

**HYDROGEN STORAGE ON MODIFIED GRAPHITE: EFFECT OF METAL
LOADING AND MILLING TIME**

Visara Jannatisin

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-84-8

Thesis Title: Hydrogen Storage on Modified Graphite: Effect of Metal Loading and Milling Time
By: Visara Jannatisin
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Santi Kulprathipanja
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet.
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Pramoch R.
.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Santi Kulprathipanja
.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

Thirasak Rirksomboon
.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Sirirat Jitkarnka
.....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka)

ABSTRACT

4771033063: Petrochemical Technology Program
Visara Jannatisin: Hydrogen Storage on Modified Graphite: Effect of Metal Loading and Milling Time.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi Kulprathipanja, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 49 pp. ISBN 974-9937-84-8

Keywords: Hydrogen storage/ Graphite/ Ball Milling/ $ZrCl_4$

Hydrogen is considered a clean energy media, but storing hydrogen has been a daunting task. The method for hydrogen storage using carbonaceous materials has been extensively investigated. However, the adsorption has been achieved at cryogenic temperature and the release of hydrogen from carbonaceous materials is not what has been expected. According to the Department of Energy in the USA, the target for onboard hydrogen energy density on a fuel cell vehicle is 6.5 wt% H_2 and 62 kgH_2/m^3 for 500 km/fill-up. To alleviate this problem, graphite modified by mechanical milling and metal loading (Zr, V, Ti, K compounds, and Fe powder) was expected to increase hydrogen storage capacity. The hydrogen adsorption/desorption capacity was observed through thermal volumetric analysis. The higher amount of transition metal loading led to an increase in the capacity. The results showed that graphite doped with $ZrCl_4$ had the maximum hydrogen capacity, 0.5 wt% H_2 . Moreover, we found that increasing the milling time to 2 h resulted in the highest hydrogen capacity, due to a maximum specific surface area. Moreover, the transition metal (Zr) enlarged the d-spacing of the graphene layers, which were suitable trapping sites for hydrogen with higher amount of the transition metal loading. This may be attributed to the stability structure of graphite by Zr; therefore, more hydrogen probably spread between the graphene layers.

บทคัดย่อ

วิศรา เจนเนติสิน: การศึกษาผลกระทบของโลหะและระยะเวลาในการบดต่อคุณสมบัติของแกรไฟต์ เพื่อใช้ในการเก็บก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen Storage on Modified Graphite: Effect of Metal Loading and Milling Time) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา และ ผศ. ดร. บุนนรักษ์ กิตยนิพันธ์ 49 หน้า ISBN 974-9937-84-8

ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดรูปแบบหนึ่ง แต่การเก็บก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์เป็นเรื่องที่ทำได้ยาก การเก็บก๊าซไฮโดรเจนด้วยสารประเภทคาร์บอนได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามการเก็บก๊าซไฮโดรเจนด้วยสารประเภทคาร์บอนนี้สามารถกระทำได้ในสถานะที่อุณหภูมิต่ำมาก และการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนยังไม่ถึงเป้าหมายตามที่กรมการพลังงานประเทศสหรัฐอเมริกาได้กำหนดค่าความหนาแน่นของพลังงานไฮโดรเจนสำหรับรถยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยเซลล์เชื้อเพลิง ไว้ที่ 6.5% โดยน้ำหนักไฮโดรเจน และ 62 กิโลกรัมไฮโดรเจนต่อลูกบาศก์เมตร สำหรับการเดินทางในระยะ 500 กิโลเมตร ในงานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แกรไฟต์ที่ผ่านการปรับปรุงโดยการบด และผสมด้วยโลหะชนิดต่างๆ เพื่อที่จะเพิ่มปริมาณการเก็บก๊าซไฮโดรเจน การวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนในระบบทำโดยใช้เทคนิคการดูดซับ และการปลดปล่อยก๊าซที่ปริมาตรคงที่ ปริมาณโลหะทรานสิชั่นที่สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแกรไฟต์ที่ผสมด้วยเซอร์โคเนียมเตตระคลอไรด์ ($ZrCl_4$) สามารถเก็บก๊าซไฮโดรเจนได้สูงสุดที่ 0.5% โดยน้ำหนักไฮโดรเจน การเพิ่มระยะเวลาในการบดเป็น 2 ชม ทำให้แกรไฟต์มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงสุด ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้นด้วย สิ่งที่ไม่คาดหมายคือ ปริมาณโลหะทรานสิชั่น (Zr) ที่สูงขึ้น สามารถขยายโครงสร้างระหว่างชั้นของแกรไฟต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เหมาะสมในการกักเก็บก๊าซไฮโดรเจน อาจให้เหตุผลได้ว่า โลหะเซอร์โคเนียม (Zr) ทำให้เกิดเสถียรภาพในโครงสร้างของแกรไฟต์ ดังนั้นเป็นไปได้มากกว่ามีก๊าซไฮโดรเจนแพร่กระจายเข้าไประหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้มากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, my Thai advisor, for his precious advice, invaluable knowledge, encouragement, useful comments, and patience in proof reading my thesis.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor, for suggesting me with his valuable advices. I would also like to thank his wife, Ms. Apinya Kulprathipanja for her kindness.

Moreover, I would like to thank Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my co-advisor, for his useful suggestion and admirable support.

I especially extend my gratitude to thank my thesis committees, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka for their well-intentioned suggestions and comments.

Special thanks are forwarded to all professors who taught me and help to establish the knowledge, to PPC faculty and staff who supported me throughout this research work.

I would like to thank Ms. Yindee Suttisawat who gives me useful information, helpful explanation and practical techniques throughout of my work.

Scholarship and financial support to this work were partially funded by The Reverse Brain Drain Project (RBD) and The Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) are greatly acknowledged.

Finally, I would like to thank my entire PPC friends for their friendly helps and encouragement. I am also very greatly indebted to my beloved family, who play the greatest role in my success, for the endless love, support, and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Hydrogen Storage	3
2.1.1 Compressed Hydrogen Gas	3
2.1.2 Liquid Hydrogen Storage	3
2.1.3 Metal Hydride	3
2.1.4 Nanostructure Material	4
2.2 Type of Carbon Based Material	4
2.2.1 Activated Carbon	4
2.2.2 Carbon Nanotubes	5
2.2.3 Graphite	5
2.2.4 Graphite Nanofiber	7
2.3 Hydrogen Storage in Nanostructure Graphite and Related Materials	10
III EXPERIMENT	15
3.1 Materials	15
3.1.1 Preparation of Nanoscale Iron Particle	15

CHAPTER	PAGE
3.2 Sample Preparation	16
3.3 Experimental Set-up	16
3.4 Experimental Set-up Calibration	18
3.4.1 Blank Test	18
3.4.2 Calibration of Volume Space	18
3.5 Hydrogen Sorption Data Collection	20
3.5.1 Adsorption	20
3.5.2 Desorption	20
3.6 Adsorbent Characterization	22
3.6.1 BET Surface Area	22
3.6.2 X-ray Diffractometer (XRD)	23
3.6.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1 Graphite Characterization	25
4.1.1 X-ray Diffractometer	25
4.1.2 Surface Area Measurement (BET)	25
4.1.3 Scanning Electron Microscope	26
4.2 Blank Test	27
4.3 Volume Calibration of the Manifold and Sample Holder	27
4.4 Hydrogen Adsorption	28
4.4.1 Effect of Milling Time	28
4.4.2 Effect of Metal Loading	32
4.4.3 Effect of Adsorbent Types	38
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
REFERENCES	42

	PAGE
APPENDICES	46
Appendix A The Calculated Volume of the Manifold and Sample Holder	46
Appendix B XRD Profile of Graphite with Various Milling Time	47
Appendix C Metal Contents in Graphite	48
 CURRICULUM VITAE	 49

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Compressibility factors at different temperature ranges	21
4.1	Some physical properties of the studied graphite	26
4.2	Some physical properties of the graphite, milled graphite and carbon nanotubes	31
4.3	Milling time and hydrogen concentration (determined by volumetric method) for samples in this work	32

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Representation of the carbon nanotube structures	5
2.2	Representation of the graphite structure	6
2.3	Inserting a 5-sided pentagon into a sheet of 6-sided hexagons in graphite same structure from different angles	7
2.4	Schematic diagram of a catalytically grown carbon nanofiber, herringbone	8
2.5	High resolution electron micrographs and schematic representation of carbon nanofibers with their graphite platelets, (a) "platelet" and (b) "tubular" to the fiber axis	8
2.6	Schematic representation of the structure of a graphite nanofiber and details of the hydrogen absorption process	9
3.1	Schematic diagram of the experimental set-up	17
3.2	Experimental set-up	17
4.1	XRD profile of the studied graphite	25
4.2	SEM image of the studied graphite	26
4.3	Hydrogen leakages during 80 h (initial hydrogen pressure at 1,600 psig)	27
4.4	Hydrogen desorption of graphite as a function of milling time	29
4.5	(002) diffractions of mechanically milled graphite	29
4.6	SEM image of graphite: a) un-milled graphite; b) milled graphite for 2 h; c) milled graphite for 3 h; and, d) milled graphite for 32 h	30
4.7	Specific surface area of the nanostructure graphite as a function of milling time.	31
4.8	Hydrogen desorption in mechanically milled graphite doped with 3 wt% Fe	33

FIGURE	PAGE
4.9 Correlation between temperature and hydrogen capacity during hydrogen desorption with the heating rate of $7.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ on milled graphite (1 h): a) undoped; b) doped with 6 wt% ZrCl_4 ; and, c) doped with 9 wt% ZrCl_4	34
4.10 (002) diffractions of mechanically milled graphite for 1 h with various amounts of doped ZrCl_4	35
4.11 (002) diffractions of mechanically milled undoped graphite and graphite doped with 6wt%V	36
4.12 Comparison of (002) diffractions of mechanically milled graphite: a) undoped and b) doped with 6wt%Ti at the same milling time (2h)	37
4.13 Comparison of (002) diffractions of mechanically milled graphite: a) undoped and b) doped with K_2CO_3 at the same milling time (2h)	38
4.14 Correlation between temperature and hydrogen capacity during hydrogen desorption on carbon nanotubes and milled graphite (1 h) with the heating rate of $7.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	39