยสัดส่วนจำนวนอะตอม ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนด้วยหม้อบดและลูกบดที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม โดยสัดส่วนระหว่างน้ำหนักของลูกบดและโลหะที่ถูกบดที่ 40:1 โดยน้ำหนัก และใช้ลูกบดที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 เซนติเมตรจำนวน 10 ลูก และ 8 เซนติเมตรจำนวน 15 ลูก มีน้ำหนัก 72.37 กรัม การล้างทำความสะอาดหม้อบด ทำได้โดยการบดผสมด้วยกรดอะซิติก และแอลกอฮอล์ เป็นเวลา 15 นาที และทำซ้ำอีกครั้ง จากนั้น บดผสมด้วยซิลิกาเจล เป็นเวลา 20 นาที และล้างทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์

การบรรจุโลหะผสมตั้งต้นลงในหม้อบดต้องดำเนินการใน Glove box เพื่อควบคุมการเตรียมผงภายใต้สถานะที่มีออกซิเจนและน้ำน้อยกว่า 1 ppm โดยให้มีการไหลเวียนของก๊าซอาร์กอนเพื่อลดโอกาสการปะปนของความชื้นและก๊าซออกซิเจนภายในหม้อบดซึ่งจะมีผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่ไม่พึงประสงค์ได้ หม้อบดที่บรรจุโลหะผสมที่ต้องการบดแล้วจะผ่านการอัดก๊าซอาร์กอนซ้ำหลายครั้งเพื่อให้มั่นใจในความสะดวกของก๊าซภายในหม้อบด เมื่อพร้อมแล้วหม้อบดจะถูกติดตั้งที่เครื่องบดผสมความเร็วสูง โดยสามารถเลือกรอบการหมุนตามความเหมาะสม รวมถึงการหยุดพักระหว่างรอบ และทิศทางการหมุนไปข้างหน้าสลับกับการหมุนไปข้างหลังได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของผงที่ต้องการ



ซิลิกาเจล และกรดอะซิติก ในการทำความสะอาดลูกบด และ หม้อบดสำหรับ เครื่อง FRITSCH P6 planetary ball mill



Glove box และแผงควบคุม และการใส่วัสดุในหม้อบดภายใน Glove box



การติดตั้งก๊าชอาร์กอนเข้าสู่หม้อบดที่บรรจุวัสดุ เครื่อง FRITSCH P6 planetary ball mill และแผงควบคุม

รูปที่ 2.7 การเตรียมวัสดุผง ณ ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ ประเทศบราซิล



การแยกผงออกจากหม้อบดภายหลังจากบดเสร็จสิ้น



การจัดเตรียมตัวอย่างที่บดเสร็จเพื่อไปวิเคราะห์และการจัดเก็บใน Glovebox

รูปที่ 2.8 ลักษณะการทำงานใน Glove box เพื่อเตรียมตัวอย่างหลังการบดสำหรับการวิเคราะห์

การผสมกราไฟต์ ในตัวอย่างที่ต้องมีการเติมกราไฟต์ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง จาก SGL Carbon Werk-Ringsdorff (grade: RW-A) และนำผงวัสดุที่ผ่านการเตรียมแล้วมาบดผสมกับกราไฟต์ดังนี้

- ก. ชุดตัวอย่าง L-10-2y ที่เตรียมด้วย เครื่องบดพลังงานสูงที่มีการถ่ายเทพลังงานที่ต่ำกว่า (Lower energy transfer rate HEBM conditions) ได้แก่ RETSCH PM400 planetary ball mill ณ Leibniz institute of Solid State and Materials Research Dresden (IFW Dresden) ทำการบดผสมกราไฟต์ปริมาณ 10 wt.% ทำการบดด้วยอัตราเร็ว 200 rpm เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากบดผสมกราไฟต์แล้วเป็นไว้ในบรรยากาศปกติเป็นเวลา 2 ปี
- ข. ชุดตัวอย่างที่เตรียมด้วย FRITSCH P6 planetary ball mill ณ ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ (Hydrogen in Metal Laboratory , LH₂M) ทำโดยบดผสมกับกราไฟต์ ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ปริมาณ 5 wt.% ทำการบดด้วยอัตราเร็ว 400 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยสัดส่วนลูกบดต่อผงวัสดุทั้งหมด 13:1 โดยน้ำหนัก และทำการหมุนกลับทุกๆ 20 นาที

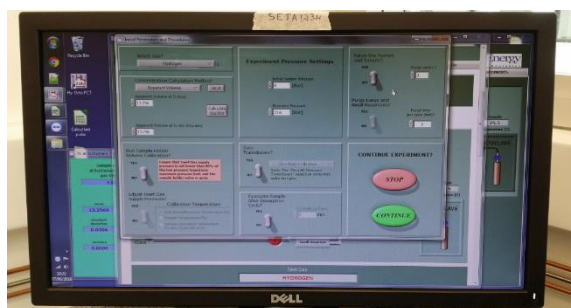
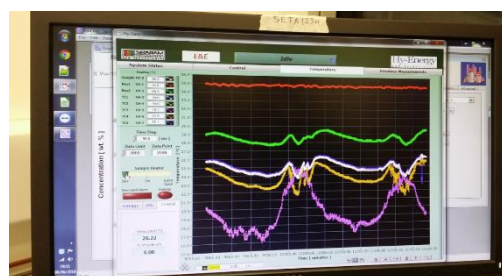
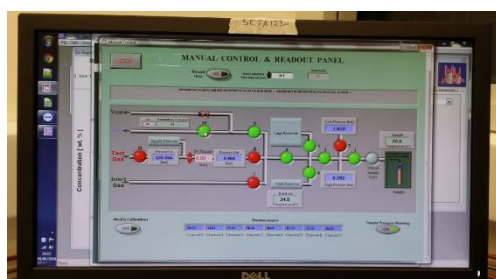
2.3.2 การทดสอบการดูดซึมและการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน

การทำการทดสอบความสามารถในการจัดเก็บและปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ดำเนินการโดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Sievert apparatus ตามหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรซึ่งเป็นเครื่องที่ผลิตโดยบริษัท SETARAM สามารถวัดปริมาตรของหลอดบรรจุผงวัสดุได้อย่างถูกต้อง สามารถติดตามอุณหภูมิภายในและภายนอกเครื่อง ได้ตลอดการทดลองและเป็นการควบคุมการวัดผลและวิเคราะห์ผลอย่างอัตโนมัติ ทำให้การวัดผลของปฏิกิริยาที่ต้องใช้ระยะเวลายาวนานมีความสะดวกและถูกต้องมากขึ้น

การตรวจวิเคราะห์ประกอบด้วย การวัดจลศาสตร์ (Kinetic curves for activation) ประกอบด้วย การเกิดปฏิกิริยาการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนในครั้งแรก (first hydrogenation) และความจุของก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้เครื่อง SETARAM E&E apparatus โดยทำที่อุณหภูมิ 623 K โดยการควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ 45 bar. ก่อนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ผงตัวอย่างจะถูกให้ความร้อน 12 hours at 623 K ในระบบภายในสุญญากาศ



Sievert apparatus ของบริษัท SETARAM และส่วนของหลอดบรรจุสาร



โปรแกรมควบคุมการทำงานของระบบการทดสอบการดูดซึมและการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน

รูปที่ 2.9 เครื่อง Sievert apparatus ของบริษัท SETARAM

2.3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลการทดลองประกอบด้วย ๒ วิธีหลัก ได้แก่ การตรวจวัดลักษณะทางโครงสร้างผลึกของวัสดุด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) การตรวจวัดลักษณะทางกายภาพของวัสดุในระดับจุลภาคและการตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมี scanning electron microcopy (SEM) และ energy-dispersive spectroscopy (EDS)

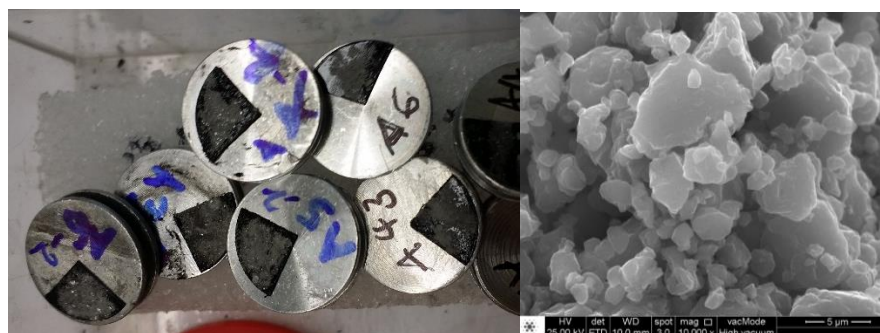
1. การตรวจวัดลักษณะทางโครงสร้างผลึกของวัสดุด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) โดยใช้ Rigaku Geigerflex diffractometer with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (40 KV and 40 mA), 2θ ranging from 20 to 80° , and a step size of 0.032°



รูปที่ 2.10 การเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD)

การวิเคราะห์กราฟของวิลเลียมสัน-ฮอลล์ (William Hall plot) โดยใช้โปรแกรม X'Pert HighScore Plus software เพื่อคำนวณหาความเครียดแลททิซ และขนาดของผลึก เมื่อกราฟการตรวจวัดนี้ทำให้สามารถทราบถึงความแตกต่างของโครงสร้างผลึกของวัสดุแต่ละชนิด ซึ่งสามารถอธิบายได้ถึงอิทธิพลที่มีต่อความสามารถในการบรรจุไฮโดรเจนได้อีกทางหนึ่ง

2. การตรวจวัดลักษณะทางกายภาพของวัสดุในระดับจุลภาคและการตรวจวัดองค์ประกอบทางเคมีของโลหะผสมด้วยวิธี scanning electron microscopy (SEM) และ energy-dispersive spectroscopy (EDS) โดยใช้ FEI Inspect S50 microscope ที่มีการติดตั้ง Apollo EDAX ห้องปฏิบัติการ SEM มีการบุผนังด้วยวัสดุกรองเสียง เพื่อลดการรบกวนของคลื่นเสียงที่อาจมีผลต่อการวิเคราะห์ผลได้

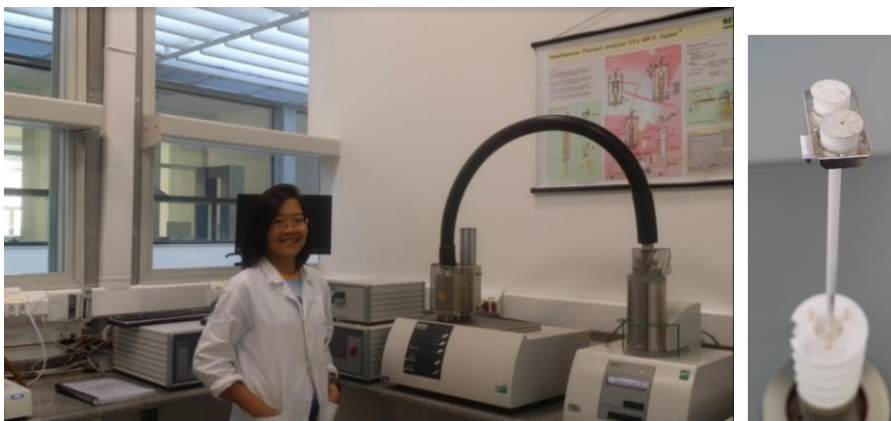


ภาพการเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์ ตัวอย่างภาพถ่ายจาก SEM

รูปที่ 2.11 การวิเคราะห์วัสดุด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD)

3 การวิเคราะห์การปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุดำเนินการด้วยการวัดร่วมกันของ Simultaneous differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetry (TGA) ของวัสดุ ที่ผ่านการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนแล้ว โดยใช้เครื่อง NETZSCH STA 449C instrument โดยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 5, 10 และ 20 K/min ซึ่งมีการติดตั้ง a NETZSCH quadrupole mass spectrometer (QMS) 403C ทำให้สามารถตรวจสอบการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้ในขณะเดียวกัน จากผลการทดลองจึงสามารถนำค่าอุณหภูมิสูงสุดของการปลดปล่อย

ก๊าซไฮโดรเจนของวัสดุที่วัดด้วยอัตราเร็วต่างกันมาสร้างกราฟ Kissingers เพื่อวิเคราะห์หาค่าของพลังงานกระตุ้นเพื่อการปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุแต่ละชนิด ทำให้สามารถทราบถึงความสามารถในเชิงกลศาสตร์ของวัสดุ



รูปที่ 2.12 ภาพเครื่อง NETZSCH STA 449C instrument การติดตั้งตัวอย่างเพื่อทดลอง

2.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ชุดที่ 2 การผสมกราฟีน

1. ทำการเตรียมผงของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียม Mg_xAl_{100-x} at $x = 60$ at.% (purity > 99.9 wt.%) ตามกระบวนการให้ข้อ 2.3.1 และทำการบดผงในหม้อบดประเภทเครื่องควบคุมการบดพลังงานสูงที่มีการถ่ายเทพลังงานที่สูงกว่า (higher energy transfer rate HEBM conditions) ได้แก่ FRITSCH P6 planetary ball mill ณ ห้องปฏิบัติการไฮโดรเจนในโลหะ (Hydrogen in Metal Laboratory , LH₂M) Materials Engineering Department of the Federal University of São Carlos เมือง เซา คาร์ลอส มลรัฐ เซา เปาโล ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล ทำการบดผสมภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราเร็วในการหมุน 600 rpm เป็นเวลา 20 ชั่วโมง และ มีการหมุนย้อนกลับทุกๆ 20 นาที และมีสัดส่วนของน้ำหนักลูกบอลต่อวัสดุเท่ากับ 40:1 และมีการควบคุมการเตรียมผงภายใต้บรรยากาศอาร์กอนใน Glove box

2. บดผสมร่วมกับกราฟีน โดยใช้ FRITSCH P6 planetary ball mill ทำการบดผสมภายใต้บรรยากาศอาร์กอน ที่อัตราเร็วในการหมุน 600 rpm และมีสัดส่วนของน้ำหนักลูกบอลต่อวัสดุเท่ากับ 40:1 โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการผลิตผสม และเวลาในการบดผสม ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง Mg_xAl_{1-x} $x = 60$ ผสมกราฟีน ในการวิจัย ชุดที่ 2

Sample ID	Graphene addition (wt.%)	Mixing time
<i>M60</i>	-	-
<i>M60- 5Gphe-1h</i>	5	1 h.
<i>M60-10Gphe -15min</i>	10	15 min.
<i>M60-10Gphe -1h</i>	10	1 h.
<i>M60-10Gphe -5h</i>	10	5 h.
<i>M60-15Gphe -1h</i>	15	1 h.

3. การตรวจวัดลักษณะทางโครงสร้างผลึกของวัสดุด้วยวิธี X-Ray diffraction (XRD) โดยใช้ Rigaku Geigerflex diffractometer with Cu-K α radiation (40 KV and 40 mA), 2θ ranging from 20 to 80°, and a step size of 0.019°

4. การทดสอบการดูดซึ่มและการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ด้วย Sievert apparatus ของเครื่อง SETARAM E&E apparatus เพื่อวิเคราะห์ การวัดจลศาสตร์ (Kinetic curves for activation) ประกอบด้วย การเกิดปฏิกิริยาการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจนในครั้งแรก (first hydrogenation) และความจุของก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ โดยทำที่อุณหภูมิ 623 K โดยการควบคุมความดันของก๊าซไฮโดรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ 20 bar. ก่อนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ผงตัวอย่างจะถูกให้ความร้อน 12 hours at 623 K ในระบบภายในสุญญากาศ

บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

การปฏิบัติงานวิจัย ในหัวข้อ “โครงการวิจัยเรื่องการพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติมสำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทางเลือก” ประกอบด้วย การเตรียมวัสดุ และการทดสอบความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนของวัสดุ รวมถึงการวิเคราะห์วัสดุก่อนและหลังการทดสอบความสามารถในการจัดเก็บไฮโดรเจนของวัสดุ การวิจัยแบ่งเป็น ชุดที่ 1 การศึกษาอิทธิพลของกราฟไฟต์ และ ชุดที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของกราฟีน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.1 ผลการวิจัยชุดที่ 1 การศึกษาอิทธิพลของกราฟไฟต์

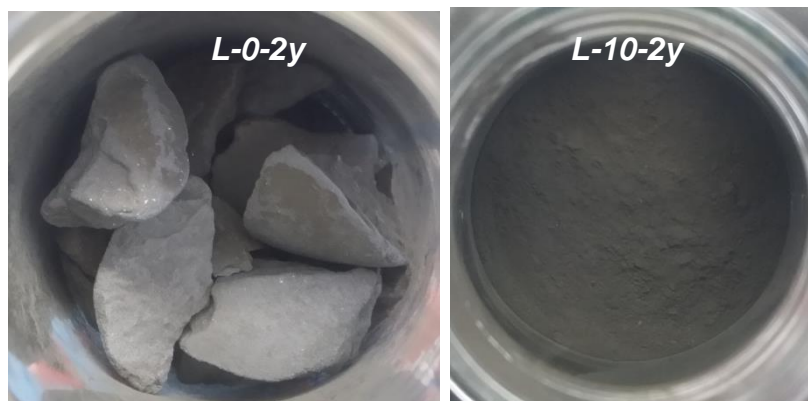
การศึกษาอิทธิพลของกราฟไฟต์ในการผสมกับ $Mg_{60}Al_{40}$ แบ่งการเตรียมวัสดุตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง $Mg_{60}Al_{40}$ ผสมกราฟไฟต์ ในการวิจัย ชุดที่ 1

ชื่อตัวอย่าง	อัตราการถ่ายเทพลังงานของเครื่องบดผง	ระยะเวลาในการสัมผัสกับอากาศ	การเติมกราฟไฟต์
ชุดตัวอย่างที่มีการสัมผัสกับอากาศ			
L-0-2y	Lower	2 years	-
L-10G-2y	Lower	2 years	10 wt.% (การเติมเมื่อบดผงเริ่มต้นก่อนจะสัมผัสอากาศ)
L-0-2y-5G	Lower	2 years	5 wt.% (การเติมหลังผ่านการสัมผัสอากาศแล้ว)
ชุดตัวอย่างที่เตรียมใหม่			
H-0	Higher	-	-
H-5G	Higher	-	5 wt.%

หมายเหตุ ตัวอย่างประกอบด้วย 4 ส่วนได้แก่ (อัตราการถ่ายเทพลังงานของเครื่องบด) – (ปริมาณกราฟไฟต์ที่เติมตั้งแต่เตรียมวัสดุผง) – (ระยะเวลาการสัมผัสอากาศ) – (ปริมาณกราฟไฟต์ที่เติมหลังสัมผัสอากาศ)

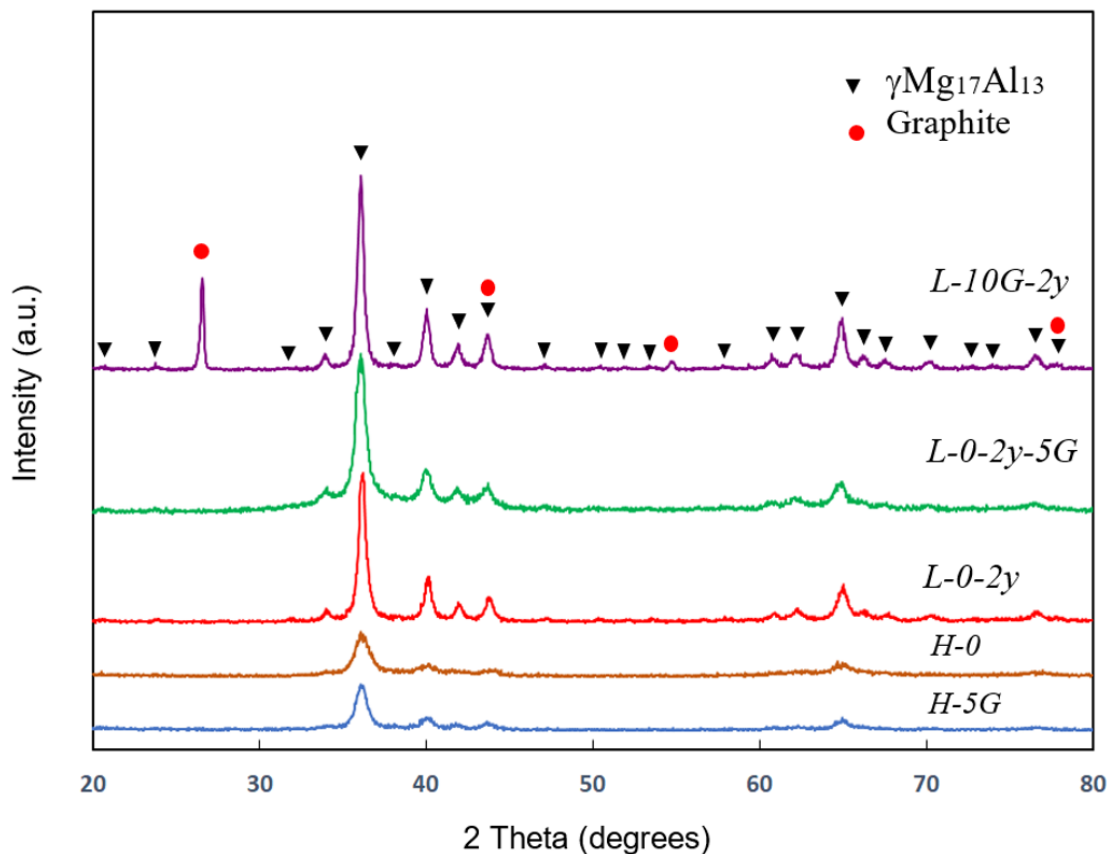
ลักษณะของวัสดุผงที่ผ่านการสัมผัสอากาศ 2 ตัวอย่างได้แก่ ตัวอย่าง L-0-2y และตัวอย่าง L-10-2y ได้แสดงในรูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นความแตกต่างของวัสดุผงของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่มีการเติมและไม่เติมกราฟไฟต์ในการบดผงเพื่อเตรียมตัวอย่างแล้วทำการเก็บไว้ในสภาวะอากาศปกติเป็นเวลา 2 ปี การเติมกราฟไฟต์ช่วยรักษาสภาพให้ผงมีความร่วนไม่เกาะกันเป็นก้อน



รูปที่ 3.1 ลักษณะของวัสดุผงหลังผ่านการสัมผัสอากาศเป็นเวลา 2 ปี
ตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมกราฟไฟต์ (ซ้าย), ตัวอย่างที่ผสมกราฟไฟต์ 10wt.% (ขวา)

3.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของวัสดุผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการใช้หม้อบดด้วยเงื่อนไขต่างๆ ตามตารางที่ 3.1 แสดงดังรูปที่ 3.2 พิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงลักษณะของเฟสที่ปรากฏ โดยสำหรับตัวอย่างผงของวัสดุที่ได้ผ่านการบดผสมมาเรียบร้อยแล้ว (as-prepared samples) โดยตัวอย่างวัสดุผงทั้งหมดมีลักษณะของพิกการเลี้ยวเบนที่เหมือนกันทั้งหมด ซึ่งแสดงลักษณะของเฟสโลหะผสมของ γ -Mg₁₇Al₁₂ ซึ่งเป็นเฟสที่ปรากฏในสภาวะเสถียรของโลหะผสมระบบแมกนีเซียมอลูมิเนียม (Mg-Al system) ที่มีสัดส่วนผสมของแมกนีเซียมประมาณ ร้อยละ 60 ของจำนวนอะตอม (at% Mg) ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Scudino และคณะ [Scudino S,(2009)] ที่ทำการศึกษการบดผสมเชิงกล (mechanical ball milling) ผงโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมและพบเฟสกึ่งเสถียรของ γ -Mg₁₇Al₁₂ ที่สามารถปรากฏในช่วงการผสมของส่วนผสมระหว่างแมกนีเซียมและอลูมิเนียมที่กว้างขึ้น โดยสามารถพบเฟส γ -Mg₁₇Al₁₂ ได้ที่ส่วนผสมของแมกนีเซียม ร้อยละ 50-70 ของจำนวนอะตอมแมกนีเซียม ซึ่งกว้างกว่าสัดส่วนผสมของโลหะผสมของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่ผสมด้วยกระบวนการปกติในสภาวะสมดุลโดยทั่วไป รายละเอียดของพิกการเลี้ยวเบนทั้งหมดของทุกชิ้นงานที่แสดงกราฟ XRD ในรูปที่ 3.2 ได้แสดงโดยละเอียดในภาคผนวก ก



รูปที่ 3.2 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่ผ่านการบดผสมในเงื่อนไขต่างๆ ตามตารางที่ 3.1 (as-prepared $Mg_{60}Al_{40}$)

จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ในรูปที่ 3.2 ยังสามารถแสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของกราฟไฟต์ด้วย โดยจะปรากฏในกราฟของการเลี้ยวเบนของ ตัวอย่าง *L-10-2y* ซึ่งมีการผสมกราฟไฟต์ในสัดส่วนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามในชิ้นงานอื่นๆ ซึ่งประกอบด้วยส่วนผสมของกราฟไฟต์ในสัดส่วนที่ต่ำลง ได้แก่ ตัวอย่าง *L-0-2y-5G* และตัวอย่าง *H-5G* ไม่สามารถตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนของกราฟไฟต์ได้ ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่ากราฟไฟต์ประกอบด้วยลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นแบบแผ่นที่เรียงซ้อนกัน และกระบวนการบดผสมด้วยหม้อบดพลังงานสูงทำให้การเรียงตัวเป็นชั้นถูกทำลายและลดอัตราการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในลักษณะของกราฟไฟต์ลง ซึ่งเป็นลักษณะที่พบจากการศึกษาของ Huang และคณะ [Huang ZG,(2007)] ที่ทำการบดผงกราฟไฟต์ในหม้อบดในบรรยากาศอาร์กอนแล้วพบการสูญเสียโครงสร้างผลึกของกราฟไฟต์

นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างกราฟไฟต์เนื่องจากกระบวนการบดผสมภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนได้มีการตรวจพบเช่นกันโดย Francke และคณะ [Francke M,(2005)] โดยการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟไฟต์ด้วยกล้องลำแสงอิเล็กตรอนแบบ Transmission electron microscope (TEM) ซึ่งตรวจพบว่าโครงสร้างผลึกแบบกราฟไฟต์ เมื่อได้รับการบดด้วยหม้อบดไประยะหนึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงไปสู่ลักษณะโครงสร้างในลักษณะของ “stacking packages” ซึ่งคือลักษณะผสมระหว่างการเรียงตัวของโครงสร้างผลึกของ กราไฟต์ที่เป็นชั้นๆ เรียงกันอยู่เป็นกลุ่ม ซึ่งกลุ่มการเรียงตัวนี้ได้วางตัวกระจายอยู่ท่ามกลางการเรียงตัวในแบบอสัณฐานซึ่งมีเป็นส่วนใหญ่

ลักษณะการเรียงตัวเป็นชั้นๆ ของกราฟไฟต์เป็นกลุ่มๆ นี้ เรียกว่า “stacking package” อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการบดต่อเนื่องในระยะเวลาที่นานเพิ่มขึ้น ลักษณะของการเรียงตัวเป็นชั้นๆ อย่างเป็นระเบียบเป็นกลุ่มๆ หรือ “stacking packages” นี้ จะเสียสภาพและเปลี่ยนไปสู่ลักษณะของอสัณฐานทั้งหมดในที่สุด

นอกจากนี้ กระบวนการบดผงแมกนีเซียมในหม้อบดเพื่อให้ผงมีขนาดเล็กทั้งในระดับจุลภาคและในระดับนาโน มักตรวจพบสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) [Zhu Y,(2010) ,Huang ZG,(2007),Kadri A,(2015),Lototskyy M,(2013)] อย่างไรก็ตาม จากตัวอย่างผงของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมในการวิจัยนี้ซึ่งมีเฟสของ $Mg_{17}Al_{12}$ ที่ได้เก็บในสภาวะสัมผัสกับอากาศมาเป็นเวลาสองปี ได้แก่ ตัวอย่าง *L-0-2y* และ *L-10G-2y* ทั้งคู่ไม่มีการตรวจพบสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ผลจากการวิจัยครั้งนี้สามารถยืนยันได้ว่าโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมมีความต้านทานของการเกิดออกซิเดชัน ตามที่ได้รายงานในการวิจัยของAndreasen และคณะ [Andreasen A,(2005)]

ตัวอย่างทั้งหมดที่ศึกษาในการวิจัยนี้ แสดงลักษณะสำคัญของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในรูปที่ 3.2 ในลักษณะของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มีฐานกว้าง ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่แสดงว่าวัสดุผงที่ถูกตรวจวิเคราะห์เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ตารางที่ 3.2 แสดงขนาดของผลึกของวัสดุผงและความเครียดของแลตทิซของตัวอย่างวัสดุผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดทั้งหมดนี้ โดยผ่านการคำนวณจากเฟส $Al_{12}Mg_{17}$ ด้วยวิธีของ วิลเลียมสัน-ฮอลล์ (Williamson-Hall method) ตามข้อมูลในกราฟในรูปที่ 3.2 จากการคำนวณแสดงให้เห็นว่าผงวัสดุที่ผ่านกระบวนการบดผสมภายในหม้อบดมีความเครียดสะสมมากอย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าของความเครียดของแลตทิซมีการเปลี่ยนแปลงตามประเภทของการบด โดยสำหรับการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานที่ต่ำจะทำให้เกิดความเครียดของแลตทิซต่ำตามไปด้วย ดังแสดงในตัวอย่าง *L-0-2y*, *L-0-2y-5G*, และ *L-10G-2y* เนื่องจากกระบวนการบดผสมทำให้เกิดการเสีรูปที่น้อยกว่า

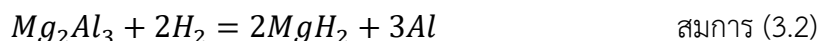
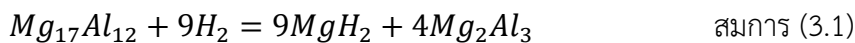
อย่างไรก็ตาม อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกของวัสดุผงไม่สามารถอธิบายเป็นแนวโน้มได้ การเติมกราฟไฟต์ในการบดผสมช่วยส่งเสริมการเติบโตของผลึกในขั้นตอนของกระบวนการบดผสมในหม้อบด ซึ่งพิจารณาได้จากขนาดของผลึกที่เพิ่มขึ้น ดังต่อไปนี้ ขนาดของผลึกของตัวอย่างผงที่บดผสมด้วยอัตราการถ่ายเทพลังงานต่ำกว่า ได้แก่ *L-0-2y* และ *L-10G-2y* มีขนาดผลึกประมาณ 54 nm และพบว่าขนาดของผลึกของผงตัวอย่างที่เตรียมด้วยการบดผสมที่อัตราการถ่ายเทพลังงานที่สูงกว่า ได้แก่ *H-0* และ *H-5G* มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 161 nm นอกจากนี้ ผลการวิจัยพบว่า ในการบดผสมผงวัสดุในหม้อบดที่มีการเติมกราฟไฟต์ ผลึกของผงวัสดุที่มีความเครียดเกิดขึ้นสูงจะมีการอัตราการโตของขนาดผลึกของผงที่สูงตามไปด้วย

ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึกของผงและความเครียดแลตทิซของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดในหม้อบดคำนวณจากเฟส $Al_{12}Mg_{17}$ ด้วยวิธี วิลเลียมสัน-ฮอลล์

$Mg_{60}Al_{40}$	<i>L-0-2y</i>	<i>L-10G-2y</i>	<i>L-0-2y-5G</i>	<i>H-0</i>	<i>H-5G</i>
Crystallite size (nm)	106	160	63	80	241
Lattice strain (%)	-0.2	-0.1	-0.2	1.0	0.8

หมายเหตุ คำนวณโดยใช้ข้อมูลจากกราฟ XRD ในรูปที่ 3.2

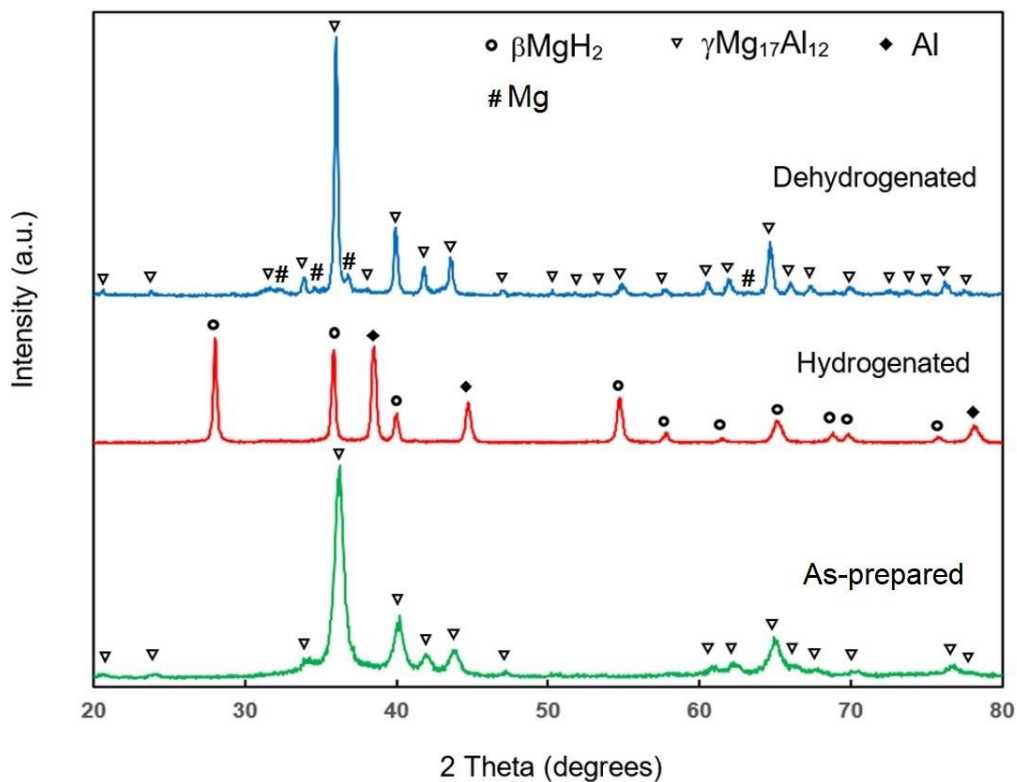
ปฏิกิริยาการดูดซึมและการคายก๊าซไฮโดรเจนของเฟส $Mg_{17}Al_{12}$ จัดเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ที่มีการผันกลับอย่างสมบูรณ์ผ่านปฏิกิริยาหลายขั้นตอน [Rud AD,(2008),Bouaricha S,(2000)] ปฏิกิริยาการผันกลับของปฏิกิริยาการดูดซึมและการคายก๊าซไฮโดรเจนมีการเปลี่ยนแปลงเฟส γ - $Mg_{17}Al_{12}$ กลับไปมาได้ตามการรายงานของ Andreasen [Andreasen A.,(2008)] ดังสมการ



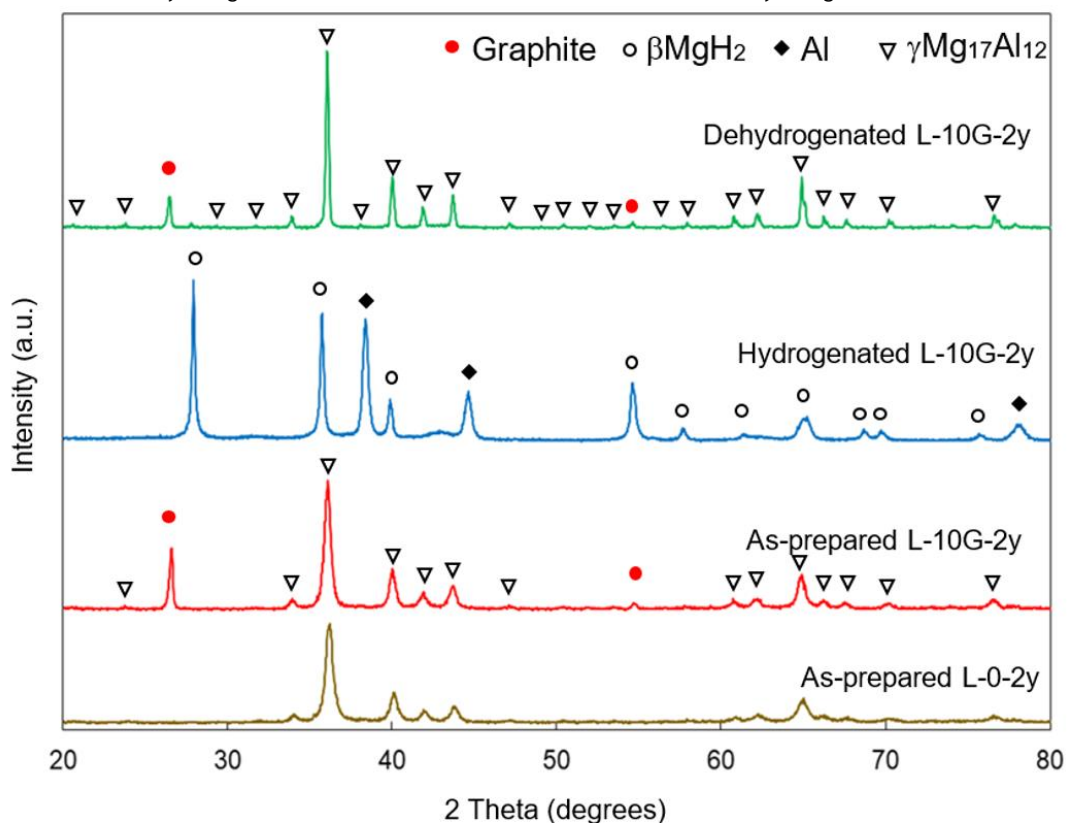
รูปที่ 3.3 แสดงกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของตัวอย่าง *H-5G* หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) ผ่านการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenated) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) ซึ่งกราฟดังกล่าวแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่างตามปฏิกิริยากับไฮโดรเจนของ ตัวอย่าง *H-5G* ในการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน เฟส $Mg_{17}Al_{12}$ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามสมการ (3.1) และ สมการ (3.2) จนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟส MgH_2 และ อลูมิเนียมบริสุทธิ์ ในกระบวนการคายก๊าซไฮโดรเจน ปฏิกิริยาระหว่าง MgH_2 และ อลูมิเนียมบริสุทธิ์ ทำให้ได้เฟส $Mg_{17}Al_{12}$ กลับมา การเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวอย่าง $Mg_{60}Al_{40}$ อื่นๆ เป็นไปในลักษณะเดียวกันตามปฏิกิริยา hydrogenation/dehydrogenation ที่ผันกลับได้ อย่างไรก็ตาม สำหรับตัวอย่าง *H-5G* หลังจบปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน มีการตรวจพบ พีคการเลี้ยวเบนของเฟส แมกนีเซียมเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาคายก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นยังเกิดการผันกลับที่ไม่สมบูรณ์

กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง *L-10G-2y* ในรูปที่ 3.4 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงเฟสตามปฏิกิริยา hydrogenation/dehydrogenation ที่ผันกลับได้ในลักษณะเดียวกัน อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสนใจที่พีคการเลี้ยวเบนของกราฟไฟต์ที่ตรวจพบในกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเฟส $Mg_{17}Al_{12}$ หลังผ่านการเตรียมตัวอย่าง กลับหายไปเมื่อตัวอย่าง *L-10G-2y* ผ่านปฏิกิริยาการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน ในเบื้องต้นคาดว่า การเลี้ยวเบนของพีคของกราฟไฟต์อาจมีความเข้มลดลงเกินกว่าจะสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ กราฟ XRD แสดงถึงปฏิกิริยา hydrogenation/dehydrogenation ที่ผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ของเฟส $Mg_{17}Al_{12}$ และ พีคการเลี้ยวเบนของกราฟไฟต์กลับมาปรากฏอีกครั้งในตัวอย่าง *L-10G-2y* ที่ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน

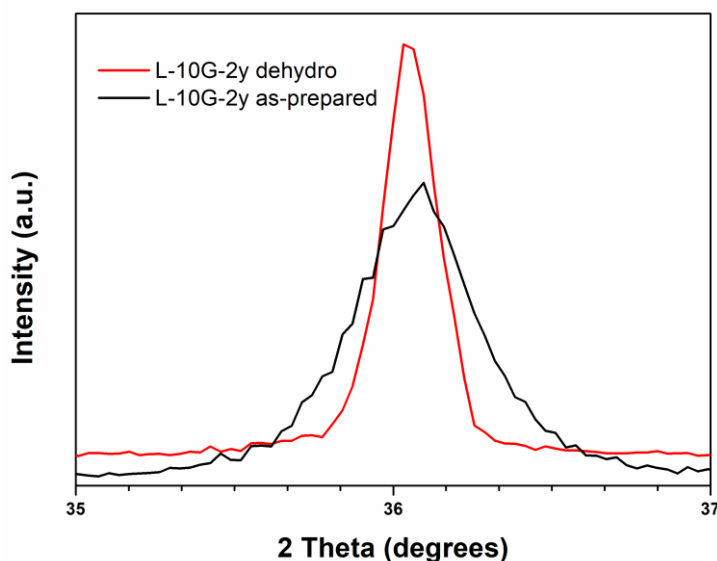
จากกราฟในรูปที่ 3.4 พีคการเลี้ยวเบนซึ่งเดิมมีฐานกว้างเมื่อตัวอย่างผง *L-10G-2y* ได้ผ่านปฏิกิริยา hydrogenation/dehydrogenation กราฟ XRD แสดงลักษณะของพีคที่มีฐานที่แคบลงและพีคมีความเข้มสูง กราฟมีเส้นสูงแหลมแสดงลักษณะของการขยายขนาดของผลึกของผงตัวอย่าง *L-10G-2y* โดยได้มีการแสดงการเปลี่ยนแปลงของความกว้างของฐานพีคการเลี้ยวเบนของเฟส $Mg_{17}Al_{12}$ ดังรูปที่ 3.5 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของฐานพีคแสดงถึงการเติบโตของขนาดของเกรนและการลดลงของความเครียดแล้ททิซ ซึ่งเป็นผลมาจากการปฏิกิริยา hydrogenation /dehydrogenation ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Huang และคณะ [Huang ZG,(2007)].



รูปที่ 3.3 กราฟ XRD ของตัวอย่าง H-5G หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) ผ่านการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenated) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated)



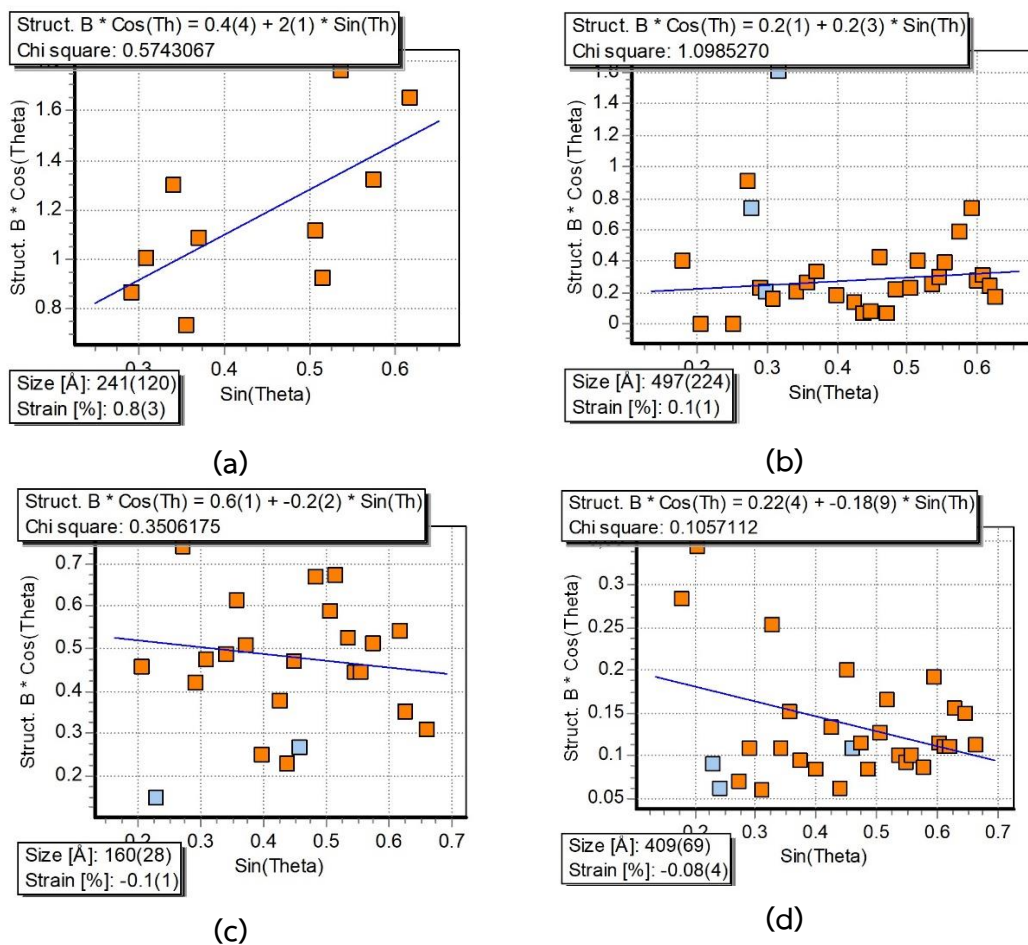
รูปที่ 3.4 กราฟ XRD ของตัวอย่าง L-10G-2y หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) ผ่านการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenated) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) หมายเหตุ กราฟ XRD ของตัวอย่าง L-0-2y แสดงเพื่อเป็นข้อมูลอ้างอิง



รูปที่ 3.5 กราฟ XRD ของ *L-10G-2y* หลังจากผ่านการเตรียมผง (as-prepared) และ ผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) โดยเจาะจงพีคการเลี้ยวเบนของ Bragg ประมาณ $2\theta=36^\circ$

จากข้อมูลจากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง *H-5G* และ *L-10G-2y* ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และ 3.4 ได้ใช้ในการคำนวณค่าความเครียดแลตทิซของเฟส $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ซึ่งเป็นเฟสหลักของระบบ ด้วยวิธีคำนวณของ วิลเลียมสัน-ฮอลล์ (Williamson-Hall method) [Mote VD (2012)] โดยพิจารณาเพียงพีค XRD ของเฟส $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ผลจากการคำนวณแสดงในรูปที่ 3.6 อย่างไรก็ตาม การคำนวณขนาดของผลึกจากวิธีของวิลเลียมสัน-ฮอลล์ นี้ ในบางกรณีอาจมีความคลาดเคลื่อนได้ [Mote V,(2012)] กราฟในรูปที่ 3.6 แสดงค่าความเครียดแลตทิซ ของผงตัวอย่าง *H-5G* และ ตัวอย่าง *L-10G-2y* ที่ผ่านการเตรียม (as-prepared) และผ่านปฏิกิริยาการคายก๊าซ H_2 (dehydrogenated)

จากรูปที่ 3.6 แสดงให้เห็นว่า ความเครียดแลตทิซ สำหรับ ตัวอย่างที่ผ่านการเตรียม (as-prepared) มีค่าที่สูงกว่าตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาการคายก๊าซ H_2 (dehydrogenated) โดยมีรายละเอียดดังนี้ สำหรับตัวอย่าง *H-5G* ค่าความเครียดแลตทิซ ลดลงจาก 0.8% ในตัวอย่างที่ผ่านการเตรียม (as-prepared) ไปสู่ 0.1% ในตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) เช่นเดียวกัน สำหรับตัวอย่าง *L-10G-2y* ค่าความเครียดแลตทิซ ลดลงจาก -0.1% ในตัวอย่างที่ผ่านการเตรียม (as-prepared) ไปสู่ -0.08% ในตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกในผงในลักษณะนี้ สามารถพบได้ในวัสดุผงที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีบดในหม้อบดที่มีพลังงานสูง และการเปลี่ยนแปลงขนาดของผงให้เล็กลงจะพบได้เมื่อผ่านกระบวนการ hydrogenation /dehydrogenation หลายวงจรรอบ ขนาดของผลึกจะสูงขึ้นอย่างมากในปฏิกิริยาการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนในครั้งแรก [Paik B,(2010)] ความเครียดของแลตทิซ จะค่อยๆหายไปเมื่อผลึกมีขนาดที่โตขึ้น และเกิดการคลายความเครียดเนื่องด้วยกระบวนการ recovery และ recrystallization ตลอดกระบวนการ hydrogenation/dehydrogenation ในแต่ละวงจรรอบ



รูปที่ 3.6 กราฟของวิลเลียมสัน-ฮอลล์ คำนวณจากข้อมูล XRD ดังในรูปที่ 3.3 และ รูปที่ 3.4 สำหรับ ตัวอย่าง *H-5G* (a) ผ่านการเตรียม (as-prepared) และ (b) ผ่านการคายก๊าซ H_2 (dehydrogenated) และ ตัวอย่าง *L-10G-2y* (c) ผ่านการเตรียม (as-prepared) และ (d) ผ่านการคายก๊าซ H_2 (dehydrogenated) โดยค่าความเครียดแลททิซและขนาดของผลึกถูกคำนวณโดยพิจารณาเพียงพีค XRD ของเฟส $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$

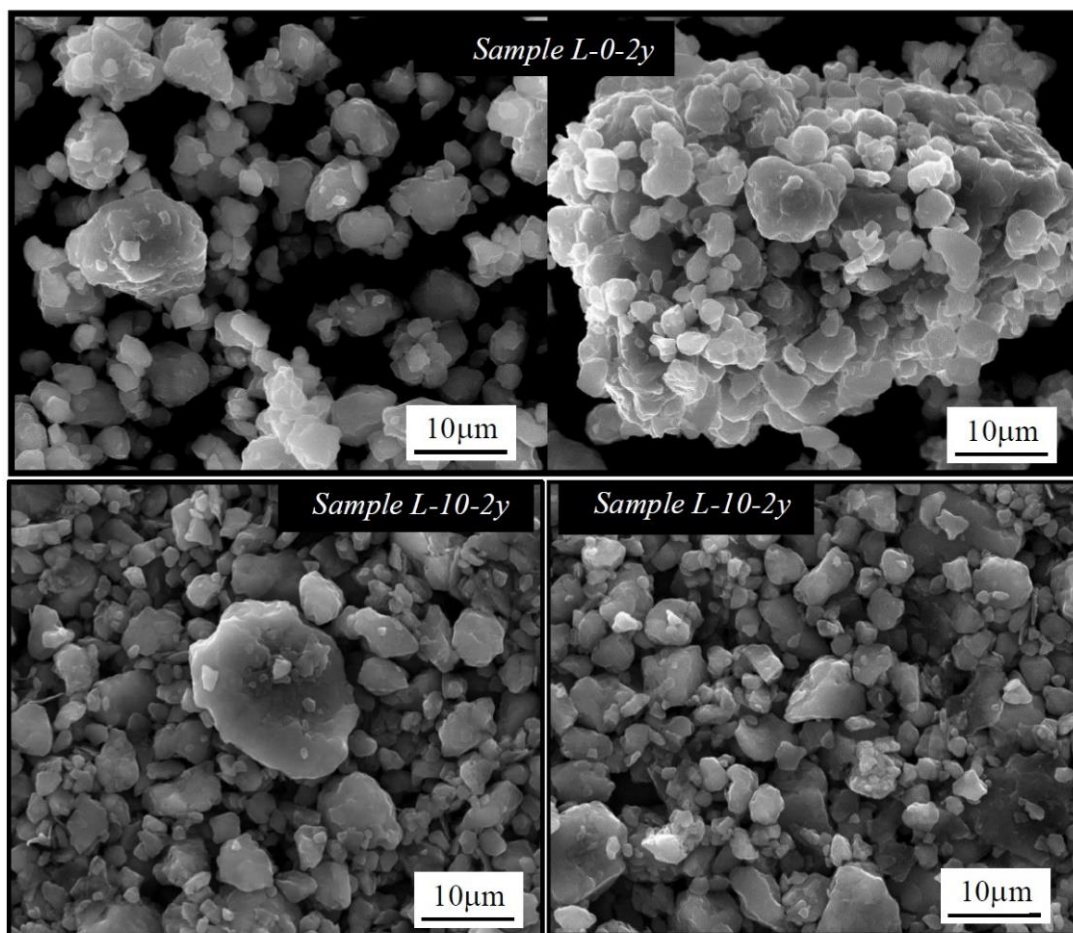
นอกจากนี้ รูปที่ 3.6 สำหรับตัวอย่าง *L-10G-2y* ยังแสดงถึงการลดลงที่น้อยกว่า ของความเครียดหลังจากผ่านการคายก๊าซไฮโดรเจน (dehydrogenated) เมื่อเทียบกับตัวอย่าง *H-5G* ในประเภทเดียวกัน สำหรับผงวัสดุที่มีเกรนขนาดใหญ่เมื่อเตรียมผ่านกระบวนการบดด้วยหม้อบด จะมีขนาดของเกรนลดลงที่ช้ากว่าเมื่อผ่านกระบวนการ hydrogenation พฤติกรรมเช่นเดียวกันนี้ได้มีการรายงานโดย Paik และคณะ [Paik B,(2010)] ซึ่งได้มีการรายงานว่า ขนาดของเกรนที่เล็กกว่า หลังจากเตรียมผ่านกระบวนการบดในหม้อบด คาดว่าจะมีความเครียดแลททิซที่สูงกว่า จะมีการเติบโตของเกรนที่เร็วกว่าหลังจากผ่านกระบวนการดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน

3.1.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope, SEM)

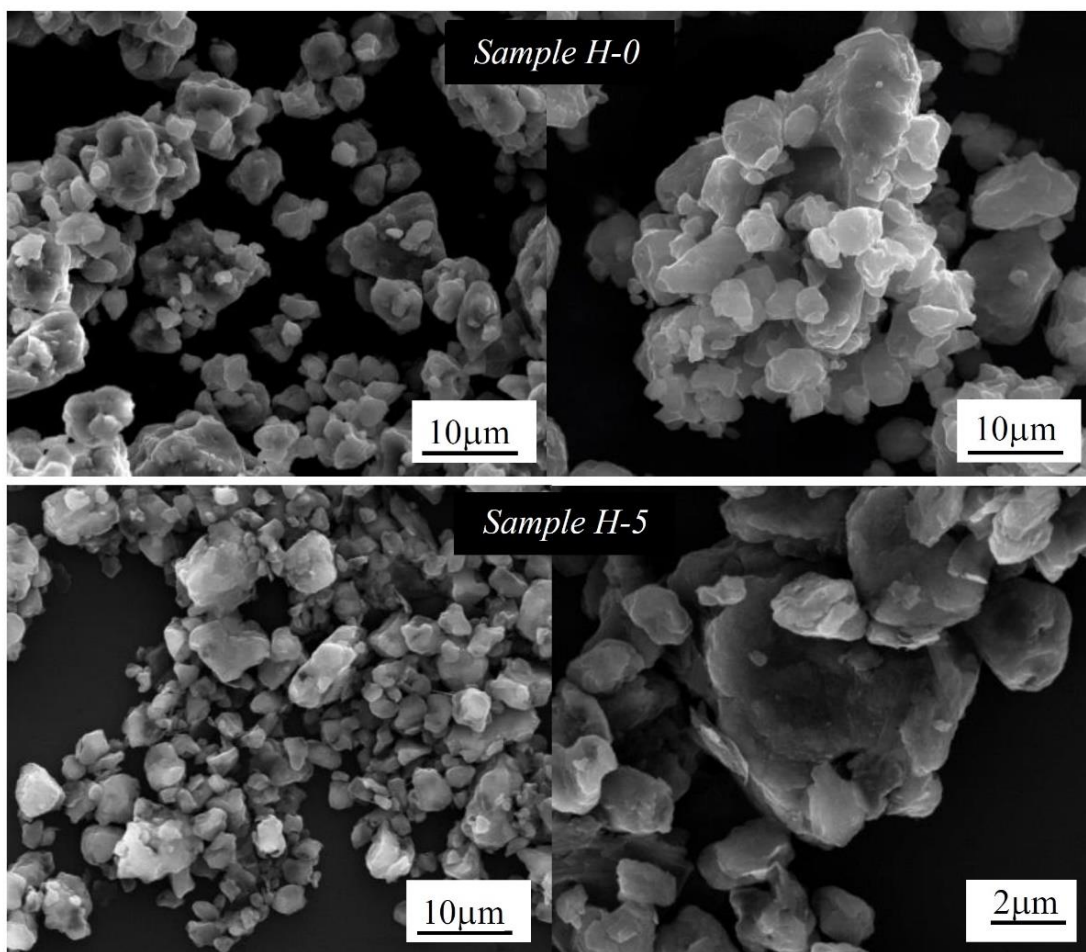
ภาพถ่ายจากกล้อง SEM แสดงดังรูปที่ 3.7 และ รูปที่ 3.8 ซึ่งแสดงถึงลักษณะพื้นฐานของผงวัสดุที่ผ่านกระบวนการเตรียมโดยการบดในหม้อบดทั้งประเภทอัตราการถ่ายเทพลังงานต่ำและอัตราการถ่ายเทพลังงานสูง ตามลำดับ สำหรับการบดผสมที่ไม่มีการเติมกราไฟต์จะพบลักษณะของการเกาะกันของผงวัสดุรูปร่างไม่แน่นอนที่มีขนาดแตกต่างกัน ดังแสดงด้วยตัวอย่าง *L-0-2y* และ *H-0* ในรูปที่ 3.7 และ รูปที่ 3.8 ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะที่พบได้โดยทั่วไปสำหรับผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดในหม้อบด ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Peng และคณะ [Zhu Y,(2010)] รูปภาพ SEM เพิ่มเติมแสดงในภาคผนวก ข

ในทางกลับกัน เมื่อมีการเติมกราไฟต์ในการบดในหม้อบด จะไม่พบลักษณะการเกาะกันของผงวัสดุ และผงที่สัณฐานที่แบนเพิ่มขึ้นและตรวจพบความเป็นแผ่น ดังแสดงด้วยตัวอย่าง *L-10G-2y* และ *H-5* ในรูปที่ 3.7 และ รูปที่ 3.8 ตามลำดับ

Rietsch และคณะ [Rietsch JC,(2010)] เปิดเผยว่า การบดในหม้อบดในบรรยากาศอาร์กอนเมื่อมีกราไฟต์ร่วมด้วย จะทำให้การบดผสมถูกควบคุมด้วยการบดในแบบกะทันหัน (shock milling mode) ดังนั้นการเติมกราไฟต์ในร่วมในการบดตัวอย่างในหม้อบด นอกจากจะเป็นการขัดขวางการเกิดการเกาะกันของผงในกระบวนการบดแล้ว ยังส่งเสริมการบดในลักษณะกะทันหัน ซึ่งจะมีผลให้การบดได้ผลลัพธ์เป็นผงขนาดเล็กลง



รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM ของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานต่ำ
ภาพบน: ตัวอย่าง L-0-2y ไม่เติมกราฟไฟต์ ภาพล่างซ้าย: ตัวอย่าง L-10G-2y เมื่อเติม กราไฟต์
 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และเก็บในอากาศ สองปี ภาพล่างขวา: ตัวอย่าง L-0-2y-5G เก็บใน
 อากาศ สองปี แล้วจึงเมื่อเติมกราฟไฟต์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM ของผงที่ผ่านการเตรียมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานสูง
ภาพบน: ตัวอย่าง H-0 ไม่เติมกราไฟต์ ภาพล่าง: ตัวอย่าง H-5G เติมกราไฟต์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

3.1.3 การวิเคราะห์อัตราการเกิดปฏิกิริยาดูดซึมและการคายก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogenation/dehydrogenation kinetics)

จลศาสตร์ของปฏิกิริยาดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน ของตัวอย่างทุกตัวแสดงดังรูปที่ 3.9 ตัวอย่างที่สามารถจุก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดได้แก่ ตัวอย่าง *H-5G* ที่สามารถจุได้สูงถึง 4.2 wt.% H_2 ในขณะที่ ในทางทฤษฎีแล้ว ค่าความจุของก๊าซไฮโดรเจนของ $Mg_{17}Al_{12}$ เฟส อยู่ที่ 4.4 wt.% H_2 [Andreasen A,(2008)].

จากผลที่แสดงในรูปที่ 3.9 เมื่อมีการเติมกราไฟต์ เฟส $Al_{12}Mg_{17}$ ที่ผ่านการเตรียมด้วยการ บดในหม้อบด 4.05 wt.% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความจุที่รายงานโดย Peng และคณะ ซึ่งได้รายงาน ค่าความจุก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านการบดในหม้อบด [Peng W,(2016)] นอกจากนี้ ค่าความจุที่วัดได้ยังมี ค่าใกล้เคียงกับความจุของ $Mg_{17}Al_{12}$ ที่มีการผสมวานาเดียมเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Wu H., (2018)].

อย่างไรก็ตาม จากการพิจารณาผลของปฏิกิริยา hydrogenation เมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง ไม่สามารถแสดงในแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความจุไฮโดรเจนจากการเตรียมผงวัสดุตัวอย่างใน วิธีต่างๆ ในการวิจัย นี้ได้ จึงได้กำหนดการพิจารณาความจุไฮโดรเจนเมื่อเวลาของปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง และได้มีการคำนวณสัดส่วนของความจุ ณ เวลา 5 ชั่วโมง เทียบกับ ความจุ ณ เวลา 15 ชั่วโมง และได้แสดงผลการเปรียบเทียบในตารางที่ 3.3 ซึ่งแสดงความแตกต่างของจลศาสตร์ของความจุก๊าซ ไฮโดรเจนโดยพิจารณาจากข้อมูลของกราฟที่แสดงในรูปที่ 3.9

ตารางที่ 3.3 ค่าความจุก๊าซไฮโดรเจนของโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ g, เมื่อมีการวัดที่เวลาในการ เกิดปฏิกิริยา hydrogenation ที่ 5 และ 15 ชั่วโมง

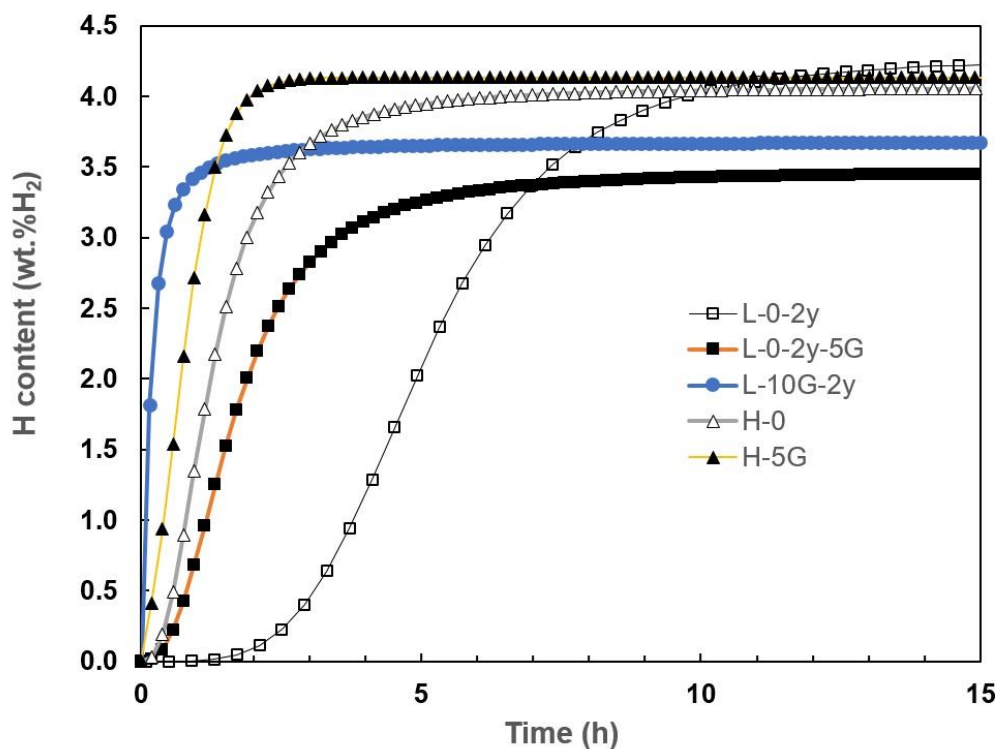
Hydrogen storage capacity (wt.% H_2)	<i>L-0-2y</i>	<i>L-10G-2y</i>	<i>L-0-2y-5G</i>	<i>H-0</i>	<i>H-5G</i>
Hydrogenation for 15 h	4.22	3.67	3.45	4.05	4.13
Hydrogenation for 5 h	2.02	3.65	3.26	3.93	4.13
Fraction of capacity at 5 h (%)	47.9%	99.5%	94.4%	97.0%	100%

*หมายเหตุ ข้อมูลได้จากกราฟในรูปที่ 3.9

จากผลการวิเคราะห์ แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างผงวัสดุ $Mg_{60}Al_{40}$ ที่ผ่านการสัมผัสอากาศเป็น เวลา สองปี มีจลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ที่ต่ำลง อย่างไรก็ตาม การเติมกราไฟต์ ตั้งแต่เริ่มต้นการเตรียมวัสดุผง ส่งผลให้ตัวอย่างผง $Mg_{60}Al_{40}$ มีจลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ที่เร็วขึ้นจากการไม่เติมกราไฟต์ โดยปริมาณกราไฟต์ที่เติมในการเตรียมวัสดุผงตั้งแต่ ต้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ถ้าปริมาณกราไฟต์มากอัตราการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation จะสูงตามไปด้วย ดังกราฟที่แสดงในรูปที่ 3.9 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ในตัวอย่างที่มีการเติมกราไฟต์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (ตัวอย่าง *L-10G-2y*) แม้จะผ่านการสัมผัสอากาศเป็นเวลา สองปี ซึ่งคาดว่าน่าจะมีจลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ที่ต่ำ กลับมีอัตราการ เกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนที่สูงกว่าตัวอย่าง *H-5G* ที่เตรียมโดยการบดผสมกับกราไฟต์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แม้ไม่ผ่านการสัมผัสอากาศ

ดังนั้น ผลการวิจัยแสดงให้เห็นเป็นที่ประจักษ์ว่าการเติมกราไฟต์สามารถพัฒนาจลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation อย่างไรก็ตาม การเติมกราไฟต์ทำให้วัสดุผงมีความจุก๊าซไฮโดรเจนที่ลดลงเล็กน้อยในวัสดุที่บดผสมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานที่ต่ำกว่า แต่ค่าความจุก๊าซไฮโดรเจนสำหรับวัสดุผงที่มีการเติมกราไฟต์ยังคงเท่ากับวัสดุผงที่ไม่เติมกราไฟต์หากมีการบดผสมด้วยการบดที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานที่สูงกว่า การปรับปรุงจลศาสตร์ดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการบดผสมทำให้เกิดความเสียหายจำนวนมากในผงวัสดุ เช่น ความบกพร่องจองแลททิซ การเกิดผลึกขนาดเล็ก หรือการเกิดการแตกภายใน การเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบถูกรบกวนทำให้เกิดความบกพร่องเป็นย้อมๆ และความหนาแน่นของอะตอมลดลง เอื้อต่อการแพร่ของก๊าซไฮโดรเจนเข้าสู่ภายในของผงวัสดุที่ผ่านการบดได้ง่ายขึ้น [Wu H., (2018)].

จลศาสตร์การกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์โดยตรงกับสัณฐานของผงวัสดุ กระบวนการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนเป็นในลักษณะของการเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียส และอาศัยการแพร่ของไฮโดรเจนเป็นสำคัญ ซึ่งการแพร่มีปัจจัยควบคุมด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยา จลศาสตร์ที่เร็วแสดงถึงการเกิดนิวเคลียสที่รวดเร็วเนื่องมาจากการมีความหนาแน่นของความบกพร่องภายใน เช่น ขอบเขตเกรน และขนาดของเกรนที่เล็กยิ่งเอื้อให้มีขอบเขตเกรนที่มาเป็นการสนับสนุนการแพร่ให้มีระยะที่สั้นลง [Tanniru M,(2009), Tanniru M,(2010),Tanniru M,(2011)].



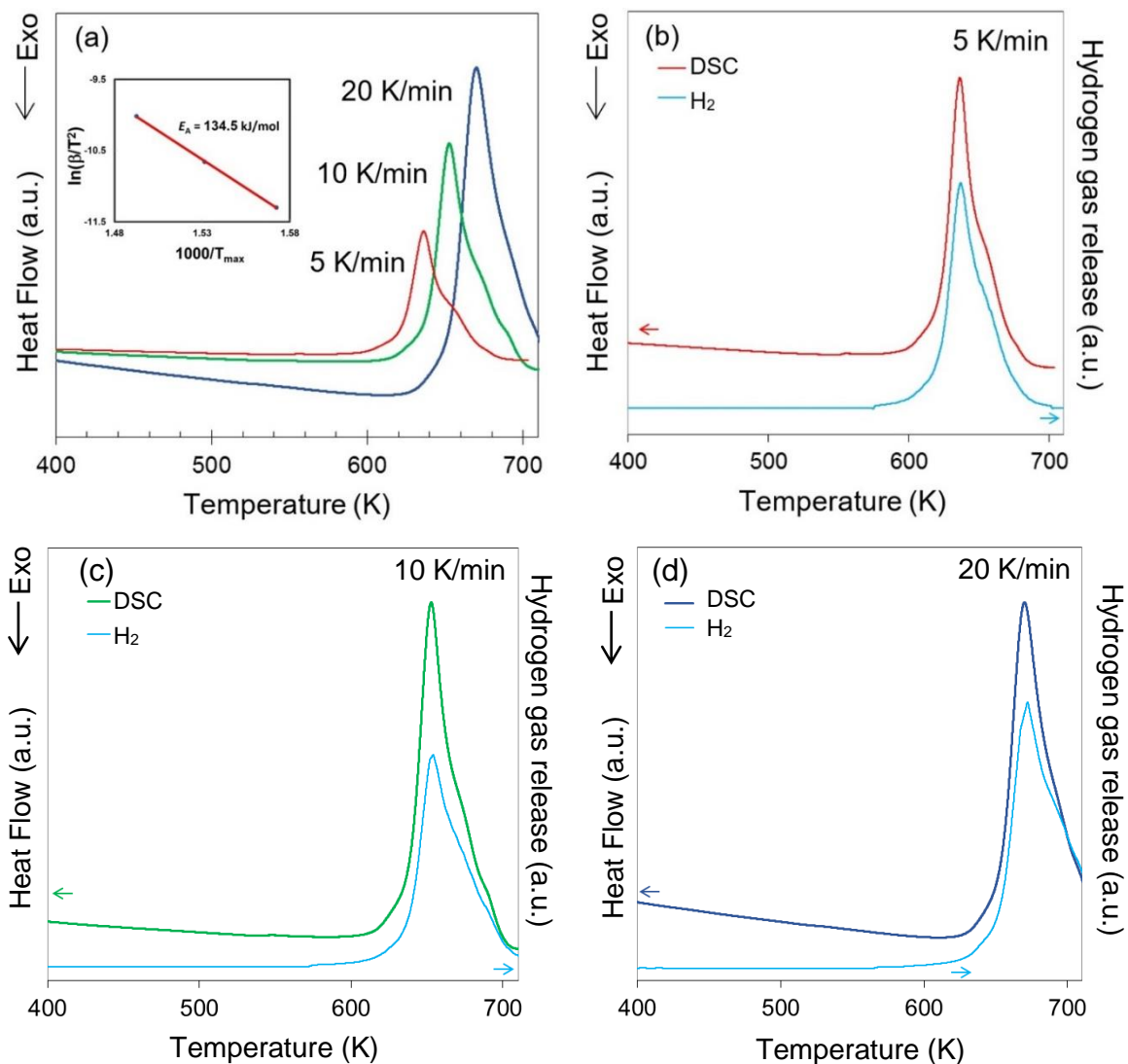
รูปที่ 3.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนในครั้งแรก (activation) ของตัวอย่างที่เตรียมตามตารางที่ 3.1

3.1.4 การวิเคราะห์การปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุดำเนินการด้วยการวัดด้วย Simultaneous differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetry (TGA)

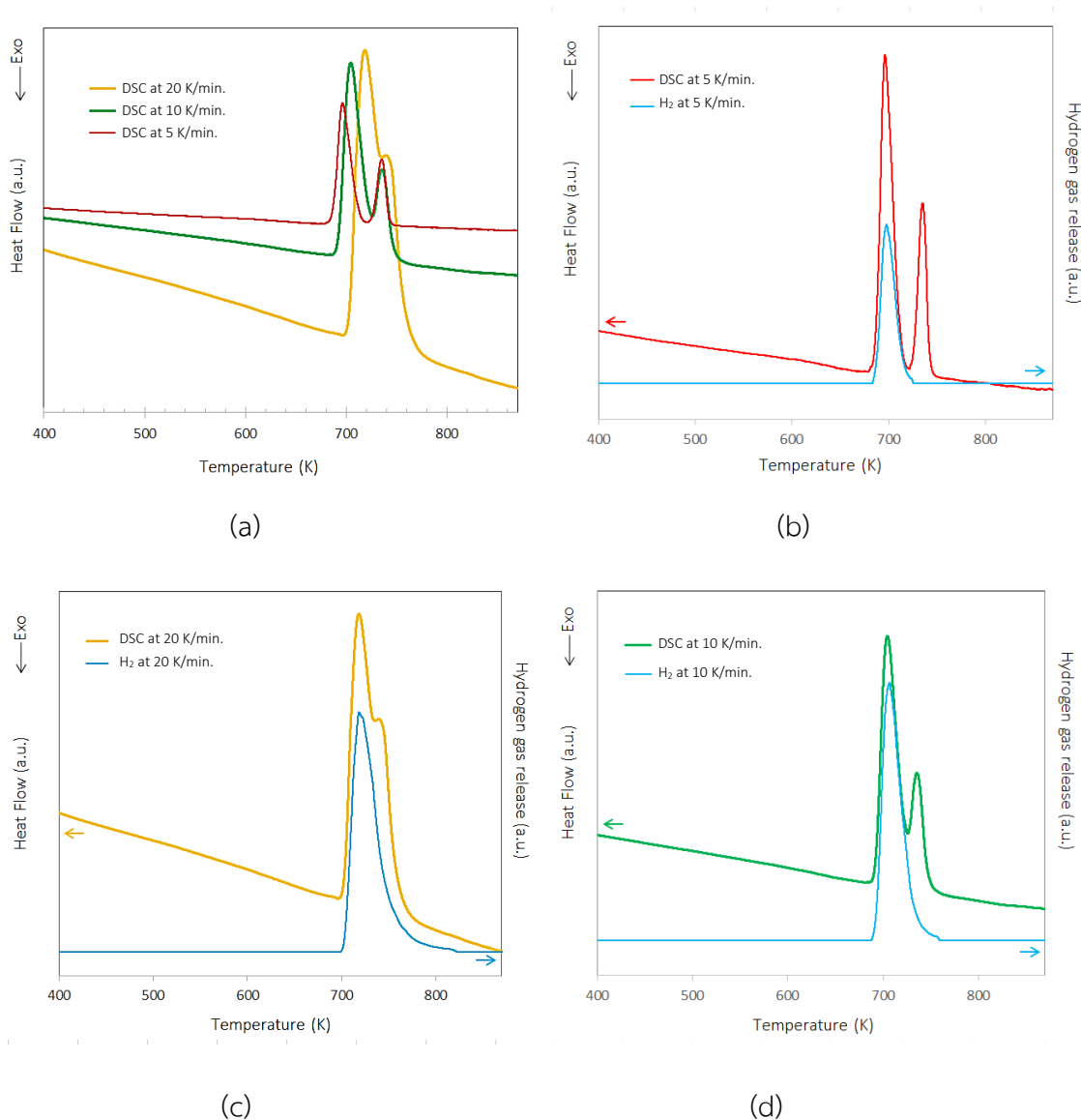
รูปที่ 3.10 (a) แสดงกราฟ DSC ในปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจนที่ความแตกต่างของอัตราการให้ความร้อน และ รูปที่ 3.10 (b) แสดงค่า กราฟ QMS การปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการให้ความร้อน 5 K/min กราฟในรูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่าง *H-5G ที่ผ่านการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนเรียบร้อยแล้ว (hydrogenated)* ซึ่งการให้ความร้อนเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 700K กราฟ DSC แสดงการเกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อนด้วยพีค 2 พีค ซึ่งซ้อนทับกันเป็นพีคการดูดความร้อนที่มีลักษณะกว้าง แสดงถึงปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจนของ βMgH_2 2 ปฏิกิริยา ตามที่อธิบายด้วยสมการ (3.1) และสมการ (3.2) จากการตรวจวิเคราะห์ก๊าซที่ถูกปลดปล่อยออกจากปฏิกิริยา พบเพียงก๊าซไฮโดรเจน และสามารถแสดงการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนตลอดการให้ความร้อนดังแสดงในรูปที่ 3.10(b) ไม่ปรากฏสัญญาณของไอน้ำหรือการเปลี่ยนแปลงอื่น ๆ จากการตรวจวิเคราะห์ด้วย DSC

พฤติกรรมดังรูปที่ 3.10 (a) และ รูปที่ 3.10(b) เป็นลักษณะที่พบได้ในตัวอย่างผง $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{40}$ ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขตามตารางที่ 3.1 โดยปฏิกิริยาการดูดความร้อนและการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนจะมีพฤติกรรมในลักษณะเดียวกันแต่แตกต่างที่อุณหภูมิในการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุด ซึ่งได้มีการแสดงในตารางที่ 3.4

สำหรับเฟสไฮโดรด์ของตัวอย่าง *H-5G* กราฟ DSC แสดงการดูดความร้อนแสดงพีค ณ อุณหภูมิ 636 K ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ 633 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิของพีคของ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ที่มีการผสมวานาเดียม [Fuster V, (2009)] จากงานวิจัยพบว่า อุณหภูมิของพีคดังกล่าวมีการเคลื่อนไปสู่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อวัสดุมีการเติมกราไฟต์ โดยแสดงด้วยการเคลื่อนของพีคจาก 661 K สำหรับตัวอย่าง *H-0* ไปสู่ 636 K สำหรับตัวอย่าง *H-5G* ซึ่งมีการเติมกราไฟต์ แสดงให้เห็นว่าการเติมกราไฟต์ลดอุณหภูมิของการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ทำให้ก๊าซไฮโดรเจนถูกปลดปล่อยได้ง่ายขึ้น ซึ่งพฤติกรรมของการเร่งปฏิกิริยาของกราไฟต์ในลักษณะนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการเติมกราไฟต์ในวัสดุผสม βMgH_2 ที่มีการนำมาเติมก๊าซไฮโดรเจน[Huang ZG,(2007)] ซึ่งเมื่อเติมกราไฟต์ทำให้อุณหภูมิของการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนลดลง ของ 35 K. ในทางกลับกัน Lototsky และคณะ [Lototsky M,(2013)]. รายงานการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนจะมีค่าที่สูงขึ้นหากวัสดุผสมมีการสัมผัสกับอากาศ



รูปที่ 3.10 กราฟ DSC ในการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่าง H-5G ที่มีการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (a) กราฟ DSC ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ และ กราฟ DSC และ QMS แสดงการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ณ อัตราการให้ความร้อน (b) 5K/min (c) 10K/min (d) 20 K/min และในภาพเล็กในรูป (a) แสดง Kissinger plot ที่สอดคล้องกัน



รูปที่ 3.11 กราฟ DSC ในการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่าง *L-0-2y* ที่มีการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (a) กราฟ DSC ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ และ กราฟ DSC และ QMS แสดงการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ณ อัตราการให้ความร้อน (b) 5K/min (c) 10K/min (d) 20 K/min

การวิเคราะห์สมบัติเชิงอุณหพลศาสตร์ของตัวอย่างวัสดุผง เพิ่มเติมโดยให้ความร้อนกับผงตัวอย่างที่ผ่านการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน (hydrogenation) จนมีสถานะเป็นสารประกอบไฮไดรด์แล้ว ที่อัตราการให้ความร้อนต่างกัน 3 อัตราเร่ง จาก 5 – 20 K/min และได้มีการคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา hydrogenation ด้วยการวิเคราะห์ด้วยวิธีของ คิชซิงเจอร์ (Kissinger method) แสดงด้วย Kissinger plot ของ *H-5G* เป็นตัวอย่างดังแสดงในรูปเล็กในรูปที่ 3.10 (a) การวิเคราะห์ความชันของกราฟ Kissinger plot นำไปสู่การคำนวณพลังงานกระตุ้น (apparent activation energy ; E_A) ด้วยการคำนวณตามสมการ 3.3 [Varin RA, (2009)]

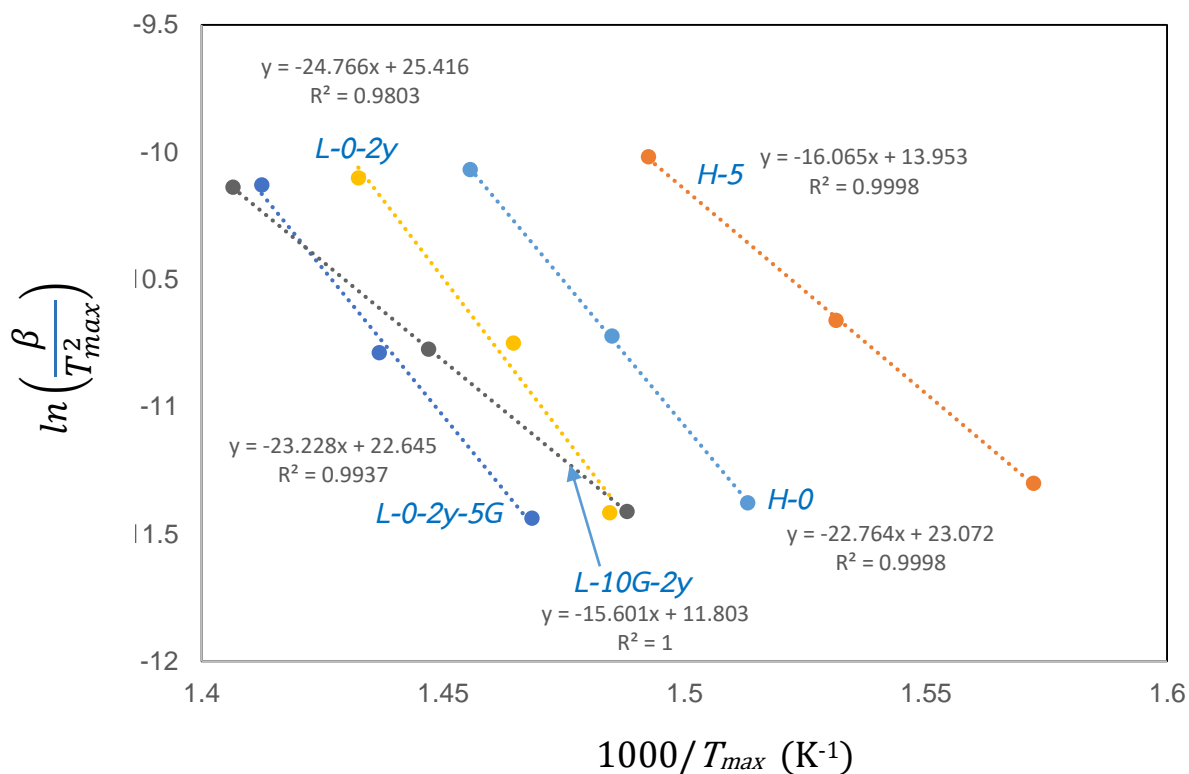
$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{max}} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad \text{สมการ (3.3)}$$

โดย ค่า T_{max} (K) คืออุณหภูมิสูงสุดที่มีการดูดพลังงาน ดังแสดงด้วยพีคในกราฟ DSC ในรูปที่ 3.10

(a)

β (K/min) คือ อัตราการให้ความร้อนที่สอดคล้องกับอุณหภูมิ T_{max} และค่า R คือค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

ค่าพลังงานกระตุ้น (apparent activation energy ; E_A) คำนวณจากค่าความชันของกราฟระหว่าง $\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)$ และ $\frac{1}{T_{max}}$ ที่เรียกว่า กราฟ Kissinger plot ดังแสดงในรูปเล็กในรูปที่ 3.10 (a) และค่าจากการคำนวณ สำหรับตัวอย่างในการวิจัยในตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.12 กราฟ Kissinger plot ของตัวอย่างทั้งหมด

ตารางที่ 3.4 ค่าอุณหภูมิสูงสุดของการดูดพลังงาน (คายก๊าซไฮโดรเจน) ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ และค่าพลังงานกระตุ้น (E_A) ที่สอดคล้องกัน

Sample ID	Peak dehydrogenation temperatures (K)			E_A (kJ/mol.)
	5 K/min	10 K/min	20 K/min.	
<i>L-0-2y</i>	674	683	698	205.9
<i>L-10G-2y</i>	672	691	711	129.7
<i>L-0-2y-5G</i>	681	696	708	190.6
<i>H-0</i>	661	673	687	189.3
<i>H-5G</i>	636	653	670	134.5

สำหรับตัวอย่างที่ไม่มีการผสมกราฟไฟต์ ค่าพลังงานกระตุ้น (E_A) ที่คำนวณได้สำหรับตัวอย่าง *L-0-2y* มีค่า 205.9 kJ/mol และตัวอย่าง *H-0* มีค่า 189.3 kJ/mol ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า 196.3 kJ/mol ของ $Mg_{17}Al_{12}$ ที่เตรียมด้วยการเผาผนึก การอบอ่อน แล้วจึงทำการอบให้เป็นผงในหม้ออบ ซึ่งรายงานโดย Peng และ คณะ [Peng W, (2016)] จากการศึกษาของ Lototsky และคณะ [Lototsky M, (2013)], วัสดุผสมระหว่าง แมกนีเซียมและคาร์บอนมีค่า พลังงานกระตุ้น (E_A) 95-140 kJ/mol แต่เมื่อมีการสัมผัสกับอากาศเป็นเวลาหลายวินาที ค่าพลังงานกระตุ้นเพิ่มเป็น 180-220 kJ/mol

จากการวิจัยนี้ การเพิ่มกราฟไฟต์ในการบดผงวัสดุตั้งแต่แรกตั้งตัวอย่าง *L-0-2y-5G* สามารถลดพลังงานกระตุ้นลงได้ โดยมีค่าเท่ากับ 190.6 kJ/mol. แสดงให้เห็นผลที่เป็นประโยชน์ในการเติมกราฟไฟต์ ต่อจลศาสตร์ของการคายก๊าซไฮโดรเจน ผลของการเติมกราฟไฟต์ยังแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนกับการเติมกราฟไฟต์ในการเตรียมผงวัสดุตัวอย่าง *H-5G* โดยไม่มีการสัมผัสกับอากาศ พบว่า พลังงานกระตุ้น (E_A) มีค่า 134.5 kJ/mol ซึ่งมีค่าต่ำกว่าพลังงานกระตุ้นของแมกนีเซียมบริสุทธิ์ ที่มีค่า 167.9 kJ/mol. [Wang Y, (2017)] และยิ่งต่ำกว่าวัสดุผสม $MgH_2+0.25AlH_3$ ที่มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 144.6 kJ/mol. [Imamura H, (2014)].

ผลจากการวิจัยแสดงให้เห็นว่า วัสดุผงที่มีการเติมกราฟไฟต์ตั้งแต่เริ่มการเตรียมวัสดุจะมีค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าที่ลดลง ถึงแม้จะสัมผัสกับอากาศเป็นเวลาสองปี จึงควรมีการเติมกราฟไฟต์ร่วมกับการเตรียมผงวัสดุ เพื่อลดปัญหาการเกิดออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามการเติมกราฟไฟต์ช่วยลดพลังงานกระตุ้น (E_A) ในทางกลับกันการเติมกราฟไฟต์ ทำให้เสียความสามารถในการจุก๊าซไฮโดรเจนลง

โดยภาพรวม ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่างมีค่าที่ลดลง ซึ่งแสดงว่า จลศาสตร์ของการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนมีความรวดเร็วขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 3.9) การเติมกราฟไฟต์ยังคงช่วยในการลดความเสถียรให้กับไฮโดรด์ของเฟส $Mg_{17}Al_{12}$ และพัฒนาจลศาสตร์ของทั้งปฏิกิริยา hydrogenation และ dehydrogenation ตัวอย่างที่เตรียมด้วยการบดในหม้ออบมีค่าพลังงานกระตุ้นที่ลดลง เนื่องจากการเกิดการสะสมของความเครียดและความบกพร่องจากการบดผสมต่างๆ ซึ่งส่งเสริมการแพร่ของไฮโดรเจน และอำนวยความสะดวกปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน การลดลงของค่าพลังงานกระตุ้นของตัวอย่างผงที่ผ่านการบดด้วยหม้ออบที่มีอัตราการถ่ายเทพลังงานที่สูงจะลดลงมากกว่า เนื่องจากการสะสมของความเครียดที่สูงกว่า นอกจากนี้ โลหะผสม Mg-Al ที่มีการเติมกราฟไฟต์สามารถรักษาค่าพลังงานกระตุ้นให้คงเดิมได้หลังผ่านการสัมผัสกับอากาศมาเป็นเวลา 2 ปี

3.2 ผลการวิจัย ชุดที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของการเติมกราฟีน

การวิจัยชุดที่ 2 เป็นการศึกษาอิทธิพลของการเติมกราฟีนที่มีผลต่อความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนและจลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาการดูดซึมไฮโดรเจน โดยมีการแบ่งประเภทตัวอย่างในการวิจัยตามปริมาณ กราฟีนที่ผสมในผงโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ และเวลาในการบดผสมผงร่วมกับ กราฟีน ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ตารางแสดงการเตรียมตัวอย่างผง $Mg_{60}Al_{40}$ ผสมกราฟีน ในการวิจัย ชุดที่ 2

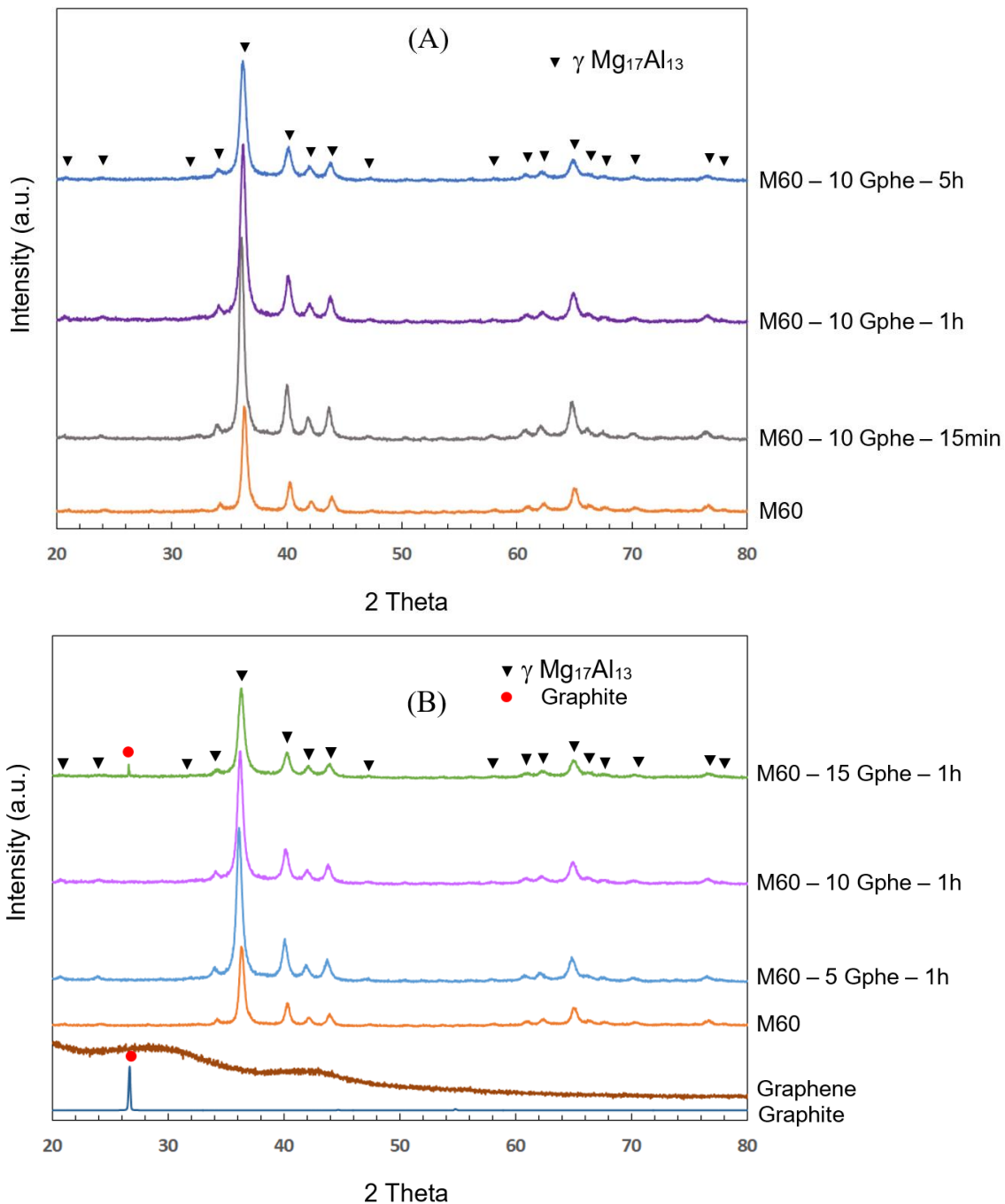
Sample ID	Graphene addition (wt.%)	Mixing time
<i>M60</i>	-	-
<i>M60- 5Gphe-1h</i>	5	1 h.
<i>M60-10Gphe -15min</i>	10	15 min.
<i>M60-10Gphe -1h</i>	10	1 h.
<i>M60-10Gphe -5h</i>	10	5 h.
<i>M60-15Gphe -1h</i>	15	1 h.

3.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

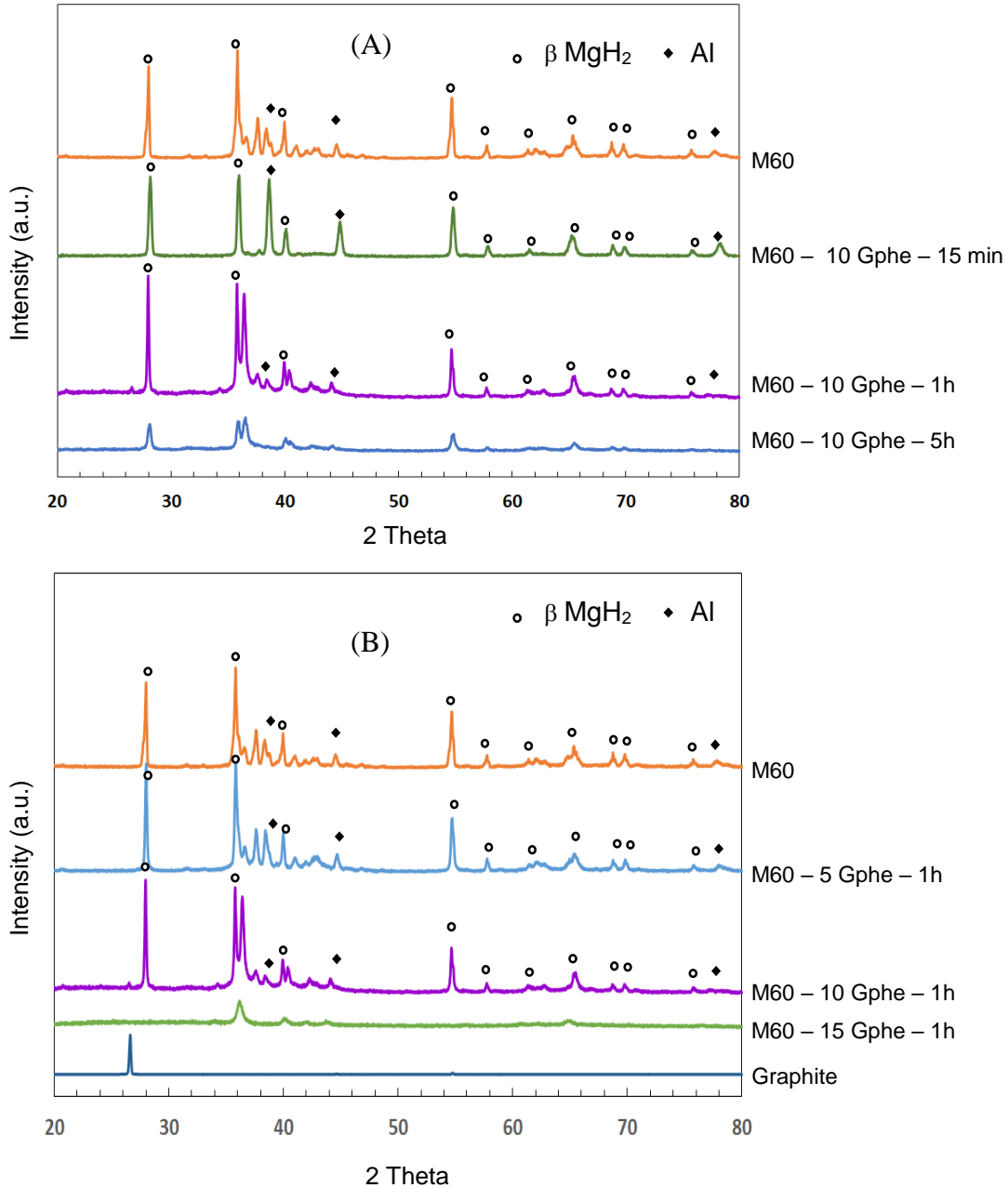
กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างทั้งหมดที่ปริมาณการผสมผงกราฟีนที่ปริมาณต่างกัน แสดงดังรูปที่ 3.13 เฟสที่วิเคราะห์ได้ของตัวอย่างทั้งหมดแสดงเพียงเฟสของ γ - $Mg_{17}Al_{12}$, ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง ของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมที่ 60 at.% Mg และซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัย ชุดที่ 1

กราฟ XRD ของผงกราฟีนและกราฟไฟต์ ก่อนที่จะผสมกับผงโลหะได้แสดงรวมในรูปที่ 3.13 (b) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า กราฟีนมีลักษณะของออสตรอนในขณะที่กราฟไฟต์มีความเป็นผลึก พบว่าสำหรับการบดผสมผง $Mg_{60}Al_{40}$ กับกราฟีนในปริมาณ 15 wt.% และทำการบดเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจะปรากฏว่ากราฟีนเปลี่ยนสภาพเป็นกราฟไฟต์ อิทธิพลของการบดผสมทำให้เกิดการสร้างผลึกและการเติบโตของผลึกดังที่อธิบายในการวิจัยชุดที่ 1

หลังจากเกิดปฏิกิริยาของ $Mg_{17}Al_{12}$ กับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 °C ที่ความดัน 20 bar จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสตามสมการ (3.2) และ สมการ (3.3) โดยในขั้นตอนแรก $Mg_{17}Al_{12}$ ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน เกิดเป็น MgH_2 และ Mg_2Al_3 และ ขั้นตอนมา Mg_2Al_3 ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน เป็นเฟสของ MgH_2 , และ Al. หลังปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.13 กราฟ XRD ของโลหะผสมผง Mg₆₀Al₄₀ ที่มีการผสมกับกราฟีน โดย (A) ผสมกราฟีน 10 wt.% และใช้เวลาในการอบต่างกัน (B) ผสมปริมาณกราฟีนต่างกันและใช้เวลาในการอบ 1 ชั่วโมง หมายเหตุ กราฟ XRD ของกราฟีน และ กราไฟต์ ได้แสดงร่วมด้วยเพื่อการอ้างอิง

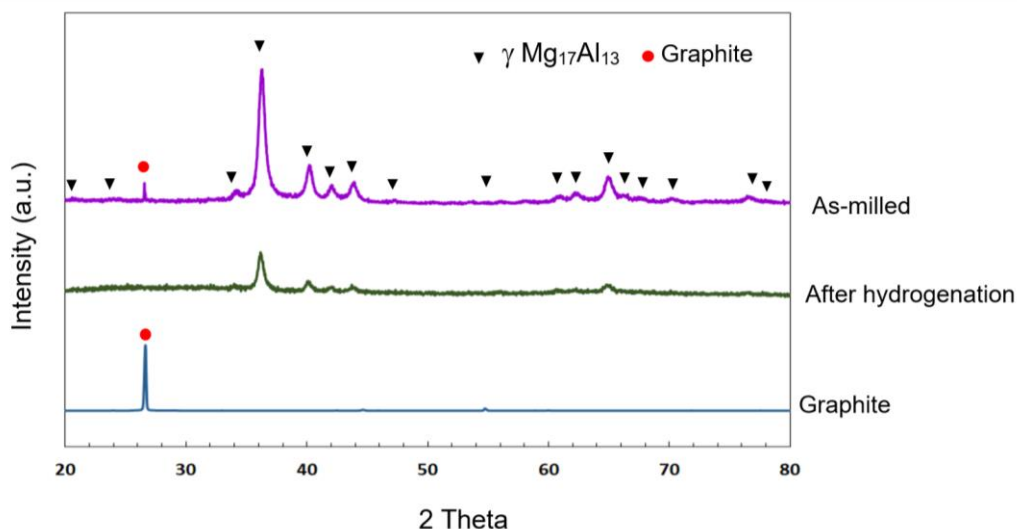


รูปที่ 3.14 กราฟ XRD ของโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ ที่มีการผสมกับกราฟีน หลังผ่านดูดซึ่มก๊าซไฮโดรเจน โดย (A) ผสมกราฟีน 10 wt.% และใช้เวลาในการบดต่างกัน (B) ผสมปริมาณกราฟีนต่างกัน และใช้เวลาในการบด 1 ชั่วโมง

อย่างไรก็ตาม จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ในรูปที่ 3.14 ภายหลังจากปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ที่ปรากฏเฟสอื่นๆ นอกเหนือจาก MgH_2 , และ Al. สิ่งที่ต้องมีวิเคราะห์เพิ่มเติมสำหรับทุกตัวอย่าง เช่น M60 ในกราฟ XRD ในรูปที่ 3.14 แสดงพีกการเลี้ยวเบนของฟีกอื่นที่นอกเหนือจากเฟส MgH_2 และ Al สันนิษฐานว่า การทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนยังไม่สมบูรณ์ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ากว่าตัวอย่างอื่นๆ ที่เติมกราฟีน ดังนั้นการเติมกราฟีนช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น และตัวอย่างที่มีการเติมกราฟีน ทั้งที่มี

การเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการบดผสมกราฟีน และเปลี่ยนแปลงปริมาณของกราฟีน ซึ่งมีผลต่อเฟสหลังเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน สังเกตได้จากความแตกต่างของเฟสที่ปรากฏภายหลังการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน

รูปที่ 3.15 แสดงกราฟ XRD การเปลี่ยนแปลงเฟสของ *M60 - 15 Gphe - 1h* เปรียบเทียบก่อนและหลังปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน พิจารณาการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่าง *M60 - 15 Gphe - 1h* หลังเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน เฟสที่ปรากฏยังคงเป็น $Mg_{17}Al_{12}$. แสดงว่าปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนยังไม่สิ้นสุด นอกจากนี้ยังพบว่าพีค XRD ของกราฟไฟต์ที่ปรากฏก่อนการทำปฏิกิริยาไม่สามารถตรวจวัดได้สันนิษฐานว่ามีการเปลี่ยนเฟสของกราฟไฟต์ระหว่างที่ผงโลหะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน



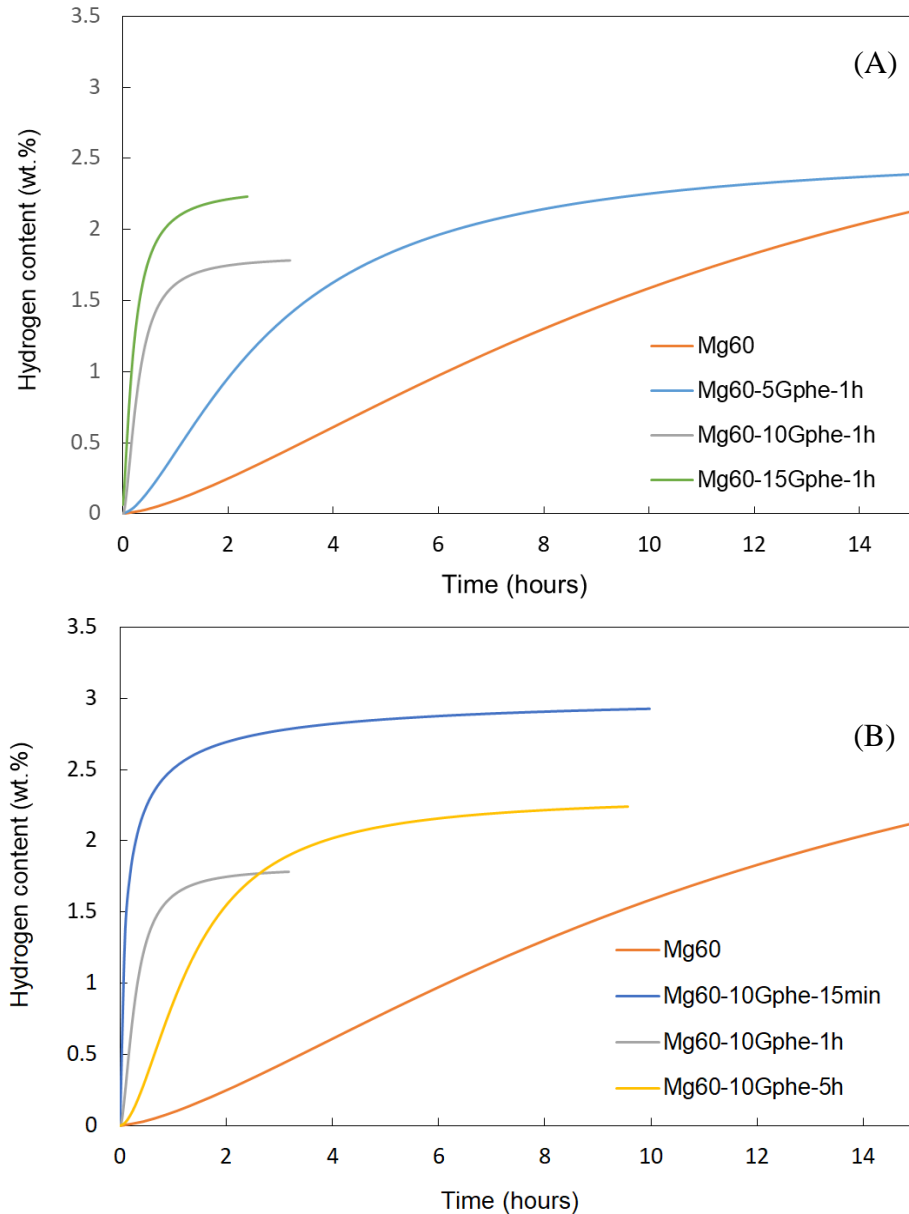
รูปที่ 3.15 กราฟ XRD ของตัวอย่าง *M60 - 15 Gphe - 1h* ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ที่ อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 20 bar (กราฟ XRD ของกราฟไฟต์ แสดงรวมเพื่อการอ้างอิง)

3.2.2 การวิเคราะห์อัตราการเกิดปฏิกิริยาดูดซึมและการคายก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogenation/dehydrogenation kinetics)

การแสดงผลศาสตร์ของการทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนแสดงดังรูปที่ 3.16 ความจุปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ 350 °C และ 20 bar คือ 2.4 wt.% H_2

ในขณะที่ปริมาณความจุตามทฤษฎีของ $Mg_{17}Al_{12}$ คือ 4.4 wt.% H_2 [Andreasen, 2008] อย่างไรก็ตามเนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิและความดัน จากผลการวิจัยความจุของก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่าง *M60* ไปเกินกว่า 2.0 wt.% H_2 เมื่อเวลาผ่านไป 15 ชั่วโมง หากไม่มีการเติมกราฟีนปฏิกิริยาใช้เวลานานมาก เมื่อมีการเติมกราฟีนในปริมาณที่สูงขึ้น ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและเข้าสู่ค่าความจุที่คงที่ ดังแสดงในรูปที่ 3.16 (A) อย่างไรก็ตาม ข้อมูลของปฏิกิริยาของตัวอย่างที่มีการเติมกราฟไฟต์ 10 to 15 wt.% ยังแสดงแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นของความจุของก๊าซไฮโดรเจนแสดงว่า ปฏิกิริยาจึงยังไม่สิ้นสุดสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วแสดงศักยภาพของกราฟีนในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและควรรักษาในรายละเอียดถึงรายละเอียดของกระบวนการ

สำหรับการศึกษาอิทธิพลของกราฟีนในการเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 3.15 (B) เมื่อการบดผสม 15 นาที ส่งผลให้เห็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วกว่าการบดผสมกราฟีนด้วยเวลา 5 ชั่วโมง ดังนั้นการบดผสมที่นานเกินไปมีผลให้กราฟีนเสียสภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ การบดผสม กราฟีน 15 นาที ส่งผลให้ปริมาณความจุของไฮโดรเจนสูงเกินกว่า ตัวอย่างอื่นๆที่บดนานกว่าในปริมาณกราฟีนที่เท่ากัน สันนิษฐานได้ว่ากราฟีนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยหากศึกษาที่ระยะเวลาในการบดผสมที่สั้นลงมีโอกาที่จะพบศักยภาพของกราฟีนที่น่าสนใจมากยิ่งขึ้น การวิจัยนี้เป็นแนวทางให้กับการศึกษาต่อไป



รูปที่ 3.16 อัตราการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนของตัวอย่างผสมการเติมกราฟีน (A) ที่ปริมาณกราฟีนที่ต่างกัน บดผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (B) ที่ผสมกราฟีนปริมาณ 10 wt.% ที่เวลาในการบดผสมต่างๆ

บทที่ 4 สรุปผล ข้อเสนอแนะ และผลผลิต

4.1 สรุปผลการวิจัย

กระบวนการบัดผสมโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียม ($Mg_{60}Al_{40}$ alloy) ร่วมกับการผสมกราไฟต์ และการให้เวลาการสัมผัสกับอากาศได้กระทำขึ้นเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกายภาพและเชิงเคมีของวัสดุและคุณสมบัติการเป็นวัสดุกักเก็บพลังงานไฮโดรเจน

กรรมวิธีการเตรียมวัสดุผงของโลหะผสมโดยการบัดผสมด้วยอัตราการถ่ายเทพลังงานที่สูงทำให้เกิดความเครียดสะสมในผงวัสดุ เมื่อวัสดุผงนี้ได้ผ่านกระบวนการดูดซึมและการคายก๊าซไฮโดรเจนในรอบแรกของการใช้วัสดุ จะตรวจพบการลดลงของความเครียดที่สะสมดังกล่าวอย่างมาก

การเติมกราไฟต์ร่วมในการบัดผสมทำให้เกิดเป็นวัสดุผงนำไปสู่การคลายความเครียดที่สะสมไว้ได้ โดยผ่านกระบวนการเกิดผลึกใหม่และการเติบโตของผลึก (recrystallization and grain growth)

ประโยชน์จากการเติมกราไฟต์ในการเตรียมวัสดุผงของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมนำไปสู่การเร่งจลศาสตร์ของการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนและการลดอุณหภูมิในการเกิดการคายก๊าซไฮโดรเจน (desorption temperature) และลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจนของแมกนีเซียมไฮไดรด์ (activation energy of MgH_2 decomposition)

นอกจากนี้ การเติมกราไฟต์ยังช่วยเร่งจลศาสตร์ของการกระตุ้นของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียม ($Mg_{60}Al_{40}$ alloy) ในการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนให้เร็วขึ้น โดยผลของการเติมกราไฟต์ในด้านนี้ยังคงส่งผลต่อวัสดุผงนี้ที่ผ่านการสัมผัสกับอากาศเป็นระยะเวลาสองปี อย่างไรก็ตามวัสดุผงที่ผ่านการเก็บมาสองปีนี้มี ความจุของการกักเก็บไฮโดรเจนที่ลดลง

การผสมผงของโลหะผสม $Mg_{60}Al_{40}$ กับกราไฟต์ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มจลศาสตร์ของการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจนครั้งแรก (first hydrogenation) เมื่อระยะเวลาในการบัดผสมผงโลหะกับกราไฟต์มีผลในทางกลับกัน หากใช้เวลาในการบัดผสมนานขึ้นจะมีผลให้จลศาสตร์ดังกล่าวลดลง ระยะเวลาในการบัด 15 นาที ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนสูง หากมีการวิจัยเพิ่มเติมโดยการลดระยะเวลาในการผสมกราไฟต์กับผงโลหะลงมีโอกาสพบศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาของกราไฟต์ที่สูงขึ้นได้

จากผลการวิเคราะห์เฟสด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมด้วยการบัดผสม พบ พีคการเลี้ยวเบนของกราไฟต์ และพีคดังกล่าวไม่สามารถตรวจพบได้อีกเมื่อตัวอย่างทำปฏิกิริยาการดูดซึมก๊าซไฮโดรเจน ตรวจพบเพียงเฟสของ MgH_2 และ Al แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสหลังจากการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโดยสมบูรณ์ การเปลี่ยนแปลงปริมาณกราไฟต์และระยะเวลาในการบัดส่งผลต่อความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจน อย่างไรก็ตาม หากมีการวิเคราะห์พลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาการคายก๊าซไฮโดรเจน จะสามารถเปรียบเทียบอิทธิพลของกราไฟต์และกราไฟต์ ต่อการกักเก็บไฮโดรเจนของ $Mg_{60}Al_{40}$ ได้

จากการวิจัยสามารถสรุปได้ว่า กราไฟต์และกราฟีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพสำหรับระบบโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมในการกักเก็บไฮโดรเจน และกราฟไต์ยังช่วยส่งเสริมความต้านทานการเกิดออกซิเดชันของวัสดุผงทำให้คงสภาพของความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแม้สัมผัสกับอากาศ

เมื่อวัสดุผงของโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมมีความต้านทานการเกิดออกซิเดชันร่วมกับมีพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่ต่ำกว่าของแมกนีเซียมบริสุทธิ์ ทำให้วัสดุผงที่เตรียมตามกระบวนการของการวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นวัสดุกักเก็บพลังงานไฮโดรเจนสำหรับอุปกรณ์ในการเก็บพลังงานไฮโดรเจนต่อไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. กระบวนการเปลี่ยนแปลงเฟสของกราฟาไฟต์ในขณะที่วัสดุผงโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียมเกิดในระหว่างการปฏิกิริยาดูดซึมและคายก๊าซไฮโดรเจน มีความน่าสนใจ หากสามารถตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสได้ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาด้วยการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง In situ-XRD จะทำให้เข้าใจพัฒนาการของเฟสของกราฟาไฟต์และความเกี่ยวข้องในการทำงานในลักษณะของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามี กระบวนการอย่างไร รวมถึงการเปลี่ยนเฟสของกราฟีนเป็นกราฟาไฟต์ระหว่างการบดผสมควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในประเด็นนี้

2. ควรมีการศึกษาโดยละเอียดถึงกระบวนการสร้างพันธะเชิงกายภาพหรือเชิงเคมีของกราฟาไฟต์และกราฟีน ที่มีต่อวัสดุผงโลหะผสมแมกนีเซียมอลูมิเนียม ที่ส่งผลให้วัสดุผงสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ จากการวิจัยในโครงการวิจัยนี้ ได้พบความสามารถในการช่วยให้วัสดุต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน แต่กระบวนการในการทำงานโดยรายละเอียดถึงวิธีการในการขัดขวางการเกิดออกซิเดชันเป็นไปในรูปแบบใดเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาต่อไป

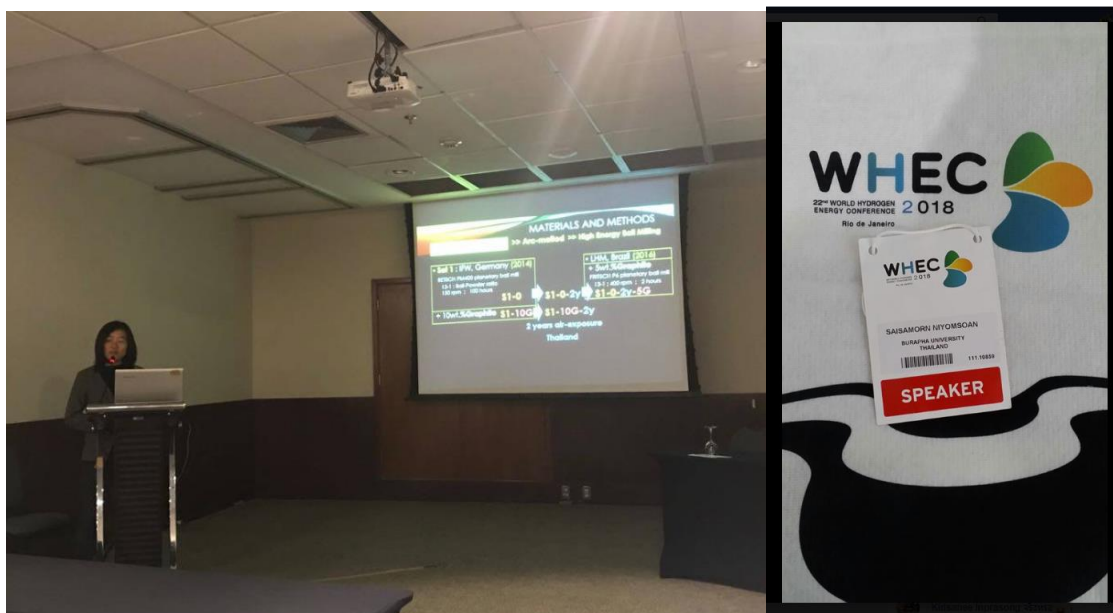
4.3 ผลผลิต

4.3.1 การเผยแพร่ผลงาน ประชุมวิชาการ WHEC 2018

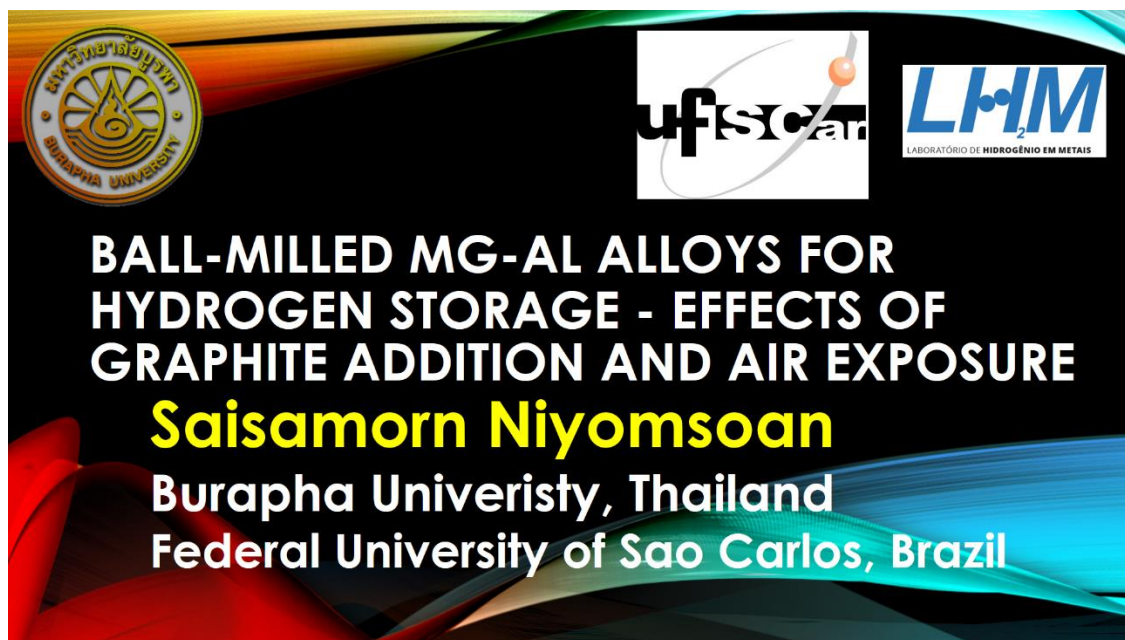
ประชุมวิชาการ 22nd World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2018)

จัดขึ้น ณ เมือง ริโอ เดอ จาเนโร ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐบราซิล ระหว่างวันที่ 17-22 มิถุนายน พ.ศ. 2561 ซึ่งเป็นการประชุมระดับนานาชาติที่มีการจัดต่อเนื่องมามากกว่า 40 ครั้ง และได้รับความสนใจจากอุตสาหกรรมด้านพลังงานจากทั่วทุกมุมโลก

การเข้าร่วมประชุมวิชาการโดยการนำเสนอผลงานวิจัยด้วยวาจา (Oral presentation) ในหัวข้อ Ball-Milled Mg-Al Alloys for Hydrogen Storage - Effects of Graphite Addition and Air Exposure รวมทั้งเป็นกรรมการการนำเสนอผลงานวิจัยในการจัดงานประชุมวิชาการ 22nd World Hydrogen Energy Conference แสดงดังรูปที่ 4.1 – รูปที่ 4.3



รูปที่ 4.1 ภาพการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018



รูปที่ 4.2 ภาพข้อความหน้าแรกของสื่อในการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018

WHEC
22nd WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE 2018
Rio de Janeiro

22nd World Hydrogen Energy Conference
June 17-22, 2018
Rio de Janeiro, Brazil

Sessions 7:21:42 am BRT Saisamorn Niyomsoan Logout

Overview > Conference Agenda

Conference Agenda

Overview and details of the sessions of this conference. Please select a date or location to show only sessions at that day or location. Please select a single session for detailed view (with abstracts and downloads if available).

Hide Downloads Authors My Agenda Print View with Header saismorn

Presentations

W3-3: Workshop: Hydrogen Storage Alloys
Time: 19/Jun/2018: 4:30pm-5:50pm · Location: Oceania IV

5:10pm - 5:30pm
/ W3-3: 3

Ball-Milled Mg-Al Alloys for Hydrogen Storage - Effects of Graphite Addition and Air Exposure
Saisamorn Niyomsoan¹, Rafael de Araújo Silva², Lucas Faccioni Chanchetti³, Sergio Scudino⁴, Piter Gargarella², Walter José Botta Filho², Daniel Rodrigo Leiva²

¹Faculty of Gems, Burapha University at Chanthaburi campus, Chanthaburi, 22170, Thailand; ²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil; ³Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil; ⁴IFW Dresden, Institut für Komplexe Materialien, Postfach 270116, D-01171 Dresden, Germany

Hydrogen has been regarded as an ideal energy medium for the up-coming clean energy. However, its storage in a safe, low weight and compact way is still a technological challenge. Magnesium hydride is a promising candidate for hydrogen storage due to its high theoretical storage capacity (7.6 wt.%H₂), lightweight, low cost of raw materials and environmental friendliness. In this study, the H-absorption/desorption behavior of the Mg 60 Al 40 alloys prepared by high-energy ball milling (HEBM) was investigated. Graphite was introduced in the samples, which were aged with different times of air-exposure. Morphological and microstructural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The reaction kinetics with H₂ was compared among the samples with different preparation conditions, using a volumetric Sievert apparatus. In addition, differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed at different heating rates to obtain the activation energy using Kissinger analysis. The Mg 17 Al 12 phase obtained from high-energy ball milling completely reversed after dehydrogenation, and showed the merit of oxidation resistance. Graphite addition has shown to be beneficial for the hydrogen storage properties, even for the aged alloys.

รูปที่ 4.3 ภาพแสดงข้อมูลแสดงรายละเอียดการนำเสนอด้วยวาจาในประชุมวิชาการ WHEC 2018

4.3.2 บทความวิจัยระดับนานาชาติ

บทความวิจัย เรื่อง Effects of graphite addition and air exposure on ball-milled Mg–Al alloys for hydrogen storage

ซึ่งได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ International Journal of Hydrogen Energy

ปีที่ตีพิมพ์ (Year) 2019 ปีที่ (Volume) 44 ฉบับที่ (Issue) 41 หน้าที่ (Page) 23257-23266

โดยวารสารวิชาการปรากฏอยู่ในฐานข้อมูลการจัดอันดับวารสาร

JCR (Journal Citation Reports) มีค่า Impact Factor ปีที่....2018.... เท่ากับ....4.08

SJR (SCImago Journal Rank) ค่าควอไทล์ที่ 1 สาขาวิชา Hydrogen Energy

การอ้างอิงบทความวิจัย ดังนี้

Niyomsoan, S., Leiva, D.R.; Silva, R.A.; Chanchetti, L.F.; Shahid, R.N.; Scudino, S.; Gargarella, P.; Botta, W.J. (2019). Effects of graphite addition and air exposure on ball-milled Mg–Al alloys for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy, 44(41), 23257-23266. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.071

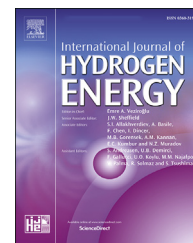
บทความวิจัยนี้ได้แสดงในหน้าถัดไป



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Effects of graphite addition and air exposure on ball-milled Mg–Al alloys for hydrogen storage

S. Niyomsoan ^{a,*}, D.R. Leiva ^b, R.A. Silva ^b, L.F. Chanchetti ^{b,c},
R.N. Shahid ^{d,e}, S. Scudino ^d, P. Gargarella ^b, W.J. Botta ^b

^a Integrated & Innovative Jewelry Materials Research Unit, Faculty of Gems, Burapha University, Chanthaburi 22170, Thailand

^b Materials Engineering Department, Federal University of São Carlos (UFSCar), Rod. Washington Luis, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

^c Post-Graduation Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM), UFSCar, Rod. Washington Luis, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

^d Institute for Complex Materials, IFW Dresden, Helmholtzstrasse 20, 01069 Dresden, Germany

^e Department of Metallurgy and Materials Engineering, Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences, Islamabad, Pakistan

HIGHLIGHTS

- 2-year air-exposed with added-graphite sample was as active as fresh one.
- Air-exposure resistance of Mg–Al Alloys added with graphite is remarkable.
- The catalytic effect of graphite was present also in the Mg–Al system.
- Adding graphite improved activation kinetics, and eliminated incubation time.
- Graphite addition prevented the formation of agglomerates.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 February 2019

Received in revised form

5 July 2019

Accepted 8 July 2019

Available online 8 August 2019

Keywords:

Hydrogen storage

Mg–Al alloys

Graphite

Oxidation resistance

ABSTRACT

Magnesium hydride (MgH₂) is a promising candidate as a hydrogen storage material. However, its hydrogenation kinetics and thermodynamic stability still have room for improvement. Alloying Mg with Al has been shown to reduce the heat of hydrogenation and improve air resistance, whereas graphite helps accelerating hydrogenation kinetics in pure Mg. In this study, the effects of simultaneous Al alloying and graphite addition on the kinetics and air-exposure resistance were investigated on the Mg₆₀Al₄₀ system. The alloys were pulverized through high-energy ball milling (hereinafter HEBM). We tested different conditions of milling energy, added graphite contents, and air exposure times. Structural characterization was conducted via X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). H₂ absorption and desorption properties were obtained through volumetry in a Sieverts-type apparatus and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The desorption activation energies were calculated using DSC curves through Kissinger analysis. Mg₆₀Al₄₀ with 10 wt% graphite addition showed fast activation kinetics, even after 2 years of air exposure. Graphite addition provided a catalytic effect on ball-milled Mg–Al alloys by improving both absorption and desorption kinetics and lowering the activation energy for desorption from 189 kJ/mol to 134 kJ/mol. The fast kinetics, reduced heat of reaction, and

* Corresponding author.

E-mail address: saisamor@go.buu.ac.th (S. Niyomsoan).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.071>

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

improved air resistance of these materials make them interesting candidates for potential application in hydride-based hydrogen storage tanks.

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Hydrogen has been regarded as a promising energy carrier for the up-coming clean energy society. However, efficient storage of hydrogen is still a technological challenge [1]. Different hydrogen storage systems have been studied as potential storage media in hydrogen tanks [2,3]. In particular, magnesium hydride presents high capacity (7.6 wt% H_2), low density, low cost of raw materials, and is environmentally friendly [4]. In contrast, commercial magnesium has slow hydrogen sorption kinetics, and MgH_2 has high thermodynamic stability and is sensitive to oxygen and moisture, in addition to having high processing costs [5]. A large number of activities has been focused on developing Mg-based compounds for hydrogen storage performances [6,7].

Alloying Mg with Al results in intermetallic compounds that have lower enthalpy of hydrogenation than the pure metals alone resulting in destabilization of the magnesium hydride [8]. The activation energy of hydride of Mg–Al alloys are lower (136 kJ/mol for $Mg_{90}Al_{10}$) as compared with pure Mg (160 kJ/mol) [9]. However, the hydrogen storage capacity is reduced because aluminum becomes disproportional and participates in hydride formation [10]. Alloying Mg with Al helps reducing the heat of reaction and increasing the nucleation rate [11–13] and decreasing the dehydrogenation temperature [14]. Furthermore, Mg–Al intermetallic compounds have been proved to be more resistant to short-term air exposure than the pure Mg metal as reported by Andreasen et al. [10]. For the g- $Mg_{17}Al_{12}$ phase after shorter-term air exposure, its EA (around 160 kJ/mol) is the same as that of the pure Mg with no air exposure, but much lower than that of the pure elemental Mg exposed to air (250–300 kJ/mol) [10]. The reversible hydrogenation reaction of the multi-step reactions for $Mg_{17}Al_{12}$ is also improved by ball milling [15].

Mechanical milling has been widely used to prepare nanoparticle powder with large surface area and micro/nanostructural defects, which facilitate internal hydrogen diffusion within the particles. Ball milling can alter the kinetics of hydrogen uptake and release and [7,16]. Different amount of lattice strains generated by ball milling alters rate of grain growth after hydrogenation cycle [17]. The effect of ball-milled Mg materials with/without additives under different gas atmosphere reveals that the milling environment in Ar gas shows superior absorption with carbonaceous additives [18].

Addition of carbonaceous materials during mechanical milling usually prevents agglomeration and welding between magnesium particles. They are regarded as lubricant in the ball milling process due to an accumulation on the surface of the milled particles [19–21]. Furthermore, they act as carriers

of activated hydrogen in a “spill-over mechanism”, which promotes kinetics during absorption and can provide more active catalytic sites and hydrogen diffusion channels to improve the dehydrogenation kinetics of MgH_2 [6,22]. The desorption temperature of βMgH_2 mixed with graphite is reduced by 25 K compared with the pure Mg [20]. Graphite addition helps diminishing particle growth and promoting a dissociation of hydrogen molecules into hydrogen atoms on surface resulting in an acceleration of the kinetics of hydrogen absorption and desorption in MgH_2 [20,22]. The catalytic effect of graphite are widely reported for pure Mg hydride in the literature [23–27].

Addition of both Al and graphite to Mg could be a route to obtain a hydrogen storage material with reduced heat of reaction, fast kinetics, and improved air resistance, while maintaining most of the high capacity of MgH_2 .

In this study, we investigated the catalytic effect on hydrogen sorption kinetics and the impact on oxidation resistance of graphite addition to ball-milled Mg–Al intermetallic compounds. The $Mg_{60}Al_{40}$ alloy was prepared by ball milling under different energy transfer conditions, air-exposure times, and graphite additions. The microstructure and morphology of the obtained powders were characterized and correlated to their hydrogen storage properties.

Materials and methods

Preparation of the powder samples

Lower energy transfer rate HEBM conditions

$Mg_{60}Al_{40}$ ingots were prepared from pure elemental Mg and Al powder mixtures (purity >99.9%) by arc melting in a titanium-gettered argon atmosphere and re-melted several times till homogeneity was achieved. The ingots were made into powder using a RETSCH PM400 planetary ball mill and hardened steel balls and vials. The powder was milled at 150 rpm intensity for 100 h, with rotation reversal every 15 min, and a ball-to-powder mass ratio of 13:1. The procedure is described in detail in Scudino et al. (2009) [28].

Part of the as-milled powder was mixed with 10 wt% graphite by milling at 200 rpm for 5 h using the same apparatus and parameters. The graphite was ultrahigh purity as obtained from SGL Carbon Werk-Ringsdorf (grade: RW-A). Both groups of samples after ball milling, with and without graphite, were then kept for 2 years in ambient conditions.

After being kept in air for 2 years, part of the sample without graphite was mixed with 5 wt% graphite through ball milling using a FRITSCH P6 planetary ball mill under argon atmosphere, at 400 rpm intensity for 120 min with a 13:1 mass ratio, and rotation reversal every 20 min.

Higher energy transfer rate HEBM conditions

Mg₆₀Al₄₀ ingots were prepared from pure elemental Mg and Al powder mixtures (purity >99.9%) by induction casting under argon atmosphere. The ingots were milled in a stainless-steel vial using a FRITSCH P6 planetary ball mill under argon atmosphere at 600 rpm intensity for 20 h, with rotation reversal every 20 min and a ball-to-powder mass ratio of 40:1.

Part of the sample was subsequently mixed with 5 wt% graphite, which was the same ultrahigh purity graphite powder from SGL Carbon Werk-Ringsdorff (grade: RW-A). Ball milling was performed using a FRITSCH P6 planetary ball mill under argon atmosphere at 400 rpm intensity for 120 min, with a 13:1 mass ratio and rotation reversal every 20 min.

Identification and summary of the samples

Sample identification follows the sequence: (Energy transfer rate condition) – (Initial graphite addition) – (Air exposure time) – (Graphite addition). Table 1 summarizes the samples used in this study.

Thermal analysis

Kinetic curves for activation, i.e., first hydrogenation, were obtained in a SETARAM E&E apparatus at 623 K with initial hydrogen pressure of 45 bar. The samples were heated under vacuum at 623 K for 12 h prior to first hydrogen absorption.

Simultaneous differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) were carried out in a Netzsch STA 449C apparatus. The measurements were performed under constant argon flow from room temperature up to 873 K, with heating rates of 5, 10, and 20 K/min. A Netzsch 403C Quadrupole Mass Spectrometer (QMS) was coupled to the DSC/TGA analyzer to detect H₂ release during desorption.

Activation energy for desorption was calculated through the Kissinger method, which considers the temperatures of the peak energy release at the corresponding heat rates, according to Eq. (1) [29].

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{max}} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad (1)$$

where: T_{max} (K) is the temperature of the peak energy release, β (K/min) is the corresponding heating rate, and R is the universal gas constant (8.314 J mol⁻¹K⁻¹). The apparent activation energy (E_A) was obtained from the slope of the plot of $\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)$ as a function of $\frac{1}{T_{max}}$.

Microstructural characterization

Presence of phases and the crystallite sizes were obtained through X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku Geigerflex diffractometer with Cu K_α radiation (40 KV and 40 mA), 2θ ranging from 20 to 80°, and a step size of 0.032°. Williamson-Hall plots were obtained using the X'Pert HighScore Plus software to calculate the lattice strain and crystallite size in the samples.

Powder morphologies were examined by scanning electron microscopy (SEM) using in an FEI Inspect S50 microscope equipped with an EDAX Apollo detector.

Results and discussion

XRD and SEM analyses

Fig. 1 shows the XRD patterns of the Mg₆₀Al₄₀ alloy prepared under different ball milling conditions. It can be observed that all as-prepared samples obtained one intermetallic phase, γ-Mg₁₇Al₁₂, which is an equilibrium phase of the Mg–Al system around 60 at% Mg, corresponding with the findings by Scudino et al. [28]. The mechanical milling process can expand a composition range of the γ-Mg₁₇Al₁₂ phase in this material system to be 50–70 at% Mg. The list of peaks of the reference patterns used to index the diffractograms in Fig. 1 are given in the supplementary material section.

It should also be noted that we could only detect graphite in the L-10-2y sample, mixed with 10 wt% graphite. Lower

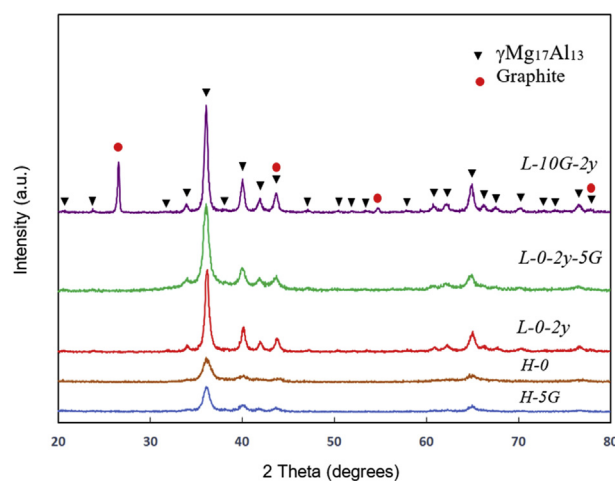


Fig. 1 – XRD patterns of the as-prepared Mg₆₀Al₄₀ samples.

Table 1 – Summary of the samples prepared for this study.

Sample ID	Energy transfer rate condition	Air exposure time	Graphite addition
Air exposed samples			
L-0-2y	Lower	2 years	–
L-10G-2y	Lower	2 years	10 wt% (addition before exposure to air)
L-0-2y-5G	Lower	2 years	5 wt% (addition after exposure to air)
Fresh samples			
H-0	Higher	–	–
H-5G	Higher	–	5 wt%

contents of graphite in the samples (L-0-2y-5G and H-5G) could not be detected by XRD. Presumably, graphite layered structure was damaged and degree of graphitization decreased after ball milling in Ar atmosphere as reported by Haung et al. [20]. Modification of graphite structure due to ball milling under Ar atmosphere was observed by Francke et al. using TEM [30]. The crystalline graphite structure turns to “stacking packages”, an amorphous matrix embedded with graphite structure. The package finally changes to fully amorphous structure after long-term milling.

MgO has often been found in the synthesizing processes of Mg nanoparticle by ball milling [19–22]. However, no oxide phase was detected by XRD for ball-milled samples containing the $Mg_{17}Al_{12}$ phase with 2-year air-exposure. These results emphasized the oxidation resistance of the Mg–Al alloys as reported by Andreasen et al. [10].

All samples presented peak broadening, which indicated reduction to nanometric crystallite sizes. Table 2 presents the crystallite size and lattice strain for the as-prepared samples calculated by the Williamson-Hall method. It was confirmed that a significant lattice strain developed in the milled powder. The lattice strain was smaller for the samples prepared with lower energy transfer rate (L-0-2y, L-0-2y-5G, and L-10G-2y) because milling caused smaller deformation. A clear trend regarding crystallite size was not observed. However, it seems that addition of graphite promotes grain growth during mechanical milling. Crystallite size was increased around 54 nm and 161 nm in the samples milled with lower (L-0-2y, L-10G-2y) and higher energy transfer rates (H-0, H-5G), respectively. The grain with higher strain grew faster in the mechanical milling with graphite.

The hydrogen absorption and desorption processes of the $Mg_{17}Al_{12}$ phase are completely reversible through multiple-step reaction [31,32]. The phase transformation of hydrogenation/dehydrogenation of the γ - $Mg_{17}Al_{12}$ phase is reported by Andreasen [12];

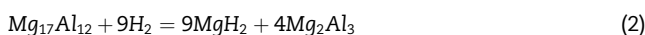


Fig. 2 shows the XRD patterns for phase transformations of the sample after hydrogen absorption and subsequent desorption of H-5G. Upon hydrogenation, the $Mg_{17}Al_{12}$ phase decomposed completely through Eqs. (2)–(3) into MgH_2 and pure elemental Al. After dehydrogenation, the $Mg_{17}Al_{12}$ phase was restored from the reaction between MgH_2 and Al. Phase transformation of other $Mg_{60}Al_{40}$ samples followed the similar reversible hydrogenation/dehydrogenation reactions. In the H-5G sample, after dehydrogenation, low intensity XRD peaks

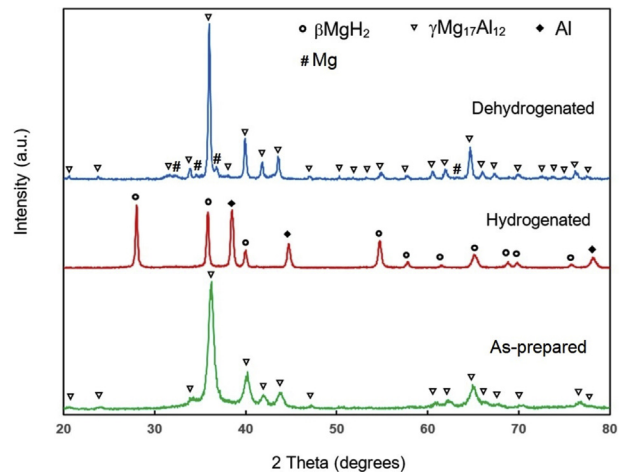


Fig. 2 – XRD patterns for the as-prepared, hydrogenated and dehydrogenated H-5G samples.

of a small amount of Mg was detected, proving that hydrogenation reactions were mostly reversible.

The XRD patterns in Fig. 3 show similar phase transformations of L-10G-2y in the hydrogenation/dehydrogenation process. The graphite peaks detected among the $Mg_{17}Al_{12}$ phase in the as-prepared sample were interestingly reduced below detection limit after hydrogenation. The XRD patterns showed the completely reversible hydrogenation reactions of the L-10G-2y sample, and restored the graphite peaks after desorption.

After hydrogenation/dehydrogenation, the peak broadening reduced significantly in all samples and the XRD peaks were much sharper and more intense, as it can be clearly observed in Fig. 4 for the L-10G-2y sample. This result could be attributed to grain growth and lattice strain elimination during dehydrogenation, as reported by Huang et al. [20].

According to the XRD data of the as-prepared and dehydrogenated H-5G and L-10G-2y samples (Figs. 2 and 3), the

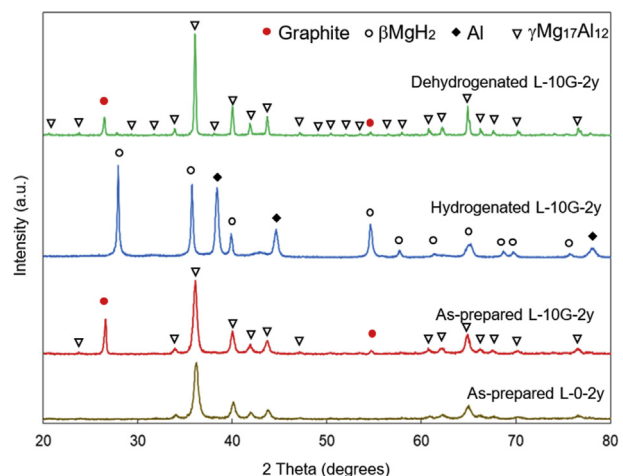


Fig. 3 – XRD patterns of the as-prepared, hydrogenated and dehydrogenated L-10G-2y samples. The pattern for as-prepared L-0-2y is included as a reference.

Table 2 – Estimated crystallite size and lattice strain (in the $Mg_{17}Al_{12}$ phase) of the as-prepared samples calculated by the Williamson-Hall method. The XRD patterns in Fig. 1 were used in these calculations.

$Mg_{60}Al_{40}$	L-0-2y	L-10G-2y	L-0-2y-5G	H-0	H-5G
Crystallite size (nm)	106	160	63	80	241
Lattice strain (%)	–0.2	–0.1	–0.2	1.0	0.8

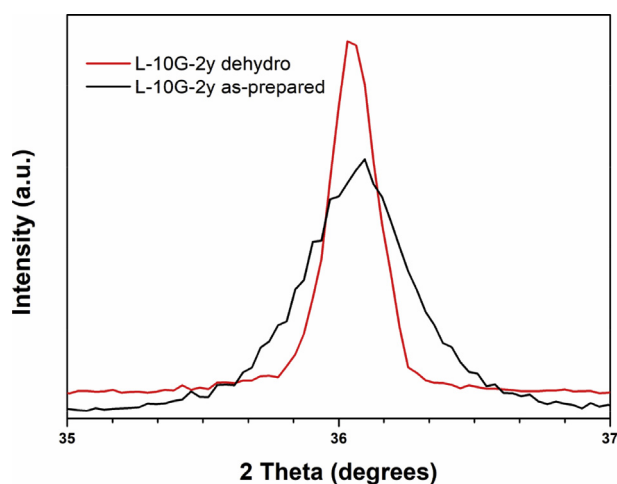


Fig. 4 – Magnification of the Bragg peak around $2\theta = 36^\circ$ for both as-prepared and dehydrogenated L-10G-2y samples showing a decreased peak broadening in the $Mg_{17}Al_{12}$ phase after dehydrogenation.

Williamson-Hall method was applied to determine the lattice strain in the $Al_{12}Mg_{17}$ phase, which is the main phase in these samples. The results are shown in Fig. 5. Although the absolute values of crystallite size calculated by this method are

sometimes underestimated [33], they may reveal trends in the crystallite size and lattice strain for samples with similar compositions, but synthesized under different conditions.

Fig. 5 shows that the lattice strain was larger in the as-prepared samples compared with those of their dehydrogenated equivalents. The strain was reduced from 0.8% (as-prepared) to 0.1% (dehydrogenated) for the H-5G sample. Likewise, for the L-10G-2y samples after dehydrogenation, reduction from -0.1% to -0.08% was observed. This behavior was expected for the ball-milled powder, whereas particle refinement occurs upon the hydrogenation cycle, crystallite size is increased prominently within the first dehydrogenation [17]. The lattice strains were partially eliminated with grain growth and strain relaxation due to recovery and recrystallization during the hydrogenation/dehydrogenation cycle.

In addition, Fig. 5 also shows that strain reduction after dehydrogenation in the L-10G-2y samples was smaller than that in the H-5G sample. The larger the grain developed in the ball-milled powder, the slower the reduction during the hydrogenation cycle. This behavior was also observed by Paik et al. [17], who reported that the smaller the grain after ball milling, presumably the larger the lattice strain, and the faster the increase of the grain after the hydrogenation cycle.

SEM micrographs in Fig. 6 and Fig. 7 show the morphology of the particles ball milled with lower and higher energy transfer rates, respectively. Agglomeration among different

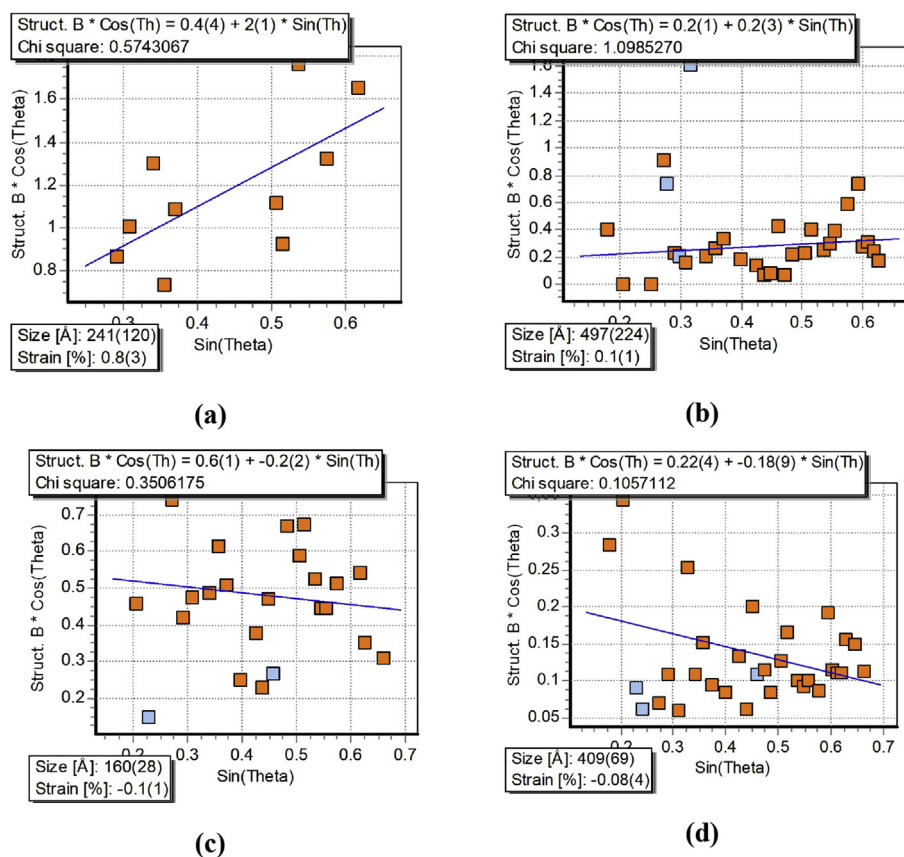


Fig. 5 – Williamson-Hall plot obtained using the XRD data in Figs. 2 and 3 for (a) as-prepared H-5G, (b) dehydrogenated H-5G, (c) as-prepared L-10G-2y, and (d) dehydrogenated L-10G-2y. The lattice strain and crystallite size were calculated considering only the peaks of the $Al_{12}Mg_{17}$ phase.

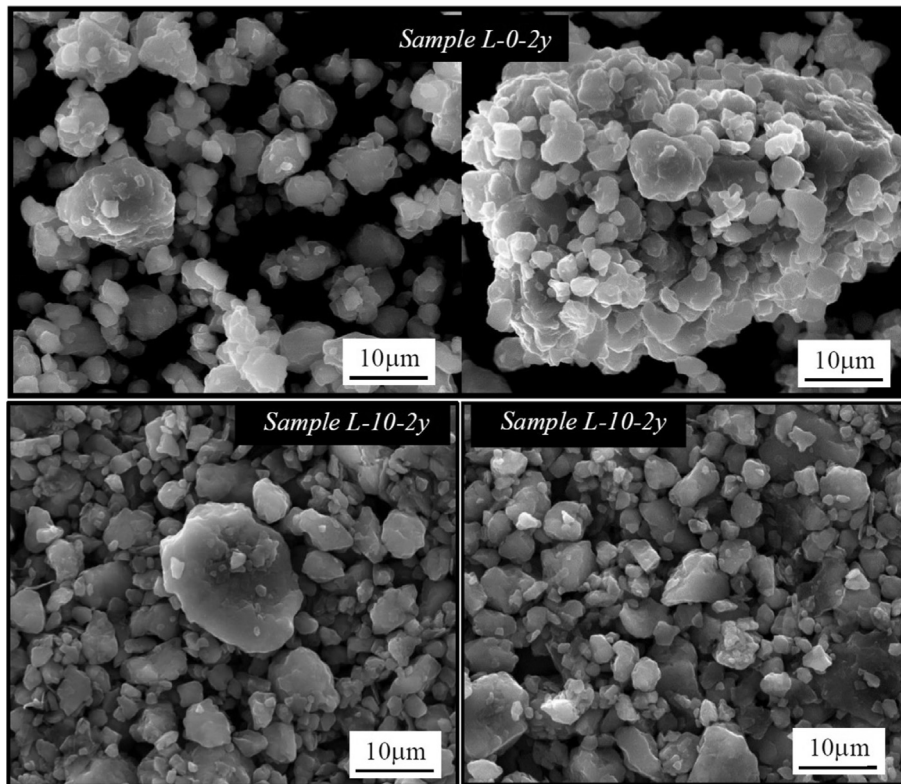


Fig. 6 – SEM images of the as-prepared samples with lower energy transfer rate. Top: without graphite addition (L-0-2y). Bottom left: 10% graphite addition after 2 years of air exposure (L-10G-2y). Bottom right: 5% graphite addition after 2 years of air exposure (L-0-2y-5G).

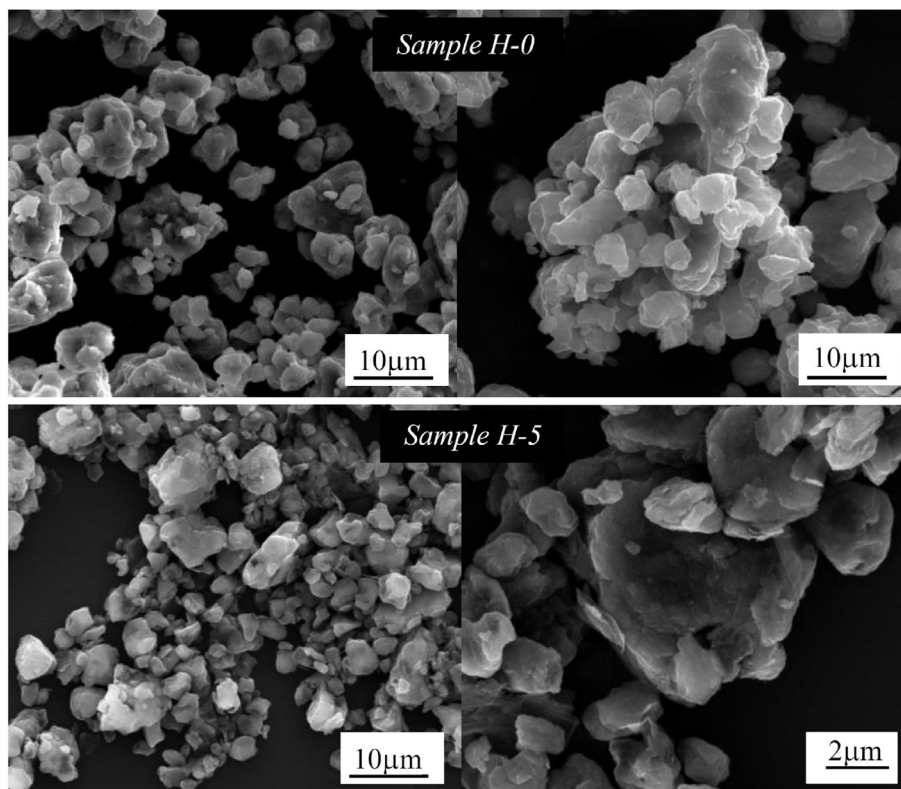


Fig. 7 – SEM images of the as-prepared samples with higher energy transfer rate. Top: without graphite addition (H-0). Bottom: 5% graphite addition (H-5G).

sizes of particles with irregular shape was in common with the morphology of sample ball milled without graphite reported by Peng et al. [19]. In contrast, after ball milled with graphite, the particles were significantly less agglomerated with flatter surfaces and more thin plates. Rietsch et al. revealed that milling in argon atmosphere with graphite, the shock milling mode is predominated [34]. Consequently, the graphite addition not only hindered the formation of agglomerates during mechanical milling, but also promoted attrition in a shock milling mode.

Hydrogenation/dehydrogenation kinetics

Hydrogenation kinetics of all samples are presented in Fig. 8. The maximum hydrogen capacity was 4.2 wt% H₂ for the H-5G sample, whereas the theoretical hydrogen capacity of Mg₁₇Al₁₂ is 4.4 wt% H₂ [12]. The capacity of the ball-milled Al₁₂Mg₁₇ alloy without graphite was 4.05 wt%, which is equal to the value of the ball-milled samples reported by Peng et al. [15]. This capacity is also close to that of the Mg₁₇Al₁₂ composited with V as catalyst [35]. There was no clear trend for the hydrogen capacity regarding the sample preparation conditions after 15 h of absorption. Fraction for capacity at 5 h of hydrogenation was introduced to show the difference in the kinetics of the storage capacity. The hydrogen storage capacities for all samples obtained from data in Fig. 8 are listed in Table 3.

It was observed that the Mg₆₀Al₄₀ samples after two years of air-exposure showed slower hydrogenation kinetics; however, it was improved by the mechanical milling with graphite. The higher the amount of graphite addition, the faster the hydrogenation kinetics. Moreover, with higher amount of graphite addition (L-10G-2y), kinetics which was expected to be slower due to air-exposure overcame that of freshly prepared samples (H-5G).

Therefore, the graphite addition improved the hydrogenation kinetics, but a slight loss of hydrogen capacity was found in lower energy transfer rate sample while this capacity was maintained for the higher energy transfer rate ones.

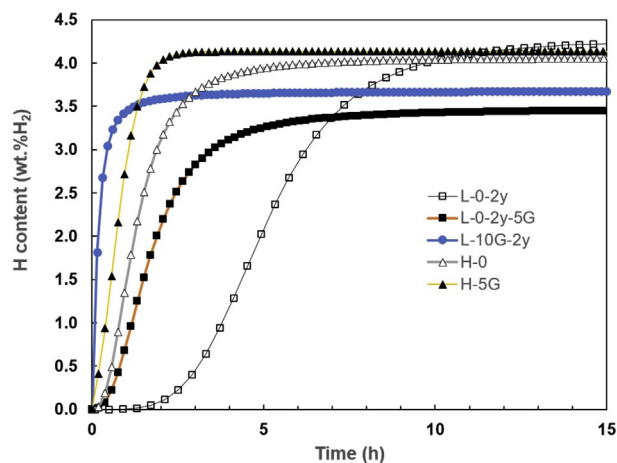


Fig. 8 – First hydrogen absorption (activation) kinetics for all samples. Solid and hollow symbols indicate, respectively, samples with and without graphite.

Table 3 – Hydrogen storage capacities of the Mg₆₀Al₄₀ alloy at various hydrogenation times.

Hydrogen storage capacity (wt.%H ₂)	L-0-2y	L-10G-2y	L-0-2y-5G	H-0	H-5G
Hydrogenation for 15 h	4.22	3.67	3.45	4.05	4.13
Hydrogenation for 5 h	2.02	3.65	3.26	3.93	4.13
Fraction of capacity at 5 h (%)	47.9%	99.5%	94.4%	97.0%	100%

*Data obtained from Fig. 8.

Improvement in kinetics was due to the large number of defects, such as lattice and nanocrystalline defects or micro-cracks. The arrangement of the lattice atoms located in the defect regions was disordered and less dense. Thus it was easier for hydrogen to diffuse through these regions [35].

Activation kinetics has a direct relation with morphological features. Hydrogen absorption is a nucleation and growth process and the hydrogen diffusion is the rate controlling factor. Faster kinetics is an indicative of improved nucleation resulting from higher density of defects such as grain boundaries and small crystallite size. The reduction of the diffusion pathways is due to smaller particle sizes [13,36,37].

Fig. 9(a) shows the DSC desorption curves at different heating rates and Fig. 9(b) shows the QMS hydrogen release signal at the heating rate of 5 K/min. The plots are from data from the H-5G sample, which shows the same behavior as those of the other samples. During heating from room temperature to 700 K, two endothermic peaks overlapped into one broad endothermic peak, indicating two dehydrogenation reactions of βMgH₂ (Eqs. (2) and (3)). The “kink” in the latter part of the peaks could be associated with a separation of the two-step reactions. Furthermore, only H₂ gas was detected as a decomposition product of the endothermic decomposition reactions. No signal of water vapor release or other phase transformations was detected by DSC.

The peak desorption temperatures of all samples for the different heating rates are listed in Table 4. For the hydride phase of the H-5G sample, the peak is located at 636 K, which is closed to that of the Mg₁₇Al₁₂-V composite (633 K) [24]. It was found that the peak shifted toward a lower temperature with graphite addition. The peak shifted from 661 K to 636 K in the H-0 and H-5G samples. The same catalytic effect of graphite has also been found in the rehydrogenated composites of βMgH₂ [20] with a reduction of 35 K. In contrast, the hydrogen desorption temperature increased because of the effect of air-exposure as reported by Lototskyy et al. [22].

The thermokinetic properties of the alloy hydride was further investigated by heating the hydrides at various rates, ranging from 5 to 20 K/min; subsequently, the apparent activation energy associated with hydrogenation was determined by the Kissinger method. The Kissinger plot of the H-5G sample is shown in the inset of Fig. 9(a); the slopes of the fitting lines yield the activation energy values, E_A, as listed in Table 4, for all samples.

For the samples without graphite addition, the activation energies were 205.9 kJ/mol for L-0-2y and 189.3 kJ/mol for H-0, which were close to the value of 196.3 kJ/mol reported by Peng et al. [15] for Mg₁₇Al₁₂ prepared by sintering, annealing, and then ball milling. As reported by Lototskyy et al. [22], the Mg–C

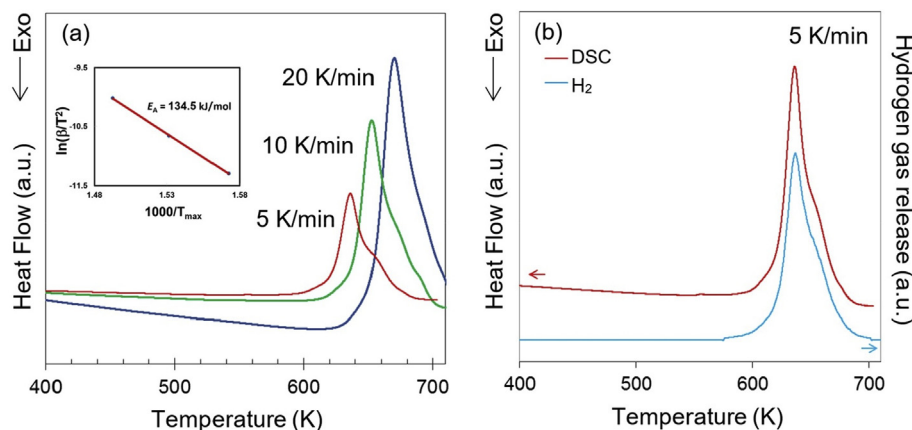


Fig. 9 – DSC desorption of the hydrogenated H-5G sample: (a) at increasing heating rates; (b) at 5 K/min with the corresponding QMS H₂ release signal. The inset in (a) shows the corresponding Kissinger plot.

hybrid materials is increased from 95–140 kJ/mol to 180–220 kJ/mol due to a several seconds in air exposure. Adding graphite to the air-exposed sample (L-0-2y-5G) reduced the activation energy to 190.6 kJ/mol, indicating the beneficial effect of graphite addition to desorption kinetics.

The effect of graphite was even more intense in the freshly prepared sample (H-5G), in which the apparent activation energy was 134.5 kJ/mol compared with 167.9 kJ/mol for pure elemental Mg [38] and 144.6 kJ/mol for MgH₂+0.25AlH₃ [39]. In the sample exposed to air, the activation energy was significantly reduced if addition of graphite was performed immediately after mechanical milling. However, the reduction of E_A was expensed by the reversible hydrogen storage capacity.

Overall, the samples with lower activation energy of desorption also showed faster kinetics during absorption (Fig. 8). Graphite addition further decreased the stability of the Mg₁₇Al₁₂ hydride and improved kinetics for both hydrogenation and dehydrogenation. The sample preparation by ball milling also influenced the reduction of E_A as a result of strain accumulated on the particles which enhanced hydrogen diffusion and facilitated hydrogen desorption. The reduction of E_A was larger in the sample milled with higher energy transfer rate, as a result of the higher strain developed in the particles. More surprisingly, the Mg–Al with graphite addition maintained its activated state even after 2 years of air exposure. Table 4.

Table 4 – Peak desorption temperatures at different heating rates and the corresponding activation energy values from the Kissinger plots.

Sample ID	Peak dehydrogenation temperatures (K)			E _A (kJ/mol.)
	5 K/min	10 K/min	20 K/min.	
L-0-2y	674	683	698	205.9
L-10G-2y	672	691	711	129.7
L-0-2y-5G	681	696	708	190.6
H-0	661	673	687	189.3
H-5G	636	653	670	134.5

Conclusions

Ball milling of the Mg₆₀Al₄₀ alloy with different graphite additions and air-exposure times was performed to uncover the relation between the physiochemical properties of the materials and hydrogen storage performance. Larger amount of strain was induced in the material prepared by ball milling with higher energy transfer rate. As a result, after being through first absorption/desorption cycle, the material experienced more strain reduction.

Graphite addition in ball milling obviously caused the strain relaxation in the material due to recrystallization and grain growth. Beneficial effects from adding graphite included accelerating absorption kinetics and lowering the desorption temperature and the activation energy of MgH₂ decomposition. In addition, graphite addition maintained the fast activation kinetics of the Mg₆₀Al₄₀ alloy even after the material was exposed to air for two years, at the expense of the hydrogen storage capacity.

Consequently, graphite has been proven as a good catalyst for this system, while simultaneously promoting the resistance to oxidation. The improved air resistance and kinetics, combined with the lower activation energy of the hydride of Mg–Al intermetallic compounds when compared with that of pure elemental Mg, are of great interest in the eventual application of these materials as storage media in materials-based hydrogen storage devices.

Acknowledgments

The authors are grateful to CAPES and FAPESP (Thematic Project 2013/05987-8 and Visiting Scientist Project 2015/23505-6) and MECW-Erasmus Mundus: Swap & Transfer program 2014 for the financial support. Moreover, the research fund of National Research Council of Thailand under contact no.185/2561 is greatly acknowledged. L. F. C. would like to thank CNPq for the post-doctoral scholarship received (process no. 155041/2018-5).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.071>.

REFERENCES

- [1] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001;414:353–8.
- [2] Termsuksawad P, Niyomsoan S, Mishra B, Olson DL, Gavra Z, Kaydanov VI. Prediction of hydrogen absorption behavior in AB₅ hydrogen storage alloys by electronic techniques. *Mater Sci Eng B* 2005;117:45–51. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.10.014>.
- [3] Niyomsoan S, Termsuksawad P, Olson DL, Mishra B, Kaydanov VI, Gavra Z. The relationship between the thermoelectric power and phase structure in AB₂ hydrogen storage materials. *Mater Sci Eng A* 2005;391:264–71. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.001>.
- [4] Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloy Comp* 1999;288:217–25. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00073-0).
- [5] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1121–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- [6] Yartys VA, Lototskyy MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: past, present and future. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:7809–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
- [7] Zhang J, Zhu Y, Yao L, Xu C, Liu Y, Li L. State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage. *J Alloy Comp* 2019;782:796–823.
- [8] Huot J. Metal hydrides. In: Hirscher M, editor. *Handb. Hydrog. Storage new mater. Future hydrog. Storage*. Weinheim: WILEY-VCH; 2010. p. 368.
- [9] Zhong HC, Wang H, Ouyang LZ. Improving the hydrogen storage properties of MgH₂ by reversibly forming Mg–Al solid solution alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:3320–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.074>.
- [10] Andreasen A, Sørensen MB, Burkarl R, Møller B, Molenbroek AM, Pedersen AS, et al. Interaction of hydrogen with an Mg–Al alloy. *J Alloy Comp* 2005;404–406:323–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.119>.
- [11] Mintz M, Gavra Z, Kimmel G, Hadari Z. The reaction of hydrogen with magnesium alloys and magnesium intermetallic compounds. *J Common Met* 1980;74:263–70. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90161-7).
- [12] Andreasen A. Hydrogenation properties of Mg–Al alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7489–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.095>.
- [13] Tanniru M, Ebrahimi F. Effect of Al on the hydrogenation characteristics of nanocrystalline Mg powder. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:7714–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.078>.
- [14] Lu WC, Ou SF, Lin MH, Wong MF. Hydrogen absorption/desorption performance of Mg–Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization. *Alloys Compd* 2016;682:318–25.
- [15] Peng W, Lan Z, Wei W, Xu L, Guo J. Investigation on preparation and hydrogen storage performance of Mg₁₇Al₁₂ alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:1759–65. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.138>.
- [16] Zhang J, Li Z, Wu Y, Guo X, Ye J, Yuan B, Wang S, Jiang L. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials. *RSC Adv* 2019;9:408–28. <https://doi.org/10.1039/c8ra05596c>.
- [17] Paik B, Walton A, Mann V, Book D, Jones IP, Harris IR. Microstructure of ball milled MgH₂ powders upon hydrogen cycling: an electron microscopy study. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:9012–20. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.059>.
- [18] Alsabawi K, Gray EM, Webb CJ. The effect of ball-milling gas environment on the sorption kinetics of MgH₂ with/without additives for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:2976–80.
- [19] Zhu Y, Liu Z, Yang Y, Gu H, Li L, Cai M. Hydrogen storage properties of Mg–Ni–C system hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6350–5.
- [20] Huang ZG, Guo ZP, Calka A, Wexler D, Liu HK. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. *J Alloy Comp* 2007;427:94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.069>.
- [21] Kadri A, Jia Y, Chen Z, Yao X. Catalytically enhanced hydrogen sorption in Mg–MgH₂ by coupling vanadium-based catalyst and carbon nanotubes. *Materials* 2015;8:3491–507. <https://doi.org/10.3390/ma8063491>.
- [22] Lototskyy M, Sibanyoni JM, Denys RV, Williams M, Pollet BG, Yartys VA. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen. *Carbon* 2013;57:146–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.058>.
- [23] Imamura H, Tabata S, Shigetomi N, Takesue Y, Sakata Y. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. *J Alloy Comp* 2002;330–332:579–83. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01506-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01506-7).
- [24] Fuster V, Urretavizcaya G, Castro FJ. Characterization of MgH₂ formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C (graphite) mixtures under H₂ atmosphere. *J Alloy Comp* 2009;481:673–80. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.056>.
- [25] Castro FJ, Fuster V, Urretavizcaya G. Hydrogen sorption properties of a MgH₂–10wt.% graphite mixture. *J Alloy Comp* 2011;509:S595–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.069>.
- [26] Huot J, Tremblay M-L, Schulz R. Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials. *J Alloy Comp* 2003;356–357:603–7. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00120-8).
- [27] Fuster V, Castro FJ, Troiani H, Urretavizcaya G. Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH₂–C and Mg–C composites. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9051–61. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.153>.
- [28] Scudino S, Sakaliyska M, Surreddi KB, Eckert J. Solid-state processing of Al–Mg alloys. *J Phys Conf Ser* 2009;144:012019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012019>.
- [29] Varin RA, Czujko T, Wronski ZS. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. New York: Springer; 2009.
- [30] Francke M, Hermann H, Wenzel R. Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon* 2005;43:1204–12.
- [31] Rud AD, Lakhnik AM, Ivanchenko VG, Uvarov VN, Shkola AA, Dekhtyarenko VA, Ivaschuk LL, Kuskova NI. Hydrogen storage of the Mg–C composites. *Int J Hydrogen Energy*

- 2008;33:1310–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.032>.
- [32] Bouaricha S, Dodelet JP, Guay D, Huot J, Schulz R. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling. *J Alloy Comp* 2000;297:282–93. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00612-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00612-X).
- [33] Mote V, Purushotham Y, Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J Theor Appl Phys* 2012;6(1):6. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
- [34] Rietsch JC, Gadiou R, Vix-Guterl C, Dentzer J. The influence of the composition of atmosphere on the mechanisms of degradation of graphite in planetary ball millers. *J Alloy Comp* 2010;491:L15–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.193>.
- [35] Wu H, Du J, Cai F, Xu F, Wei W, Guo J, Lan Z. Catalytic effects of V and V₂O₅ on hydrogen storage property of Mg₁₇Al₁₂ alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:14578–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.066>.
- [36] Tanniru M, Slattery DK, Ebrahimi F. A study of stability of MgH₂ in Mg–8at%Al alloy powder. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:3555–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.109>.
- [37] Tanniru M, Slattery DK, Ebrahimi F. A study of phase transformations during the development of pressure-composition-isotherms for electrodeposited Mg–Al alloys. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:639–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.083>.
- [38] Wang Y, Lü S, Zhou Z, Zhou W, Guo J, Lan Z. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg–Al alloy. *J Mater Sci* 2017;52:2392–9.
- [39] Imamura H, Hashimoto Y, Aoki T, Ushijima T, Sakata Y. Preparation and properties of ball-milled MgH₂/Al nanocomposites for hydrogen storage. *Mater Trans* 2014;55:572–6.

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย (NRMS 13 หลัก) 256108A1080035 สัญญาเลขที่ 185/2561
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ การพัฒนาโลหะผสมแมกนีเซียมด้วยสารเติม สำหรับการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็น
พลังงานทางเลือก

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ผศ.ดร.สายสมร นิยมสรวนุญ.....

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2562

ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี 11 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2560

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%)	325,000	บาท	เมื่อ วันที่	7 ธันวาคม 2560
งวดที่ 2 (40%)	260,000	บาท	เมื่อ วันที่	17 เมษายน 2561
งวดที่ 3 (10%)	65,000	บาท	เมื่อ วันที่	15 กันยายน 2562
			รวม	650,000 บาท

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณที่ตั้งไว้	งบประมาณที่ใช้จริง	จำนวนเงิน คงเหลือ/เกิน
1. ค่าตอบแทน	85,000	94,040	-9,040
2. ค่าใช้สอย	460,000	468,000	-8,000
3. ค่าวัสดุ	40,000	22,960	17,176
4. ค่าครุภัณฑ์	-	-	-
5. ค่าธรรมเนียมอุดหนุนสถาบัน	65,000	65,000	-
รวม	650,000	650,000	-

(ผศ.ดร.สายสมร นิยมสรวนุญ)

ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม (Bibliography)

- Alsabawi K, Gray EM, Webb CJ. The effect of ball-milling gas environment on the sorption kinetics of MgH_2 with/without additives for hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy* 2019;44:2976-80.
- Amirkhiz B. S., B. Zahiri, P. Kalisvaart and D. Mitlin, Synergy of elemental Fe and Ti promoting low temperature hydrogen sorption cycling of magnesium, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 6711 - 6722, 2011.
- Andreasen A, Sørensen MB, Burkarl R, Møller B, Molenbroek AM, Pedersen AS, et al. Interaction of hydrogen with an Mg–Al alloy. *J Alloys Compd* 2005;404–406:323–6. doi:10.1016/j.jallcom.2005.01.119.
- Andreasen A. Hydrogenation properties of Mg–Al alloys. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:7489–7497. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.095.
- Bouaricha S, Dodelet JP, Guay D, Huot J, Schulz R. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling. *J Alloys Compd* 2000; 297: 282-293. doi: [10.1016/S0925-8388\(99\)00612-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00612-X)
- Bououdina M. and Z. X. Guo, Comparative study of mechanical alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) mixtures for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 336, pp. 222 - 231, 2002.
- Cahn R.W., P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials science and technology: a comprehensive treatment, electronic and magnetic properties of metals and ceramics part II*, in: L. Schlapbach, I. Anderson, J. P. Burger (Eds.), *Hydrogen in Metals*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1994, p. 271.
- Castro FJ, Fuster V, Urretavizcaya G. Hydrogen sorption properties of a MgH_2 –10wt.% graphite mixture. *J Alloys Compd* 2011;509:S595–8. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.069.
- Crivello J. -. C., T. Nobuki, S. Kato, M. Abe and T. Kuji, Hydrogen absorption properties of the image- $Mg_{17}Al_{12}$ phase and its Al-rich domain, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 446–447, pp. 157 - 161, 2007.
- Francke M, Hermann H, Wenzel R. Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon* 2005; 43:1204-12.
- Fuster V, Urretavizcaya G, Castro FJ. Characterization of MgH_2 formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C (graphite) mixtures under H_2 atmosphere. *J Alloys Compd* 2009;481:673–80. doi:10.1016/j.jallcom.2009.03.056.

- Fuster V, Castro FJ, Troiani H, Urretavizcaya G. Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH_2 -C and Mg-C composites. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:9051-61. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.153.
- Huang ZG, Guo ZP, Calka A, Wexler D, Liu HK. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. *J Alloy Compd* 2007; 427: 94-100. doi:10.1016/j.jallcom.2006.03.069
- Hou X., R. Hu , T. Zhang , H. Kou, J. Li and X. Xue, Synergetic catalytic effect of MWCNTs and TiF_3 on hydrogenation properties of nanocrystalline Mg-10wt%Ni alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 29, pp. 12904-12911, 2013.
- Huot J. Metal Hydrides. In: HIRSCHER M, editor. *Handb. Hydrog. Storage New Mater. Future Hydrog. Storage*, Weinheim: WILEY-VCH; 2010, p. 368.
- Huot J, Tremblay M-L, Schulz R. Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials. *J Alloys Compd* 2003;356-357:603-7. doi:10.1016/S0925-8388(03)00120-8.
- Imamura H, Hashimoto Y, Aoki T, Ushijima T, Sakata Y. Preparation and Properties of Ball-Milled MgH_2 /Al Nanocomposites for Hydrogen Storage. *Mater Trans* 2014; 55: 572-6
- Imamura H, Tabata S, Shigetomi N, Takesue Y, Sakata Y. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium. *J Alloys Compd* 2002;330-332:579-83. doi:10.1016/S0925-8388(01)01506-7.
- Jurczyk M., M. Nowak, A. Szakek, et al., Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 3652-3658.
- Kadri A, Jia Y, Chen Z, Yao X. Catalytically Enhanced Hydrogen Sorption in Mg- MgH_2 by Coupling Vanadium-Based Catalyst and Carbon Nanotubes. *Mater* 2015;8:3491-07. doi: 10.3390/ma8063491
- Lototsky M, Sibanyoni JM, Denys RV, Williams M, Pollet BG, Yartys VA. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen. *Carbon* 2013;57:146-160. doi:10.1016/j.carbon.2013.01.058
- Lu WC, Ou SF, Lin MH, Wong MF. Hydrogen absorption/desorption performance of Mg-Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization. *Alloys Compd* 2016;682: 318-25.
- Milanese C., A. Girella, G. Bruni, et al., Hydrogen storage in magnesium-metal mixtures: reversibility, kinetic aspects and phase analysis, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 396-405.

- Mintz, M. H., Gavra, Z. and Kimmel, G.1980. The reaction of hydrogen with magnesium alloys and magnesium intermetallic compounds, *Journal of the Less-Common Metals*, 14 (1980) 263 – 270.
- Mote V, Purushotham Y, Dole B. 2012. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J Theor Appl Phys* 2012; 6: 6.
<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
- Niyomsoan S., P. Termsuksawad, D.L. Olson, B. Mishra, V.I. Kaydanov, Z. Gavra, The relationship between the thermoelectric power and phase structure in AB₂hydrogen storage materials, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 264–271
- Niyomsoan S, Termsuksawad P, Olson DL, Mishra B, Kaydanov VI, Gavra Z. The relationship between the thermoelectric power and phase structure in AB₂ hydrogen storage materials. *Mater Sci Eng A* 2005;391:264–71. doi:10.1016/j.msea.2004.09.001.
- Paik B, Walton A, Mann V, Book D, Jones IP, Harris IR. Microstructure of ball milled MgH₂ powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study. *Int J Hydrog Energy* 2010; 35: 9012-20.doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.059
- Peng W, Lan Z, Wei W, Xu L, Guo J. Investigation on preparation and hydrogen storage performance of Mg₁₇Al₁₂ alloy. *Int J Hydrog Energy* 2016;41:1759–65. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.11.138.
- Rietsch JC. Gadiou R. Vix-Guterl C. Dentzer J.The influence of the composition of atmosphere on the mechanisms of degradation of graphite in planetary ball millers. *J Alloys Comp* 2010;491:L15-19.doi: [10.1016/j.jallcom.2009.10.193](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.193)
- Rud AD, Lakhnik AM, Ivanchenko VG, Uvarov VN, Shkola AA, Dekhtyarenko VA, Ivaschuk LL, Kuskova NI.Hydrogen storage of the Mg–C composites. *Int J Hydrog Energy* 2008; 33: 1310-16.doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.032
- Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int J Hydrog Energy* 2007;32:1121–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- Sata M. and T. Kuji, Thermodynamic Consideration on Multi-Step Hydrogenation of Mg₁₇Al₁₂ Assisted by Phase Separation, *Materials Transaction*, Vol. 52, pp. 1773 - 1776, 2011.
- Scudino S, Sakaliyska M, Surreddi KB, Eckert J. Solid-state processing of Al-Mg alloys. *J Phys Conf Ser* 2009;144:012019. doi:10.1088/1742-6596/144/1/012019.
- Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001;414:353–58.

- Song M. Y., Y. J. Kwak, S. H. Lee, H. R. Park and B.-G. Kim, Improvement of hydrogen-storage properties of MgH₂ by addition of Ni and Ti via reactive mechanical grinding and a rate-controlling step in its dehydriding reaction, *Metals and Materials International*, vol. 19, no. 4, pp. 879-885, 2013.
- Tanniru M, Ebrahimi F. Effect of Al on the hydrogenation characteristics of nanocrystalline Mg powder. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:7714–23. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.078.
- Tanniru M, Slattery DK, Ebrahimi F. A study of stability of MgH₂ in Mg–8at%Al alloy powder. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:3555–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.109.
- Tanniru M, Slattery DK, Ebrahimi F. A study of phase transformations during the development of pressure-composition-isotherms for electrodeposited Mg–Al alloys. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:639–47. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.083.
- Termsuksawad P., S. Niyomsoan, R.B. Goldfarb, V.I. Kaydanov, D.L. Olson, B. Mishra, Z. Gavra, Measurement of hydrogen in alloys by magnetic and
- Termsuksawad P, Niyomsoan S, Mishra B, Olson DL, Gavra Z, Kaydanov VI. Prediction of hydrogen absorption behavior in AB₅ hydrogen storage alloys by electronic techniques. *Mater Sci Eng B* 2005;117:45–51. doi:10.1016/j.mseb.2004.10.014.
- Vegge T., L.S. Hedegaard-jensen, J. Bonde, et al., Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2005) 1–7.
- Wang Y, Lü S, Zhou Z, Zhou W, Guo J, Lan Z. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg–Al alloy. *J Mater Sci* 2017; 52: 2392-99
- Wu H., Du J., Cai F., Xu F., Wei W., Guo J., Lan Z. Catalytic effects of V and V₂O₅ on hydrogen storage property of Mg₁₇Al₁₂ alloy. *Int J Hydrog Energy* 2018; 43: 14578-14583. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.066
- Xiao X, G. Liu, S. Peng, K. Yu, S. Li, C. Chen and L. Chen, Microstructure and hydrogen storage characteristics of nanocrystalline Mg + x wt% LaMg₂Ni (x = 0–30) composites, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 2786 - 2790, 2010.
- YAO X, A. KADRI, Y. JIA and Z. CHEN, Effects of titanium based complex catalyst and carbon nanotubes on hydrogen storage performance of magnesium, *Science China Chemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 451 - 458, 2013.
- Yartys VA, Lototskyy MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, Baricco M, Bourgeois N, Buckley CE, Bellosta von Colbe JM, Crivello J-C, Cuevas F, Denys RV, Dornheim M, Felderhoff M, Grant DM, Hauback BC, Humphries TD, Jacob I, Jensen TR, de Jongh PE, Joubert J-M, Kuzovnikov MA, Latroche M, Paskevicius M, Pasquini L, Popilevsky L,

- Skripnyuk VM, Rabkin E, Sofianos MV, Stuart A, Walker G, Wang H, Webb CJ, Zhu M. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. *Int J Hydrog Energy* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
- Zahiri B., B. Shalchi and C. T. Shalchi, Rapid and reversible hydrogen sorption in Mg–Fe–Ti thin films, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 103114, 2009.
- Zaluski L., A. Zaluska , P. Tessier , J. Ström-Olsen and R. Schulz, Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 217, pp. 295 - 300, 1995.
- Zaluska A, Zaluski L, Ström-Olsen JO. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J Alloys Compd* 1999;288:217–25. doi:10.1016/S0925-8388(99)00073-0.
- Zhang J, Zhu Y, Yao L, Xu C, Liu Y, Li L.State of the art multi-strategy improvement of Mg-based hydrides for hydrogen storage. *J Alloys Comp* 2019; 782:796-823.
- Zhang J, Li Z, Wu Y, Guo X, Ye J, Yuan B, Wang S, Jiang L. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials. *RSC Adv* 2019; 9:408-28: DOI: 10.1039/c8ra05596c
- Zhong HC, Wang H, Ouyang LZ.Improving the hydrogen storage properties of MgH₂ by reversibly forming Mg-Al solid solution alloys. *Int J Hydrog Energy* 2014; 39: 3320-26.doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.074
- Zhu Y, Liu Z, Yang Y, Gu H, Li L, Cai M.Hydrogen storage properties of Mg-Ni-C system hydrogen storage materials prepared by hydriding combustion synthesis and mechanical milling. *Int J Hydrog Energy* 2010; 35: 6350-55

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ข้อมูลพีคของเฟสที่ตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD ของการวิจัย ชุดที่ 1

Peak list for the phases observed in this work (Cu K α radiation)

Al₁₂Mg₁₇ (cubic, space group I-43m, a=b=c=10,5438 Å)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
3	2	1	1	4.30449	20.618	3
4	2	2	0	3.7278	23.851	1.1
5	3	1	0	3.33424	26.715	0.4
6	2	2	2	3.04373	29.319	0.3
7	3	2	1	2.81795	31.728	1.4
8	4	0	0	2.63595	33.983	7.3
9	4	1	1	2.4852	36.113	100
10	4	2	0	2.35767	38.14	1.2
11	3	3	2	2.24795	40.079	28.6
12	4	2	2	2.15224	41.943	10.2
13	5	1	0	2.06781	43.742	12.9
14	5	2	1	1.92503	47.175	1.8
15	4	4	0	1.8639	48.821	0.4
16	4	3	3	1.80825	50.427	0.9
17	4	4	2	1.7573	51.996	1
18	6	1	1	1.71043	53.533	1.8
19	6	2	0	1.66712	55.039	0.2
20	5	4	1	1.62694	56.519	1.2
21	6	2	2	1.58954	57.973	1.3
22	6	3	1	1.5546	59.405	0.2
23	4	4	4	1.52187	60.816	4.3
24	5	5	0	1.49112	62.208	5.8
25	6	4	0	1.46216	63.582	0.1
26	7	2	1	1.43483	64.94	19.9
27	6	4	2	1.40897	66.283	3.3
28	7	3	0	1.38447	67.612	2.2
29	6	5	1	1.33906	70.235	3
30	8	0	0	1.31798	71.529	0.1
31	8	1	1	1.29785	72.814	1
32	8	2	0	1.27862	74.091	1
33	6	5	3	1.26023	75.358	0.9
34	6	6	0	1.2426	76.619	5
35	7	4	3	1.22569	77.874	1.5
36	6	6	2	1.20946	79.121	0.2

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
37	7	5	2	1.19385	80.365	0.6

C (hexagonal, space group P63mc, a=b= 2,4560 Å, c = 13,3920 Å)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	4	3.348	26.603	100
2	1	0	0	2.127	42.465	1
3	1	0	1	2.101	43.016	5
4	1	0	2	2.027	44.67	12
5	1	0	3	1.92	47.306	3
6	1	0	4	1.795	50.826	1
7	0	0	8	1.674	54.794	6
8	1	0	5	1.666	55.08	2
9	1	0	6	1.54	60.026	3
10	1	0	7	1.422	65.599	1
11	1	1	0	1.228	77.699	4

Mg (hexagonal, space group P63/mmc, a=b= 3,2022 Å, c = 5,1991 Å)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.77	32.292	30
2	0	0	2	2.6	34.467	25
3	1	0	1	2.45	36.65	100
4	1	0	2	1.9	47.835	20
5	1	1	0	1.6	57.559	20
6	1	0	3	1.47	63.204	20
7	2	0	0	1.38	67.861	18
8	2	0	1	1.34	70.178	13
9	0	0	4	1.3	72.675	3
10	2	0	2	1.23	77.549	3

MgH₂ (tetragonal, space group P42/mnm, a=b= 4,5168 Å, c=3,0205 Å)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.19386	27.913	100
2	1	0	1	2.51082	35.732	84.7
3	2	0	0	2.2584	39.886	27.5
4	1	1	1	2.19454	41.098	0.4
5	2	1	0	2.01997	44.834	0.1
6	2	1	1	1.6791	54.614	43.7

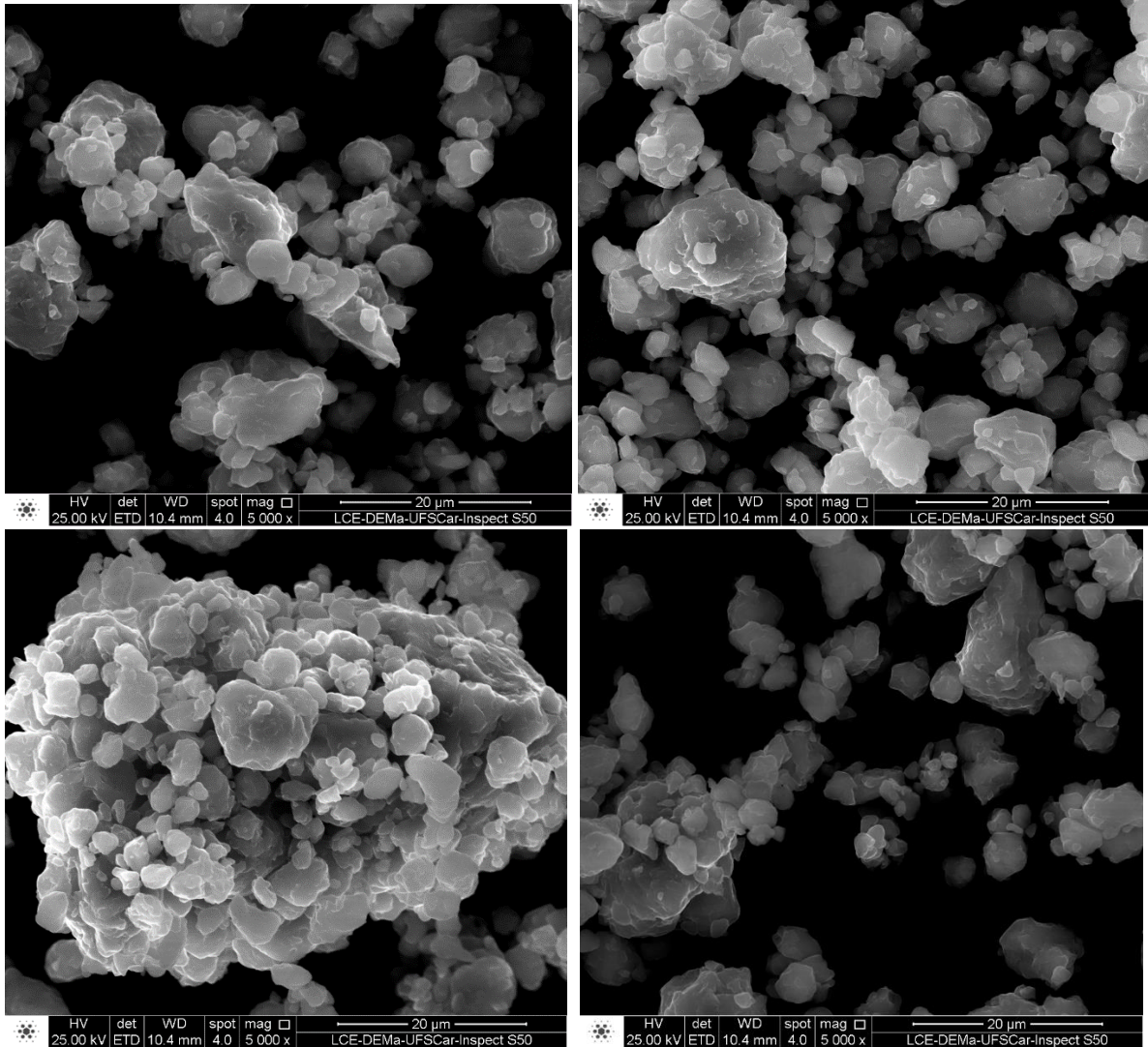
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
7	2	2	0	1.59693	57.68	9.3
8	0	0	2	1.51025	61.334	3.8
9	3	1	0	1.42834	65.272	10.2
10	1	1	2	1.3653	68.693	8.6
11	3	0	1	1.34748	69.732	8.7
12	3	1	1	1.29124	73.248	0.1
13	2	0	2	1.25541	75.698	5.4
14	3	2	0	1.25273	75.889	2.8
15	2	1	2	1.20956	79.114	0.1

Al (cubic, space group Fm-3m, a=b=c=4,0494 Å)

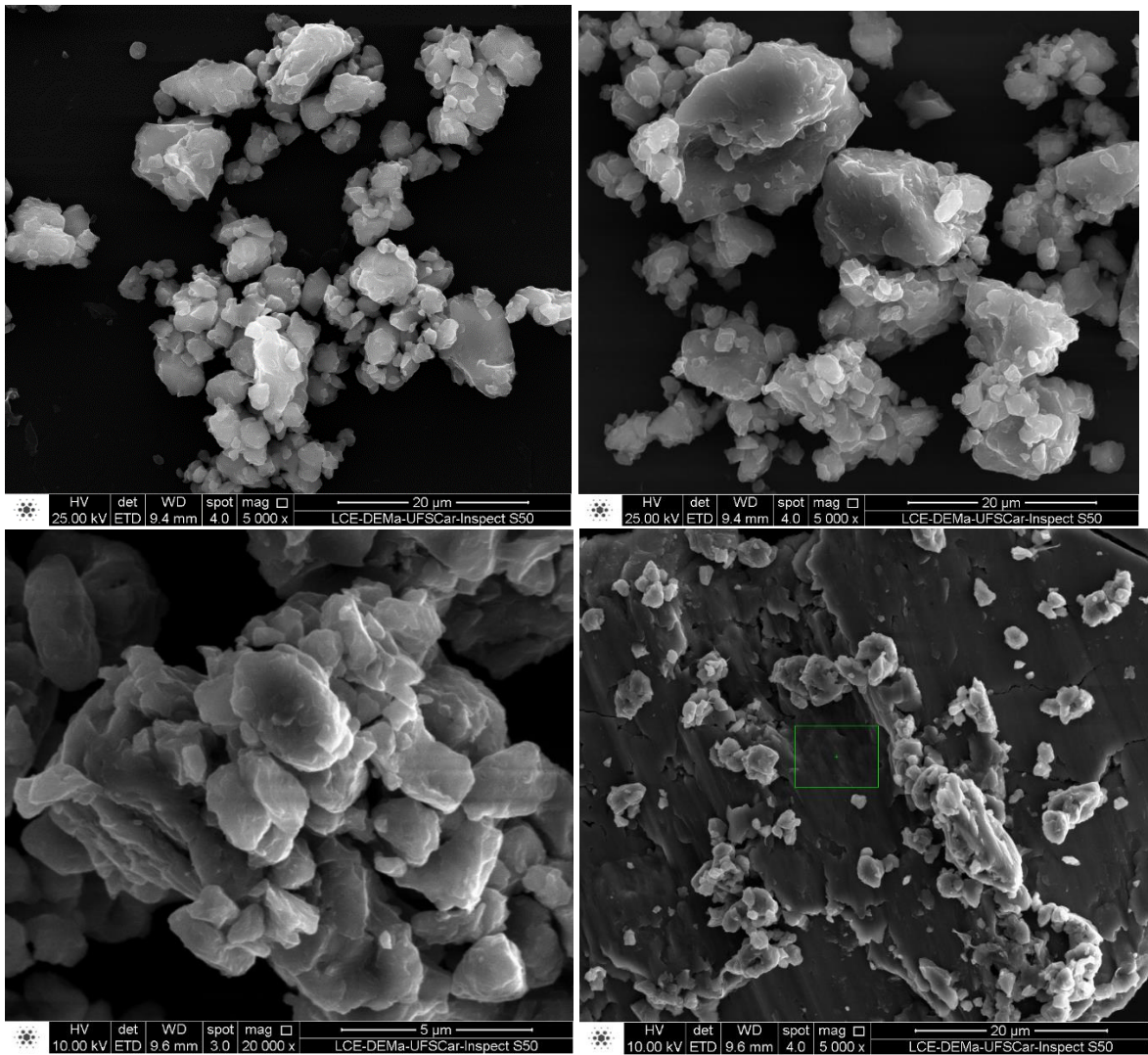
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.33792	38.475	100
2	2	0	0	2.0247	44.723	45.5
3	2	2	0	1.43168	65.101	23.3
4	3	1	1	1.22094	78.234	22.8

ภาคผนวก ข ข้อมูลภาพถ่ายวิเคราะห์ด้วย SEM ของการวิจัย ชุดที่ 1

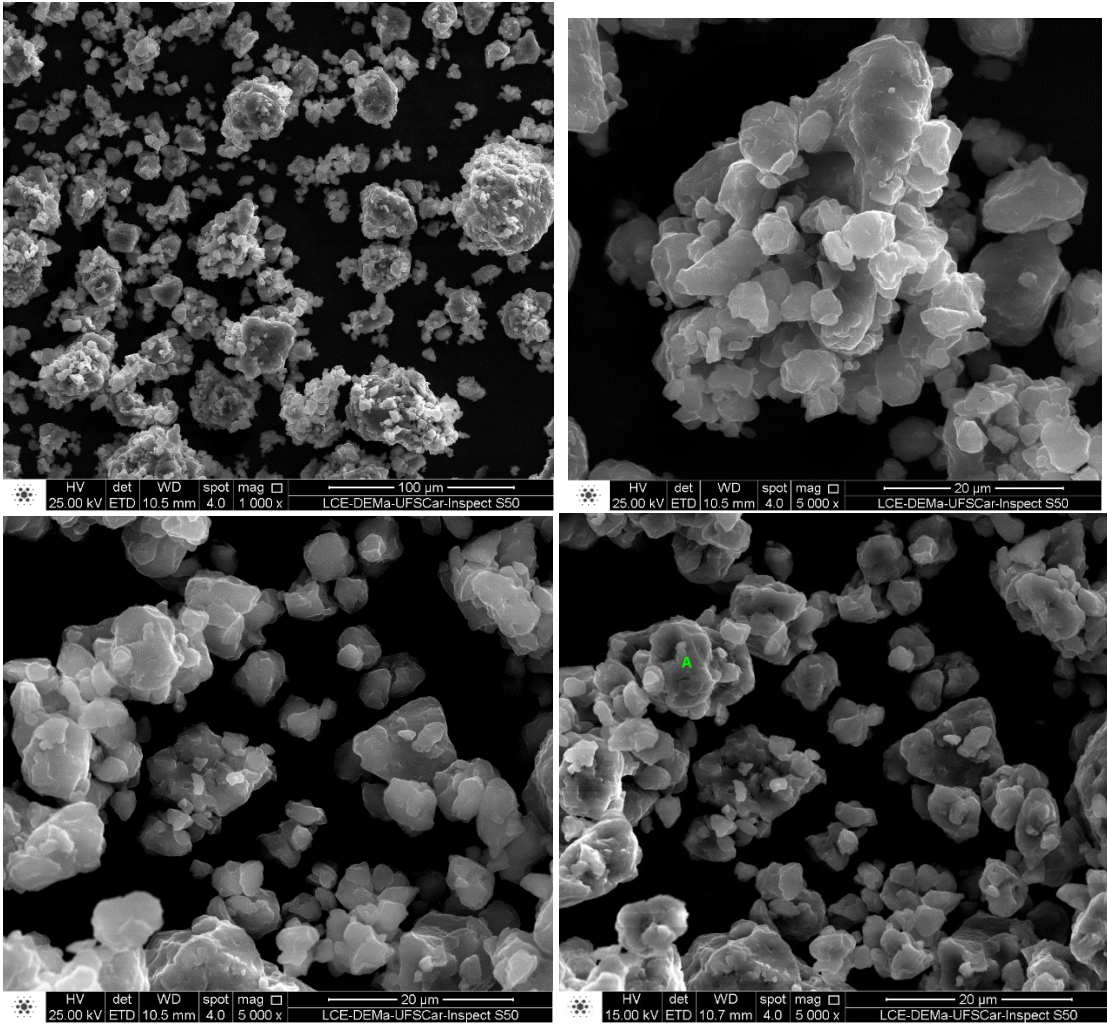
1. ภาพถ่าย SEM ของ L-0-2y



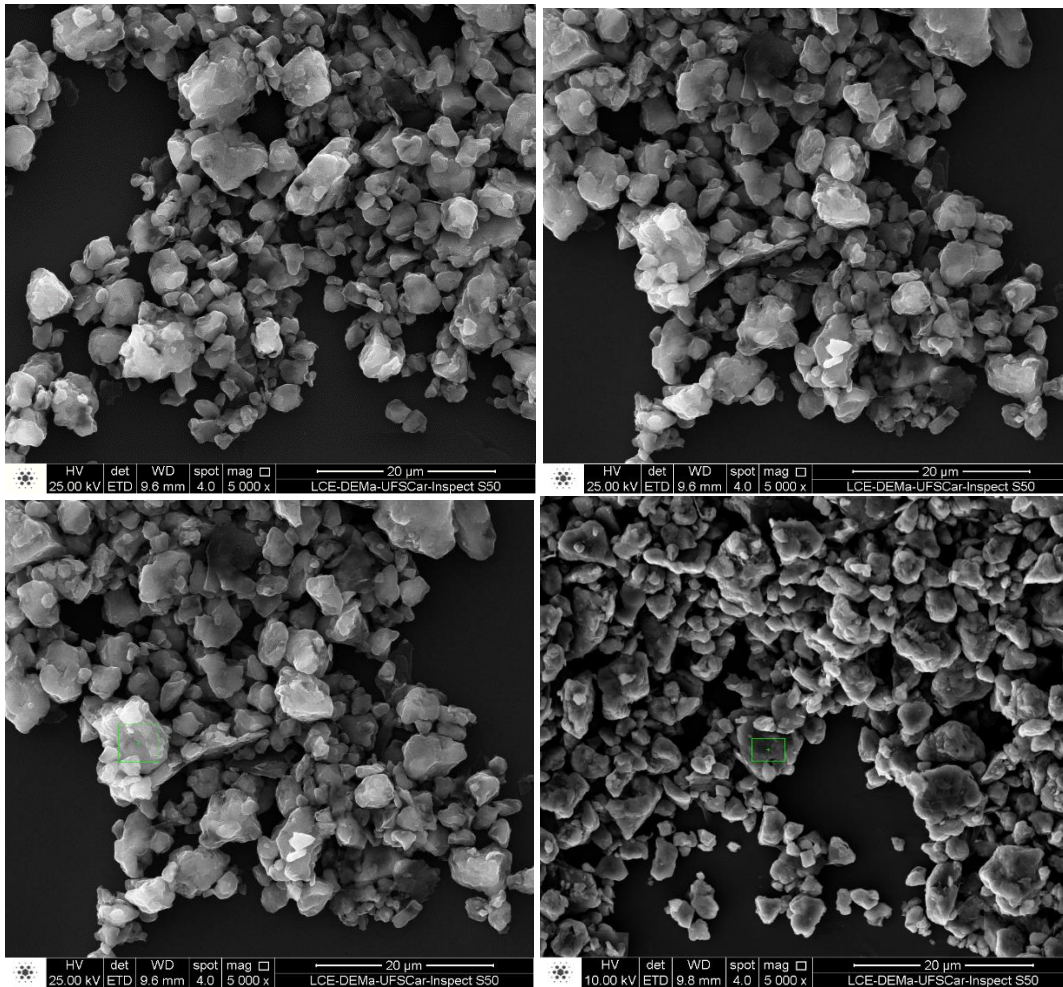
2. ภาพถ่าย SEM ของ L-10G-2y



3. ภาพถ่าย SEM ของ H-0



4. ภาพถ่าย SEM ของ H-5G



ภาคผนวก ค กราฟ Hydrogenation ของการวิจัย ชุดที่ 1

ตัวอย่างที่แสดงในภาคผนวกนี้ เป็นการวิจัย ชุดที่ 1 ที่มีการบันทึกผลวิเคราะห์ Hydrogenation/dehydrogenation kinetics ดังในบทที่ 3 ข้อ 3.3

ตาราง 1 ตัวอย่าง 60at.%Mg-40at.%Al ตามตัวอย่างในการวิจัยชุดที่ 1 ที่แสดงในบทที่ 3

Sample No.	Sample ID ในบทที่ 3	Ball milling condition	Graphite Addition after milling	2-year air exposure	Graphite Addition after 2 years
No.3	L-0-2y	Set 1	-	✓	-
No.4	L-10-2y	Set 1	10 wt.%	✓	-
No.5	L-0-2y-5G	Set 1	-	✓	5 wt.%
No.6	H-0	Set 2	-	-	-
No.7	H-5	Set 2	5 wt.%	-	-

1. กราฟ Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics ของ Sample No.3 หรือ L-0-2y และ Sample No. 6 หรือ H-0 ที่ 45 bar 623 K using SETARAM apparatus.

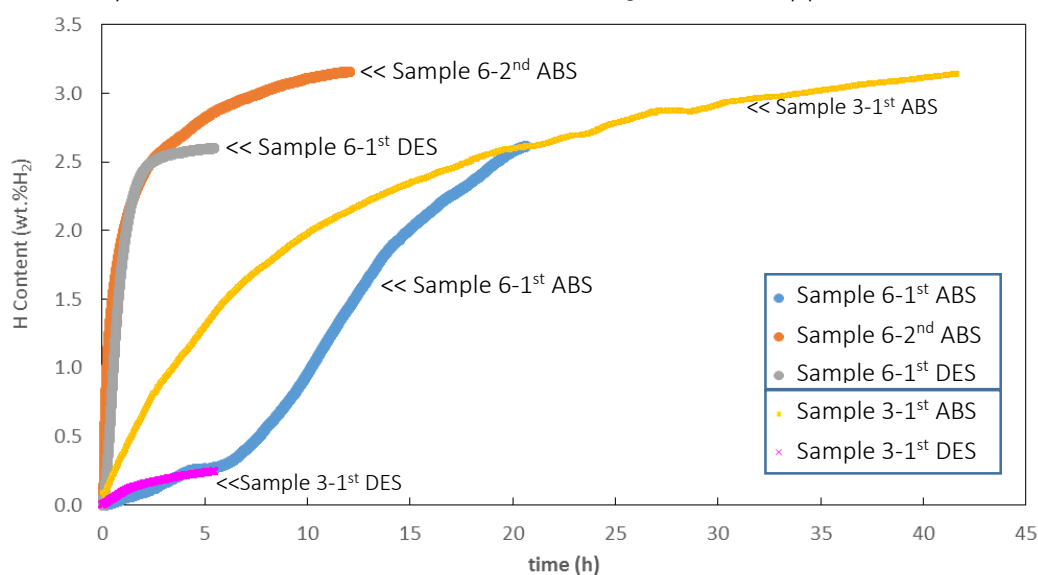


Fig.1 Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics of the samples with graphite, both kept for two years (Sample 3) and freshly prepared (Sample 6), at 45 bar and 623 K using SETARAM apparatus.

หมายเหตุ Sample 3 คือ ตัวอย่าง L-0-2y ในบทที่ 3 และ Sample 6 คือ ตัวอย่าง H-0

2. กราฟ Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics ของ Sample No.5 หรือ L-0-2y-5G และ Sample No. 7 หรือ H-5 ที่ 45 bar 623 K using SETARAM apparatus.

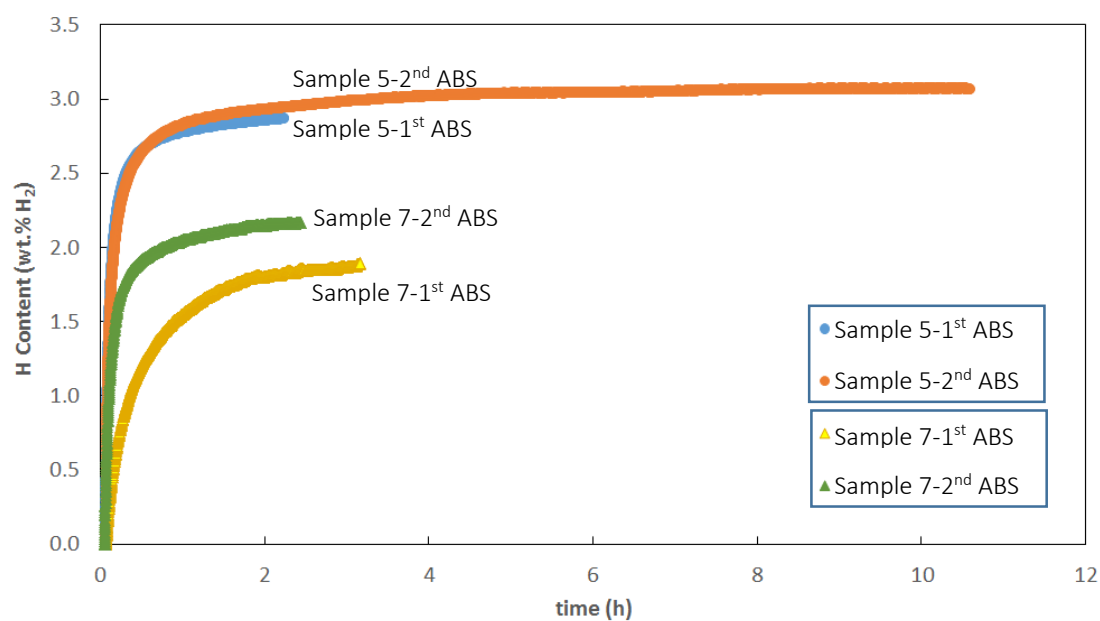


Fig.2 Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics of the samples with graphite, both kept for two years (Sample 5) and freshly prepared (Sample 7), at 45 bar and 623 K using SETARAM apparatus.

หมายเหตุ Sample No.5 หรือ L-0-2y-5G และ Sample No. 7 หรือ H-5

3. กราฟ Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics ของ Sample No.5 หรือ L-0-2y-5G และ Sample No. 3 หรือ L-0-2y ที่ 45 bar 623 K using SETARAM apparatus.

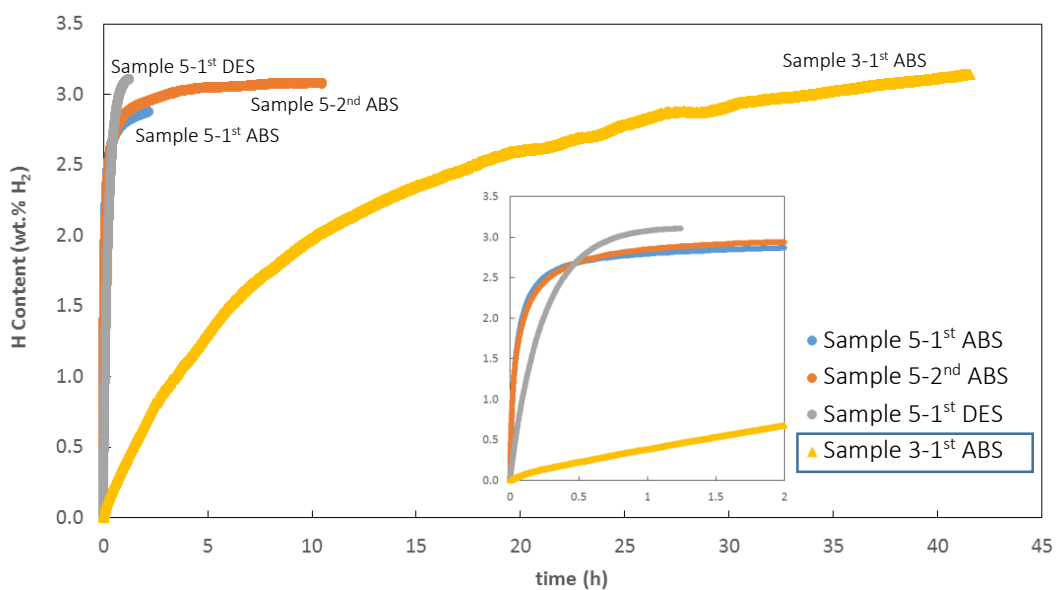


Fig.3 Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics of the old samples without and with graphite at 45 bar and 623 K in SETARAM apparatus. Sample 3 (L-0-2y) was the old sample kept for 2 years with no graphite. Sample 5 (L-0-2y-5G) was the same sample mixed with 5 wt.% graphite before hydrogenation.

4. กราฟ Hydrogenation/Dehydrogenation kinetics ของ Sample No.6 หรือ H-0 และ Sample No. 7 หรือ H-5 ที่ 45 bar 623 K using SETARAM apparatus.

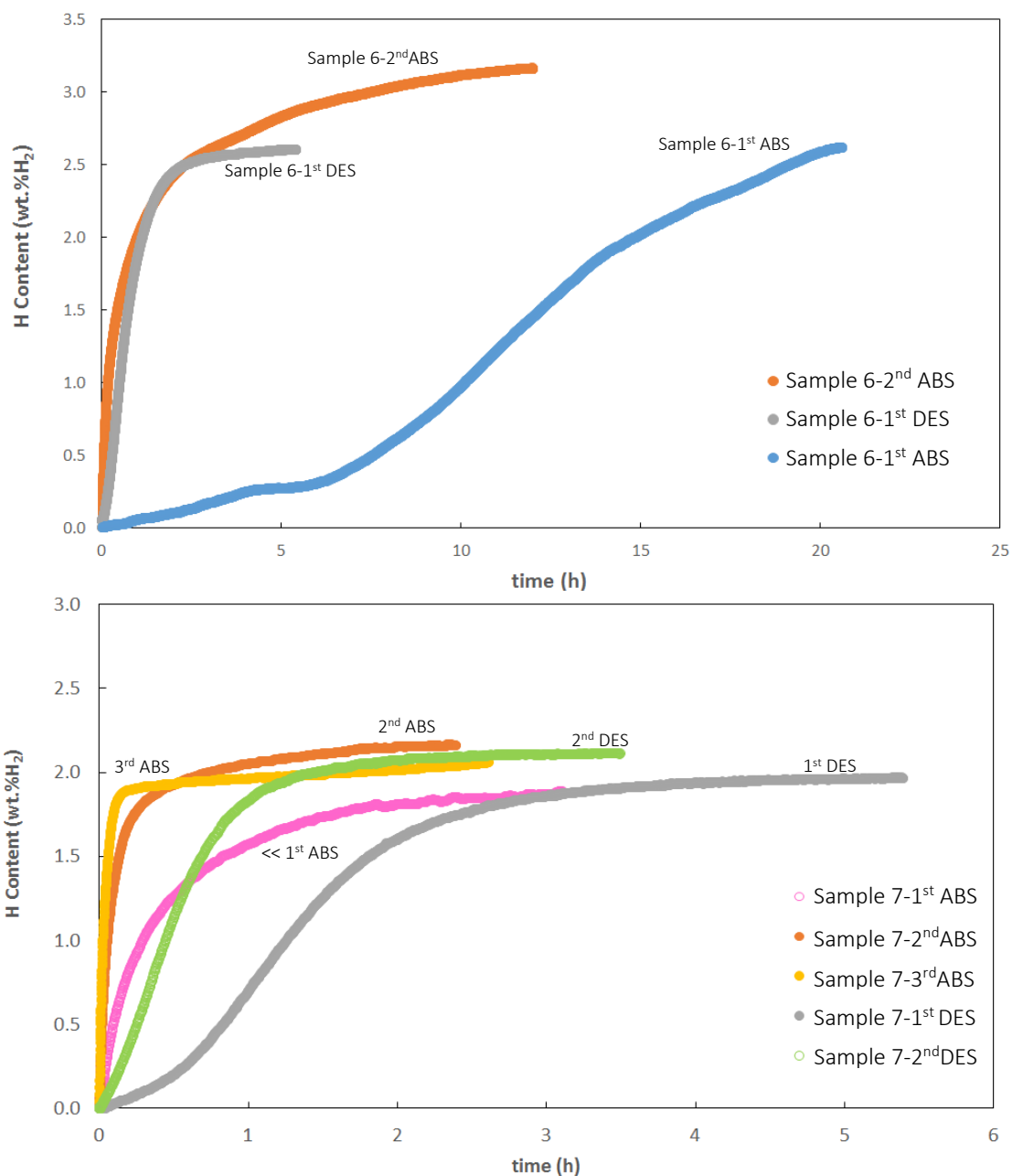


Fig.4 Hydrogenation/dehydrogenation kinetics at 623 K and 45 bar of the new prepared sample without graphite (top, Sample 6, H-0) and with 5wt.% graphite (bottom, Sample 7, H-5), using SETARAM apparatus.

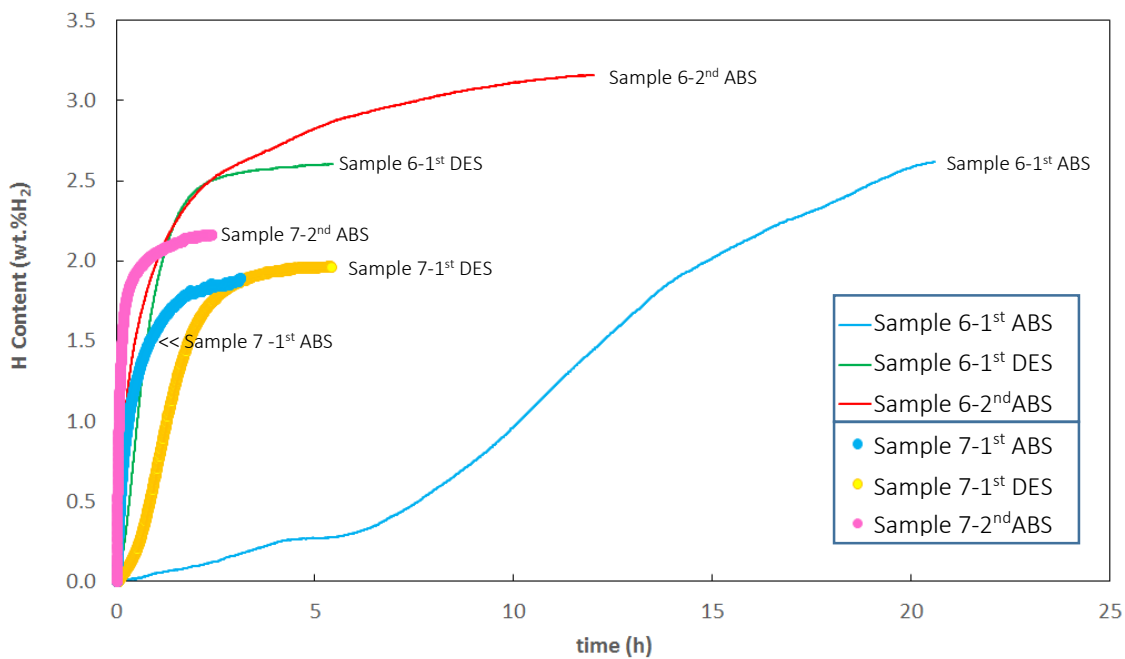


Fig.5 Hydrogenation/dehydrogenation kinetics of the freshly prepared samples with 5 wt.% graphite (Sample 7, H-5) and without graphite (Sample 6, H-0), at 623 K and 45 bar using SETARAM apparatus.