

กระบวนการปล่อยและเก็บไฮโดรเจนของโซเดียมอะลาเนทและโซเดียมอะลาเนทที่เติมฮอฟเนียม(IV)คลอไรด์

นางสาวฉัตรตรี ภูรัต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROGEN DISCHARGING AND RECHARGING OF NaAlH_4 AND $\text{HfCl}_4\text{-NaAlH}_4$

Miss.Chuttree Phurat

A Thesis Submitted in Partial Fullfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

491930

Thesis Title Hydrogen discharging and recharging of NaAlH₄ and HfCl₄-
NaAlH₄

By Miss.Chuttree Phurat

Field of Study Chemistry

Thesis Advisor Associate Professor Nongnuj Muangsin, Ph.D.

Thesis Co-advisor Associate Professor Pramoch Rangsunvigit, Ph.D.

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




.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee



.....Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokphol, Ph.D.)



.....Thesis Advisor
(Associate Professor Nongnuj Muangsin, Ph.D.)



.....Thesis Co-advisor
(Associate Professor Pramoch Rangsunvigit, Ph.D.)



.....Member
(Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)



.....Member
(Associate Professor Thawatchai Tantulani, Ph.D.)

ฉัตรตรี ภูริต : กระบวนการปลดปล่อยไฮโดรเจนของโซเดียมอะลานาตและโซเดียมอะลานาต
ที่เติมฮอฟเนียม(IV)คลอไรด์ (HYDROGEN DISCHARGING AND RECHARGING OF
NaAlH₄ AND HfCl₄-NaAlH₄) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. นงนุช เหมือนสิน, อ.ที่ปรึกษาร่วม: รศ.
ดร.ปราโมช รั้งสรรพวิจิตร; 78 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษากลไกการปลดปล่อยไฮโดรเจนของโซเดียมอะลานาตที่เติมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดย
เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าเกิด NaH และ AlH₃ ซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อทั้งกระบวนการ
ปลดปล่อยและเก็บไฮโดรเจน และพบ HfH_x ซึ่ง 0<x<2 อีกด้วย วัตถุประสงค์อีกข้อหนึ่ง คือ เพื่อลด
หรือป้องกันการเกิดฮอฟเนียม-อลูมิเนียมอัลลอยด์โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ซึ่งได้แก่
สารประกอบประเภทพอร์ไฟริน และ ฮอฟเนียมพอร์ไฟรินร่วมกับการเติมฮอฟเนียม(IV)คลอไรด์ลงใน
โซเดียมอะลานาต พบว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 75 °C ซึ่งต่ำกว่าที่ไม่ได้เติมพอร์ไฟริน
ลงไป (90 °C) นอกจากนี้ยังไม่พบฟีกที่เป็นอัลลอยด์ของฮอฟเนียม-อลูมิเนียม แต่อย่างไรก็ตาม
ปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยในกระบวนการครั้งถัดมามีปริมาณลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาในขั้นย้อนกลับ
ของโซเดียมเฮกซะไฮโดรอลูมิเนตไปเป็นโซเดียมอะลานาตเกิดได้ไม่สมบูรณ์ เมื่อใช้คอปเปอร์โครเมียม
ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมอีกตัวหนึ่ง พบว่าอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนครั้งแรกลดต่ำลง
เหลือเพียง 62 °C และให้ปริมาณการปลดปล่อยไฮโดรเจนถึง 5.9 wt% ซึ่งมากกว่าค่าที่ได้จากทฤษฎี
ซึ่งเท่ากับ 5.6 wt% เนื่องจากอัตราส่วนสมมูลโดยโมลของ H₂ ต่อ NaAlH₄ เป็น 1.65 สำหรับกรณี
เติมคอปเปอร์โครเมียมออกไซด์และ 1.5 สำหรับกรณีที่เติมเพียง HfCl₄ เท่านั้น

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อ.....ฉัตรตรี ภูริต.....
สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....นางสาวเนาวรัตน์.....
ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772584823 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: HYDROGEN STORAGE MATERIALS/SODIUM ALANATE.

CHUTTREE PHURAT. : HYDROGEN DISCHARGING AND RECHARGING OF
 NaAlH_4 AND $\text{HfCl}_4\text{-NaAlH}_4$ THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NONGNUJ
 MUANGSIN, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSOC. PROF. PRAMOCH
 RANGSUNVIGIT, Ph.D., 78 pp.

Mechanisms of hydrogen desorption and absorption were investigated by the X-ray diffraction technique. NaH and AlH_3 , which play a major role in both dehydrogenation and rehydrogenation, were found. In addition, HfH_x , $0 < x < 2$, can be observed in XRD patterns of the doped NaAlH_4 . Attempts were also made to reduce the formation of Hf-Al alloys during the hydrogen desorption/absorption of $\text{HfCl}_4\text{-NaAlH}_4$ by adding a chelating complex (H_2TTP or HfCl_2TTP) as a co-catalyst. The desorption temperature of $\text{HfCl}_4\text{-NaAlH}_4$ doped with the co-catalyst is lower (75°C) than that of the undoped co-catalyst one (90°C). Moreover, there was no Hf-Al alloys detected. However, the amount of reabsorbed hydrogen in subsequent cycles reduced because of the incomplete rehydrogenation from Na_3AlH_6 to NaAlH_4 . When using CuCrO_4 as another co-catalyst, the hydrogen desorption took place at the temperature range of $62\text{-}270^\circ\text{C}$. The temperature of the first hydrogen desorption decreased much further to 62°C and the hydrogen released was 5.9 wt%, which was higher than the theoretical value of 5.6 wt%. The equivalent mole of H_2 released per one equivalent mole of NaAlH_4 was increased to 1.65, compared to 1.5 of NaAlH_4 doped with HfCl_4 alone.

Department :.....CHEMISTRY.....Student's Signature *Chuttree Phurat*
 Field of study :.....CHEMISTRY.....Advisor's Signature *N. Muangs*
 Academic year:.....2006.....Co-advisor's Signature *Pramoch R.*

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my deepest gratitude to Assoc. Prof. Nongnuj Muangsin and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, my advisor, for their helpful suggestions, creative discussions, patience and encouragement throughout my graduate work.

Profound appreciations are granted to Dr. Santi Kulprathipanja, Assist. Prof. Boonyarat Kitiyanan and Miss Yindee Suttisawat for their encouragements, intensive suggestions and useful comments.

A special thank to the Department of Chemistry and The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and UOP for their support on this research.

Finally, I would like to extend my whole hearted gratitude to my family and my friends for their love, cheerfulness and understanding.

CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT.....	iv
ENGLISH ABSTRACT.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Hydrogen Storage.....	5
2.1.1 Physical Storage system.....	5
2.1.1.1 Compressed Hydrogen gas.....	5
2.1.1.2 Liquefaction.....	6
2.1.2 Solid-state Storage system.....	6
2.1.2.1 Gas on Solid Technology.....	6
2.1.2.2 Metal Hydrides Technology.....	7
2.2 Metal Hydrides.....	7
2.2.1 Intermetallic Compound.....	13
2.2.2 Solid Solution Alloys.....	14
2.2.3 Complex Hydrides.....	14
2.3 Metal Hydride Developments.....	15
2.4 NaAlH ₄	15
2.5 Porphyrins.....	19
2.6 Copper-chromium oxide.....	20

	Page
CHAPTER III EXPERIMENTAL	21
3.1 Materials.....	21
3.2 Sample Preparation.....	22
3.3 Experimental Set-up Calibration.....	24
3.3.1 Blank Test.....	24
3.3.2 Calibration of Volume Space.....	24
3.3.2.1 Volume of manifold (V_1).....	24
3.3.2.2 Volume of sample holder (V_2).....	25
3.4 Hydrogen Sorption Data Collection.....	26
3.4.1 Desorption.....	26
3.4.2 Absorption.....	28
3.5 Characterization.....	29
3.5.1 X-ray diffraction.....	29
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Effects of H_2 TPP and $HfCl_2$ TPP on the hydrogen desorption of $HfCl_4$ - $NaAlH_4$	30
4.1.1 Hydrogen Desorption	30
4.1.2 Characterization of H_2 TPP and $HfCl_2$ TPP on the hydrogen desorption of $HfCl_4$ - $NaAlH_4$ by XRD	34
4.1.2.1 Aluminum reflection in XRD patterns of $NaAlH_4$ doped with $HfCl_4$ and porphyrins (S1-S7).....	42
4.1.3 The proposed decomposition mechanism.....	44
4.1.3.1 The decomposition mechanism of $NaAlH_4$ undoped.....	44
4.1.3.2 The decomposition mechanism of $NaAlH_4$ doped with $HfCl_4$	48
4.1.3.3 The decomposition mechanism of $NaAlH_4$ doped with $HfCl_4$ and H_2 TPP or $HfCl_2$ TPP as a co-catalyst.....	50
4.2 Effects of $CuCrO_4$ and Ni as a co-catalyst on the hydrogen desorption of $HfCl_4$ - $NaAlH_4$	53

	Page
4.2.1 Hydrogen Desorption	53
4.2.2 X-ray diffraction patterns of CuCrO_4 as a co-catalyst on the hydrogen desorption of $\text{HfCl}_4\text{-NaAlH}_4$ and the proposed decomposition mechanism.....	56
4.3 Hydrogen Absorption kinetics.....	59
CHAPTER V CONCLUSION.....	62
REFERENCES.....	63
APPENDICES.....	66
VITA.....	78

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	Chemical structure of (a) Tetraphenylporphyrin ($C_{44}H_{30}N_4$): H_2TPP and (b) (Tetraphenylporphyrinato)hafnium(IV)chloride ($HfCl_2C_{44}H_{28}N_4$): $HfCl_2TPP$	4
2.1	a) Schematic of hydrogen chemisorption on metal, b) Potential wells of molecular and atomic hydrogen.....	8
2.2	Schematic of phase transition in metal hydride.....	9
2.3	Theoretical P-C isotherm of a metal hydride.....	10
2.4	Schematic of real P-C isotherm.....	11
2.5	Schematic of Van't Hoff plot.....	12
2.6	Dynamic in-situ X-ray diffraction measurements taken during decomposition of $NaAlH_4$ mechanical mixed with 2 mol% each of the liquid catalysts of $Ti(OBu^n)_4$ and $Zr(OPr^i)_n$	17
2.7	SEM images showing changes in morphology that occur during the decomposition of $NaAlH_4$ doped with 2 mol% each of the liquid catalysts of $Ti(OBu^n)_4$ and $Zr(OPr^i)_4$	17
2.8	(a) Table of lattice parameter before and after Ti or Zr doping, (b) Rietveld refinement profile of Ti and Zr doped $NaAlH_4$	18
2.9	Schematic illustration of the changes in $NaAlH_4$ lattice upon increased level of doping.....	18
2.10	X-ray diffraction indicating that $TiAl_3$ production in the $NaAlH_4$ system when mechanically milled in 3:1 ratio with $TiCl_3$	19
2.11	A general reaction showing the formation of a metalloporphyrin.....	20
3.1	Schematic diagram of the experimental set up.....	23
3.2	Photograph showing the experimental set up.....	23
4.1	Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S1-S6.	32
4.2	Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S7...	33
4.3	Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S8...	33

Figure	Page
4.4 XRD patterns of undoped NaAlH ₄ (S1) and 4 mol% HfCl ₄ doped NaAlH ₄ (S2) before desorption compared to the reference patterns of NaAlH ₄ (085-0374) and NaCl (088-2300)	36
4.5 XRD patterns of samples S1 to S6 before desorption.....	37
4.6 XRD patterns of samples S1 to S6 after desorption.....	38
4.7 XRD pattern of sample S5 compared with the XRD pattern of HfH _{1.628} and HfH _{1.983}	40
4.8 XRD patterns of samples S7 (the mix 4mol%HfCl ₄ -NaAlH ₄ before added 0.1mol%H ₂ TPP) ; (a) before desorbed, (b) after desorbed and (c) after re-absorbed.....	41
4.9 X-ray powder diffraction patterns of NaAlH ₄ doped with HfCl ₄ and porphyrin (S1-S7) observe at Aluminium reflection.....	43
4.10 Dehydrogenation of NaAlH ₄ and NaAlH ₄ doped with HfCl ₄	45
4.11 XRD patterns of undoped NaAlH ₄ at different desorption temperature..	46
4.12 XRD patterns of 4mol%HfCl ₄ - NaAlH ₄ at different desorption temperature...	47
4.13 Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S9 and S10 compared to S1 and S2.....	54
4.14 Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S11..	55
4.15 Temperature program desorption from room temperature to 280 °C of S12..	55
4.16 XRD patterns of samples S9 and S10.....	58
4.17 Hydrogen absorption kinetics of NaAlH ₄ doped with (a) 4 mol% HfCl ₄ , (b) 4 mol% Ni – 4 mol% HfCl ₄ (c) 0.1 mol% H ₂ TPP – 4 mol% HfCl ₄ and (d) 0.1 mol % CuCrO ₄ – 4 mol% HfCl ₄ at first 40 min.....	59
4.18 Hydrogen absorption kinetics of NaAlH ₄ doped with (a) 4 mol% HfCl ₄ , (b) 4 mol% Ni – 4 mol% HfCl ₄ (c) 0.1 mol% H ₂ TPP – 4 mol% HfCl ₄ and (d) 0.1 mol% CuCrO ₄ – 4 mol% HfCl ₄ in 6 hr.....	60