การศึกษาเชิงทฤษฎีของการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 และ AlH_3PH_3

นางสาวพรพรรณ ชนาภิวัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN RELEASE FROM BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 AND AlH_3PH_3

Miss Pornpan Chanapiwat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Thesis Title	THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN RELEASE FROM BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 AND AlH_3PH_3
By	Miss Pornpan Chanapiwat
Field of study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Principal Advisor	Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr.rer.nat.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Deputy Dean for Administrative Affairs,

.....Acting Dean, The Faculty of Science

(Associate Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

.....Thesis Principal Advisor

(Associate Professor Vithaya Ruangpornvisuti, Dr.rer.nat.)

.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

.....External Member

(Akapong Suwattanamala, Ph.D.)

พรพรรณ ชนาภิวัตน์ : การศึกษาเชิงทฤษฎีของการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 และ AlH_3PH_3. (THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN RELEASE FROM BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 AND AlH_3PH_3) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์, 100 หน้า.

การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์โดยการใช้วิธี B3LYP และ MP2 ด้วยเบซิสเซต 6-311++G(d,p) เพื่อทำนายกลไกของการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก โบเรนเอมีน (BH_3NH_3), อัลเลนเอมีน (AlH_3NH_3), โบเรนฟอสฟีน (BH_3PH_3) และอัลเลนฟอสฟีน (AlH_3PH_3) ในระบบที่ไม่มีและมีโมเลกุลโบเรน (BH_3), แอมโมเนีย (NH_3), อัลเลน (AlH_3) หรือฟอสฟีน (PH_3) จากผลการคำนวณพบว่า โมเลกุลโบเรน แอมโมเนีย และอัลเลนสามารถแสดงบทบาทของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 และ AlH_3PH_3 เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดคือ สารประกอบโบเรน แอมโมเนีย และอัลเลน พบว่าแอมโมเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในระบบ AlH_3NH_3 และ AlH_3PH_3 ส่วน โบเรนและอัลเลนเป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพในระบบ BH_3NH_3 และ BH_3PH_3 ตามลำดับ ค่าพลังงานกระตุ้นที่ต่ำที่สุดสำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 และ AlH_3PH_3 มีค่าเท่ากับ 23.62, 24.52, 29.26 และ 28.26 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ นอกจากนี้มีการคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วที่มีค่าสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาของการปลดปล่อยไฮโดรเจนจาก BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 และ AlH_3PH_3 มีค่าเท่ากับ 2.37×10^{-5}, 6.87×10^{-7}, 1.14×10^{-9} และ 4.17×10^{-9} วินาที$^{-1}$ ตามลำดับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต พรพรรณ ชนาภิวัตน์

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

#4972398623: PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE PROGRAM
KEY WORD: BORANE AMINE/ ALANE AMINE/ BORANE PHOSPHINE/ ALANE PHOSPHINE/ HYDROGEN RELEASE/THERMODYNAMIC PROPERTIES

PORNPAN CHANAPIWAT: THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN RELEASE FROM BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 AND AlH_3PH_3. THESIS PRINCIPAL ADVISOR: ASSOC. PROF. VITHAYA RUANGPORNVISUTI, Dr.rer.nat., 100 pp.

The electronic structure calculations using the B3LYP and MP2 levels of theory with the 6-311++G(d,p) basis set have been used to predict the molecular mechanism of hydrogen release from borane amine (BH_3NH_3), alane amine (AlH_3NH_3), borane phosphine (BH_3PH_3) and alane phosphine (AlH_3PH_3) in systems without and with the borane (BH_3), ammonia (NH_3), alane (AlH_3) or phosphine (PH_3) molecules. The calculated results demonstrate that the BH_3, NH_3 and AlH_3 compounds can play the role of an efficient catalyst for hydrogen release from the BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 and AlH_3PH_3. A comparison among the BH_3, NH_3 and AlH_3 catalysts, it was found that the NH_3 is the efficient catalyst in the AlH_3NH_3 and AlH_3PH_3 systems. The BH_3 and AlH_3 are the efficient catalysts in the BH_3NH_3 and BH_3PH_3 systems, respectively. The lowest activation energies for hydrogen release from the BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 and AlH_3PH_3 are 23.62, 24.52, 29.26 and 28.26 kcal/mol, respectively. In addition, the highest calculated rate constants for hydrogen release from the BH_3NH_3, AlH_3NH_3, BH_3PH_3 and AlH_3PH_3 are 2.37×10^{-5}, 6.87×10^{-7}, 1.14×10^{-9} and 4.17×10^{-9} s^{-1}, respectively.

Field of study: Petrochemistry and Polymer Science Student's signature: Pornpan Chanapiwat
Academic year: 2008 Principal Advisor's signature:

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out at the Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Research grant was provided by the Graduate School, Chulalongkorn University. Research assistant funding by the Thailand Research Fund (TRF) to P. C. is acknowledged. This work was partially supported by the NCE-PPAM (National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials).

I would like to take this opportunity to thank all those who have contributed to this work. Firstly, I especially thank Associate Professor Dr. Vithaya Ruangpornvisuti; my advisor for his valuable guidance and advice in this disseration, for allowing time for discussion and his continuous encouragement and patience over the years. His dedication is appreciated so much.

I would like to acknowledge the committee, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Nuanphun Chuntarasiri, and Dr. Akapong Suwattanamala for their valuable suggestions and comments as committee and thesis examiners.

Special thanks to all members in Supramolecular Chemistry Research Unit for their kind help. I also would like thank all teaching staff and my friends for all their good suggestions, friendship and continuous encouragement.

Finally, I would like to thank my beloved family; my father and mother, my aunt, my grandmother, my sisters and my brother for their endless love and for always supporting and trusting in my decisions. I am very proud to be a part of this beloved family.

CONTENTS

Page

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

Figure **Page**

LIST OF TABLES

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

Å	Angstrom
A	Pre-exponential factor
ala	Alane amine
alp	Alane phosphine
B3LYP	Beck 3 Lee–Yang–Parr
ba	Borane amine
bp	Borane phosphine
c	Speed of light
DFT	Density functional theory
E	Energy
G	Gibbs free energy
H	Enthalpy
$\hat{H}$	Hamiltonian operator
HF	Hartree–Fock
h	Plank's constant
IRC	Intrinsic reaction coordinate
k	Rate constant
k_B	Boltzman's constant
K	Equilibrium constant
MP2	Second-order Møller–Plesset perturbation theory
MO	Molecular orbital
q	Partition function
q_{rot}	Rotational partition function
q_{trans}	Translational partition function
q_{vib}	Vibrational partition function
q_{elect}	Electronic partition function
R	Gas constant
S	Entropy
STO	Slater type orbital
T	Absolute temperature

TS	Transition state
TST	Transition state theory
ZPE	Zero point energy
ψ	Wave function
χ	Mulliken electronegativity
κ	Kappa
σ	Rotational symmetry number of the molecule
v_i	Imaginary frequency