EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROGEN STORAGE IN CARBON NANOTUBES BY CONSTANT VOLUMETRIC TECHNIQUE

Mr. Kathavut Visedchaisri

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,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-17-2283-4

T2109994ç

Thesis Title:	Experimental Study of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes by Constant Volumetric Technique
By:	Kathavut Visedchaisri
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Prof. Somchai Osuwan
	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Dr. Boonyarach Kitiyanan
	Dr. Santi Kulprathipanja

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

K. Bunyakiat

..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

..... (Prof. Somchai Osuwan)

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

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

Pramoch R. ..... (Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABSTRACT

4471017063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Kathavut Visedchaisri: Experimental Study of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes by Constant Volumetric Technique
Thesis advisors: Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Boonyarach Kitayanan, and Dr. Santi Kulprathipanja, 43 pp., ISBN 974-17-2283-4
Keywords : Hydrogen Storage/Carbon Nanotubes/Activated Carbon

It has been reported that carbon nanotubes can store high amounts of hydrogen, however the results are still controversial for real scale applications. This is due to different approaches being used to measure the stored hydrogen. Most current experimental work is based on using minute amounts of carbon nanotubes. In this work, relatively large sizes of materials were tested for hydrogen storage in a constant volumetric isothermal apparatus at 25°C. Single-wall, multi-wall carbon nanotubes and activated carbon were tested for hydrogen storage. Sample weights were varied between 1 g and 4 g in the hydrogen adsorption study. These carbon materials were further characterized by cryogenic nitrogen adsorption and Raman spectroscopy. In order to verify the adsorption capacity of the nanotubes, a blank experiment was initially run. It was found that the hydrogen leakage from the system was very small (34 psia at an initial hydrogen pressure of 626 psia over a period of 24 hours). After taking the effect of leakage into account, the hydrogen storage of the carbon nanotubes was less than one percent. This work experimentally confirms that the as-received carbon nanotubes were not suitable for hydrogen storage applications.

บทคัดย่อ

คฑาวุฒิ วิเศษไชยศรี : การศึกษาปริมาณการดูดซับของก๊าซไฮโดรเจนโดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยเทคนิคการดูดซับที่อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ (Experimental Study of Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes by Constant Volumetric Technique) อ.ที่ปรึกษา: ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา, 43 หน้า ISBN 974-17-2283-4

การศึกษาคุณสมบัติในการเก็บก๊าซไฮโดรเจนของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ที่ผ่านมาได้บ่งชี้ถึง ความสามารถในการเก็บก๊าซไฮโดรเจนเป็นปริมาณที่สูงต่อหน่วยน้ำหนัก แต่ทว่าผลการทดลองยังไม่สามารถทำซ้ำได้ในห้องปฏิบัติการจากที่ต่างกัน เนื่องจากวิธีการใช้วัดการเก็บก๊าซไฮโดรเจนและแหล่งที่มาของวัสดุที่แตกต่างกันนี้ ทำให้ผลการทดสอบที่ได้มีค่าแตกต่างกันและยากต่อการทำซ้ำ และเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีราคาที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นการทดลองที่ผ่านมาจึงใช้ปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่น้อย ในงานวิจัยนี้ได้เพิ่มปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ในการศึกษามากขึ้น และใช้เทคนิคการดูดซับที่อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ ซึ่งเป็นเทคนิคที่คล้ายคลึงกับสถานการณ์จริงในการเก็บก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใช้เริ่มตั้งแต่ 1 กรัมถึง 4 กรัม ของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว คาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นและถ่านกัมมันต์ จากการศึกษาพบว่า คาร์บอนทั้งสามชนิดสามารถเก็บก๊าซไฮโดรเจนได้ตั้งแต่ประมาณร้อยละ 0.1-1 โดยน้ำหนัก ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของคาร์บอนที่ใช้ โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียว สามารถเก็บก๊าซไฮโดรเจนได้มีประสิทธิภาพมากที่สุดในคาร์บอนทั้งสามชนิดนี้ แต่ทว่าค่าที่ได้นี้มีค่าต่ำกว่าที่ได้รายงานไว้ในจากกลุ่มวิจัยอื่น และค่าการเก็บก๊าซไฮโดรเจนที่ต่ำนี้ บ่งชี้ได้ถึงว่ายังไม่ควรนำคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังชั้นเดียวไปใช้ในการเก็บก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลเชื้อเพลิงในรถยนต์

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my sincere gratitude to all of my advisors, Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Boonyarach Kitiyanan, for their guidance, invaluable advice, supervision and encouragement throughout this thesis work. I am equally grateful to Dr. Santi Kulprathipanja, my advisor from UOP, LLC for his creative comments, useful recommendations and encouragement. I also would like to thank Dr. Pramoch Rangsunvigit for being on the thesis committee.

Special thanks are forwarded to all professors who taught me and helped to establish the knowledge, to PPC faculty and staff who contributed to various helpful works to make the success of my thesis.

I would like to thank Mr. Prueng Mahasaowapakkul who gives me useful information, helpful explanation and practical techniques throughout of my work.

This work is partially funded by Postgraduate Education and Research program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to thank my entire PPC friends for their friendly help and encouragement. I am also very greatly indebted to my family for their love, endless encouragement and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	2
	2.1 Hydrogen Energy	2
	2.2 Hydrogen Storage	2
	2.2.1 Compressed Hydrogen	3
	2.2.2 Liquid Hydrogen	3
	2.2.3 Glass Microspheres	3
	2.2.4 Liquid Carrier	4
	2.2.5 Bonded Hydrogen	4
	2.2.6 Carbon Nanotubes	5
	2.3 Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes and Related Materials	5
III	**EXPERIMENTAL**	8
	3.1 Materials	8
	3.2 Experimental Apparatus	14

CHAPTER **PAGE**

3.3 Adsorbent Characterization 12

3.4 Calibration of Manifold and Sample Cylinder Volume 13

3.5 Correction of Data with Adsorbents 16

3.6 Correction Data with Blank Test 19

3.7 Experimental Conditions 19

3.8 Data Analysis 20

IV RESULTS AND DISCUSSION 21

4.1 Characterization of Carbon Nanotubes 21

4.2 Volume of Manifold and Sample Cylinder 23

4.3 Blank Test 23

4.4 Approaches for Data Correction for Hydrogen Adsorption 25

4.5 Stepwise and Continuous Adsorption 26

4.6 Hydrogen Adsorption 28

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 33

5.1 Conclusions 33

5.2 Recommendations 33

REFERENCES 35

APPENDICES 37

Appendix A Finding the volume of manifold and cylinder 37

Appendix B Calculation for the adsorbed hydrogen 39

Appendix C Metal content in the carbon nanotubes samples 42

CURRICULUM VITAE 43

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Five constants in the Beattie-Bridgeman Equation	16
4.1	Some physical properties of studied carbon materials	22
4.2	Adsorption capacity of carbon materials at 10 MPa	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Display of OD 95 program.	9
3.2	Schematic of the adsorption apparatus.	10
3.3	Experimental set-up.	11
3.4	The constant volumetric isothermal apparatus.	11
4.1	Raman spectrum of multi-wall carbon nanotubes.	21
4.2	Raman spectrum of single-wall carbon nanotubes.	22
4.3	Pressure drop as a function of time in the helium blank test.	24
4.4	Pressure drop as a function of time in hydrogen blank test	24
4.5	Comparison of hydrogen adsorption by 4g activated carbon at 926 psia initial pressure a) without blank test correction b) with blank test correction by subtraction method. subtraction method at 940 psig as a function of time.	25
4.6	Comparison of hydrogen adsorption by 4g activated carbon at 926 psia initial pressure a) without blank test correction b) with blank test correction by the pressure correction factor.	26
4.7	Adsorption isotherms of hydrogen at 298 K in MWNT As compared between stepwise adsorption and continuous adsorption.	27
4.8	Adsorption isotherms of hydrogen on 1g SWNT obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption.	28
4.9	Adsorption isotherms of hydrogen on 2g SWNT obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption.	29
4.10	Adsorption isotherms of hydrogen on 4g SWNT obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption.	29
4.11	Adsorption isotherms of hydrogen on 2g MWNT obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption.	30
4.12	Adsorption isotherms of hydrogen on 4g MWNT obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption.	31

FIGURE **PAGE**

4.13 Adsorption isotherms of hydrogen on 4g AC
obtained by Constant Volumetric Technique Adsorption. 32