HYDROGEN STORAGE IN CARBON NANOTUBES

Mr. Prueng Mahasaowapakkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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,

and Case Western Reserve University

2002

ISBN 974-03-1565-8

Thesis Title : Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes

By : Prueng Mahasaowapakkul

Program : Petrochemical Technology

Thesis Advisors : Prof. Somchai Osuwan Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon
Dr. Boonyarach Kitiyanan Dr. Santi Kulprathipanja
Prof. Jeffrey H. Harwell

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

K. Bunyakiat. ..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

..... (Prof. Somchai Osuwan)

Boonyarach Kitiyanan. ..... (Dr. Boonyarach Kitiyanan)

..... (Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

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

..... (Prof. Jeffrey H. Harwell)

Sumaeth Chavadej ..... (Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

..... (Dr. Sirirat Jitkarnka)

ABSTRACT

4371017063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Prueng Mahasaowapakkul: Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes.
Thesis advisors: Prof. Somchai Osuwan, Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Boonyarach Kitayanan, Prof. Jeffrey H. Harwell and Dr. Santi Kulprathipanja, 48 pp. ISBN 974-03-1565-8
Keywords : Hydrogen Storage/Carbon Nanotubes/Activated Carbon

The storage of hydrogen in carbon nanotubes has attracted much research interest throughout the world since hydrogen is the cleanest renewable energy and the discovery of carbon nanotubes in the last decade. According to the Department of Energy in the USA, the target for on-board 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. High reported values of hydrogen sorption by many research groups have been controversial in terms of reliability due to the different treatments and sources of carbon nanotubes, the distinct measuring techniques and the lack of complete information on experimental methods used. To verify and study the potential of carbon nanotubes as a hydrogen adsorbent, this work studied the sorption of hydrogen on two types of carbon materials, i.e. 94% purity multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) and commercial activated carbon (AC), in a constant volumetric isothermal adsorption apparatus at pressures ranging from 140 psia to 1040 psia at a constant temperature of 298 K. The obtained results are varying from less than 0.1 to 2 wt% hydrogen depending on the different in amount of adsorbent, experimental method and calculated equilibrium time. All these effects plus background leak must be taken into account in the analysis of the reported results.

บทคัดย่อ

เปรื่อง มหาเสาวภาคย์กุล : การดูดซับไฮโดรเจนในคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ, ผศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์, ดร. สันติ กุลประทีปัญญา และ ศ. ดร. เจฟฟรี่ เอช ฮาเวลล์ (Prof. Jeffrey H. Harwell), 48 หน้า ISBN 974-03-1565-8

การดูดซับไฮโดรเจนบนคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดไม่มีมลพิษและการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวบ์ในทศวรรษที่ผ่านมา กรมการพลังงานประเทศสหรัฐอเมริกาได้กำหนดค่าความหนาแน่นของพลังงานไฮโดรเจนสำหรับรถยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยเซลล์เชื้อเพลิง ไว้ที่ 6.5 %นน.ไฮโดรเจน และ 62 กิโลกรัมไฮโดรเจน/ลูกบาศก์เมตร สำหรับการเดินทางในระยะ 500 กิโลเมตร ค่าการดูดซับไฮโดรเจนที่มีค่าสูงจากหลายกลุ่มวิจัยเป็นหัวข้อถกเถียงในด้านของความน่าเชื่อถือ เนื่องจากการใช้วิธีวัดที่แตกต่างกัน การใช้สารดูดซับที่ต่างกระบวนการผลิต และ กระบวนการในการวิจัย ทำให้ผลที่ได้มีค่าต่างกัน ไม่สามารถทำซ้ำหรือเปรียบเทียบกันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงศักยภาพและความเป็นไปได้ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในการเป็นวัสดุดูดซับไฮโดรเจน โดยศึกษาบนวัสดุประเภทคาร์บอน 2 ประเภท คือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นและถ่านกัมมันตร์ ด้วยเทคนิคการดูดซับที่อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ ที่ความดัน 140-1040 ปอนด์/ตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จากการศึกษาพบว่ามีค่าแปรปรวน ตั้งแต่ 0.1-2 %นน.ไฮโดรเจน ขึ้นอยู่กับปริมาณวัสดุดูดซับ ขั้นตอนการทำการทดลองที่ต่างกัน และ เวลาที่จุดสมดุลที่นำมาคำนวณ ตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการทดลองรวมถึงความเป็นไปได้ของการรั่วของไฮโดรเจนจากระบบ ต้องนำมาวิเคราะห์ร่วมกับผลทดลองที่ได้ ในการรายงานที่น่าเชื่อถือของแต่ละงานวิจัย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without one of the assistance of the following individuals.

First of all, I am deeply indebted to all of my advisors, Prof. Somchai Osuwan, Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Boonyarach Kitiyanan, Dr. Santi Kulprathipanja and Prof. Jeffrey H. Harwell, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout this thesis work. I also would like to thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Sirirat Jitkarnka for being on the thesis committee and priceless suggestions.

Special thanks to all professors who taught me and helped to establish the knowledge, to PPC faculty and staffs who contributed in various degrees to the success of this thesis work. To ABD Fund for financial support on this project and PPC for partial tuition fee throughout 2 years.

I also wish to express my special thanks to Mr. Chalerm Angkapip, Sahaviriya Steel PCL., for donation of steel sheet with its physical properties, to FEI Co., The Netherlands and to Mrs. Siriphen and Mrs. Chongchit from Scientific and Technology Research Equipment Center of Chulalongkorn University for beautiful TEM images, to Mr. Jumpot Wanichsampan from Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University for generously determining the density of steel sheet, to Dr. Jerry Newman and Amit Patel from University of Oklahoma for the useful guide to set-up the apparatus

Finally, I would like to thank PPC Ph.D. students, PPC Carbon Nanotubes Group, KMITNB friends and all of my PPC friends for their friendly help, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with them all without one them my studying life may be not colorful likes this. I am also extremely indebted to my family and relatives for their unconditional support, love, and understanding, without them I would be nothing and in the middle of nowhere.

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

CHAPTER PAGE

3.4 Calibration of Volume Spaces 18
3.5 Collection of Data with Adsorbent 21
3.6 Collection Data of Blank Test 24
3.7 Experimental-Related Conditions 24

IV **RESULTS AND DISCUSSIONS** 25
4.1 Carbon Nanotubes Characterization 25
4.1.1 Transmission Electron Microscopy 26
4.1.2 Raman Spectroscopy 28
4.1.3 BET Surface Area 29
4.1.4 X-Ray Diffraction 29
4.2 Calibration of Volume Spaces 30
4.3 Collecting of Adsorption Data 31
4.4.1 The Effect of Calculated Equilibrium Time 31
4.4.2 The Effect of Studying Method 32
4.4.3 The Effect of Amount of Adsorbent 33
4.4.4 The Effect of Background Leak 34
4.4.5 The Effect of Type of Adsorbent 36

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 37

REFERENCES 39

APPENDICES 41

CURRICULUM VITAE 48

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Five constants in the Beattie-Bridgeman Equation	21
A-1 Average pressure of raw data without adding known volume	41
A-2 Average pressure of raw data with adding known volume	41
A-3 Calculated volume of manifold of each run	42
A-4 Calculated volume of sample cylinder of each run	42
B-1 Average pressure of raw data of 2 g MWNT method 1	43
B-2 Average pressure of raw data of 2 g MWNT method 2	44
B-3 Average pressure of raw data of 7 g MWNT method 2	45
C-1 Average pressure of raw data of 22 g AC method 1	46
D-1 Average pressure of blank test method 1	47

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The five types of adsorption isotherms	4
2.2	Structure of Activated Carbon	6
2.3	(a) TEM image of multi-wall carbon nanotubes, (b) TEM image of single-wall carbon nanotubes	7
3.1	Display of OD 95 program	13
3.2	Schematic of the experimental apparatus	14
3.3	Experimental set-up	15
3.4	The constant volumetric isothermal adsorption apparatus	15
4.1	TEM image of as-received MWNTs showing the bundles of MWNTs	26
4.2	TEM image of as-received MWNTs showing clearly open-ended of MWNTs and their shells	27
4.3	Raman spectroscopy of multi-wall carbon nanotubes	28
4.4	Raman spectroscopy of activated carbon	28
4.5	XRD of multi-wall carbon nanotubes	29
4.6	wt% H_2 of 7 g MWNT, method 2 at varying calculated equilibrium time	31
4.7	wt% H_2 of 2 g MWNT at varying calculated equilibrium time and different method	32
4.8	wt% H_2 of MWNTs method 2 at varying calculated equilibrium time and amount of adsorbent	33
4.9	Amount of leaking hydrogen of blank of method 1 at varying calculated time	34
4.10	MWNT 2 g method 1compared between with/without leak test	34
4.11	Method 1- compared between MWNT 2 g and AC 22 g Without take effect of background leak into account	36