EFFECT OF METAL LOADINGS ON $NaAlH_4$ FOR HYDROGEN STORAGE APPLICATION

Ms. Mutsee Termtanun

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-29-4

T 21616267

Thesis Title:	Effect of Metal Loadings on $NaAlH_4$ for Hydrogen Storage Application
By:	Ms. Mutsee Termtanun
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit
	Asst. Prof. 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:

Pramoch R.

.....

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Santi Kulprathipanja

.....

(Dr. Santi Kulprathipanja)

B. Kitiyanan

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Prof. Somchai Osuwan)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

4571008063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Mutsee Termtanun: Effect of Metal Loadings on $NaAlH_4$ for Hydrogen Storage Application.
Thesis Advisors: Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Santi Kulprathipanja, 52 pp. ISBN 974-9651-29-4

Keywords: Hydrogen storage/ Kinetics/ $NaAlH_4$/ $TiCl_3$/ $ZrCl_4$/ $HfCl_4$

$NaAlH_4$ has been considered as a viable candidate for practical onboard hydrogen storage material because of its high hydrogen content (5.6 wt%). However, the rather slow absorption/desorption (A/D) kinetics is still a significant drawback for the hydrogen storage application. Effects of precious metals, $TiCl_3$, $ZrCl_4$, and $HfCl_4$, were studied in this work as a means to alleviate such the difficulty. By using 0.2-0.5 g of them per 1 g $NaAlH_4$, hydrogen desorption was carried out through the TPD-like operation (25-250°C) in a constant volumetric apparatus while the hydrogen absorption was accomplished at 125°C. Like other catalyzed materials, the $ZrCl_4$-added $NaAlH_4$ shows the increase in the desorption rate and the decrease in the hydrogen desorption temperature. Despite the fact that the kinetics enhancement directly involves with the $ZrCl_4$ amount, there is a limit to which the amount of $ZrCl_4$ affects. A trade-off between the kinetic improvement and reversible capacity of the $ZrCl_4$-added $NaAlH_4$ as the hydrogen storage material has been confirmed in the range of 6-9 mol% $ZrCl_4$. $TiCl_3$, facilitating on the first decomposition step, is the most active species due to its superior capability to render hydrogen absorption. In addition, $HfCl_4$ seems to have the least effect on the hydrogen A/D kinetic improvement.

บทคัดย่อ

มัทรี เติมตะนันทน์: การศึกษาผลกระทบของโลหะต่อคุณสมบัติของโซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ เพื่อใช้เก็บก๊าซไฮโดรเจน (Effect of Metal Loadings on $NaAlH_4$ for Hydrogen Storage Application) อ. ที่ปรึกษา ผศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 52 หน้า ISBN 974-9651-29-4

โซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ สามารถปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่สูงต่อหน่วยน้ำหนัก ทำให้โลหะไฮไดรด์ชนิดนี้ได้รับความสนใจ และได้รับการพัฒนาประสิทธิภาพอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านการเป็นแหล่งเก็บก๊าซไฮโดรเจน สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงในรถยนต์ในอนาคต แต่เนื่องจากโลหะไฮไดรด์ชนิดนี้ต้องใช้เวลานานในการดูดซับ และปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน แต่ละครั้ง เพื่อขจัดปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยนี้ได้นำสารประกอบแฮไลท์ของโลหะหลายชนิด เช่น ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม และฮอร์ฟเนียม มาผสมเข้ากับโซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ในสภาวะที่เป็นของแข็ง ปริมาณ 0.2 ถึง 0.5 กรัม ต่อ โซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ ปริมาณ 1 กรัม มาบรรจุลงในภาชนะที่มีปริมาตรคงที่ ทำการสังเกตการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจน ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ตั้งแต่ 25 ถึง 250 องศาเซลเซียส หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงมาที่ 125 องศาเซลเซียส เพื่อเก็บข้อมูลการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน จากการศึกษา พบว่าการเติมเซอร์โคเนียมคลอไรด์ลงไป ทำให้โซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์สามารถปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนได้เร็วขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมโลหะเข้าไปในปริมาณที่สูงขึ้น ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการเก็บไฮโดรเจนของโซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ลดลง เมื่อเติมเซอร์โคเนียมลงไปเกิน 6 โมลเปอร์เซนต์ ไทเทเนียมคลอไรด์มีส่วนร่วมในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของโซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ในขั้นแรก และมีประสิทธิภาพสูงสุดในบรรดาโลหะทั้ง 3 ชนิดในการช่วยการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบว่าฮอร์ฟเนียมคลอไรด์ช่วยเร่งการปลดปล่อย และดูดซับก๊าซไฮโดรเจนของโซเดียมอลูมินัมไฮไดรด์ เช่นเดียวกับสารประกอบโลหะอื่นๆ ซึ่งอยู่ในหมู่ธาตุเดียวกัน ถึงแม้ว่าจะมีประสิทธิภาพด้อยกว่าก็ตาม

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, I would like to express my deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor, for his helpful suggestions, creative discussions, patience and encouragement throughout my graduate work. I would also like to thank his wife, Ms. Apinya Kulprathipanja for her kindness.

Profound appreciations are granted to Thai advisors, Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan for their encouragements, intensive suggestions, useful comments, and patience in proof reading my thesis.

I would like to thank Prof. Somchai Osuwan and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon for being my thesis committee.

A special thank is forwarded to the UOP LLC for the financial support while I worked there. Additionally, I would like to take this chance to thank David Mackowiak, Francisco Zamora, Christine Rayner, and Laszlo Nemeth for their great help and friendliness. I am equally grateful to PPC faculty and staff who contributed on making this thesis succeed.

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

Finally, I would like to extend my whole-hearted gratitude to my family and my PPC friends for their love, cheerfulness, 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	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Hydrogen Storage	3
	2.1.1 Physical Storage System	3
	2.1.1.1 Compressed Hydrogen Gas	3
	2.1.1.2 Cryogenic Liquid	3
	2.1.2 Solid-state Storage System	4
	2.1.2.1 Gas- on- solid Technology	4
	2.1.2.2 Metal Hydrides Technology	4
	2.2 Metal Hydrides	4
	2.2.1 Intermetallic Compounds	10
	2.2.2 Solid Solution Alloys	12
	2.2.3 Complex Hydrides	12
	2.3 Metal Hydride Developments	13
	2.4 $NaAlH_4$	13
III	**EXPERIMENTAL**	18
	3.1 Sample Preparation	18

CHAPTER **PAGE**

3.2 Experimental Set-up 18
3.3 Experimental Set-up Calibration 22
3.3.1 Blank Test 22
3.3.2 Calibration of Volume Space 23
3.3.2.1 Volume of Manifold (V_1) 23
3.3.2.2 Volume of Sample Holder (V_2) 23
3.4 Hydrogen Sorption Data Collection 24
3.4.1 Desorption 24
3.4.2 Absorption 26

IV RESULTS AND DISCUSSION 27
4.1 Preliminary Result 27
4.1.1 Blank Test 27
4.1.2 Volume Calibration of the Manifold and Sample Holder 28
4.2 Hydrogen Desorption 30
4.2.1 Pressure Correction 30
4.2.2 Effect of Purification 30
4.2.3 Effect of Metal Loading Types 33
4.2.4 Effect of Metal Loading Amount 33
4.3 Hydrogen Absorption 35
4.3.1 Effect of Metal Loading Amount 35
4.3.2 Effect of Metal Loading Types 38

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 40
5.1 Conclusions 40
5.2 Recommendations 40

REFERENCES 42

CHAPTER **PAGE**

APPENDICES 45

Appendix A Estimating volume of sample holder 45

Appendix B Desorbed and absorbed hydrogen calculation 47

Appendix C Amount of doped metal (per1 g of $NaAlH_4$) 51

CURRICULUM VITAE 52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Assorted conformations of intermetallic compounds	11
2.2	Hydrogen storage capacities of complex hydrides	12
3.1	Compressibility factor at different temperature ranges	26
4.1	Manifold volume estimated by water displacement	28
4.2	Dead volume of the sample holder	29
4.3	Total hydrogen capacity measured by absorption and desorption procedure, including the estimated degree of rehydrogenation at different types of doped metals	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic of hydrogen chemisorption on metal	5
2.2	Hydrogen absorption and desorption	6
2.3	Theoretical PCT diagram of a metal hydride	6
2.4	Relationship between PCT diagram and Van't Hoff plot	8
2.5	Schematic drawing of real PCT diagram	9
2.6	Van't Hoff plots for some natural elements	10
3.1	Schematic diagram of the experimental set-up	20
3.2	Experimental set-up	21
3.3	Data acquisition program	21
3.4	Display of hydrogen absorption program (Labview 7)	22
4.1	Comparison of the pressure drop during 12 hours between helium and hydrogen at 2000 psig initial pressure	27
4.2	Continuous pressurization used for the estimation of the dead volume of the sample holder	29
4.3	Comparison of hydrogen desorption by the purified $NaAlH_4$ before correction and after correction	30
4.4	Characteristics of as-received $NaAlH_4$ and purified $NaAlH_4$	31
4.5	Hydrogen desorption temperature of purified and as-received $NaAlH_4$	32
4.6	Hydrogen capacity of the purified $NaAlH_4$ as a function of temperature from this research compared with that from Jensen *et al.* (1999)	32
4.7	Hydrogen desorption at different temperatures of $NaAlH_4$ doped with $TiCl_3$, $ZrCl_4$, and $HfCl_4$	33
4.8	Hydrogen desorption as a function of temperature with purified and $ZrCl_4$-doped $NaAlH_4$	34
4.9	Hydrogen desorption rate as a function of doped $ZrCl_4$	35

FIGURE **PAGE**

4.10 Progression of hydrogen absorptions for 6 mol% and 9 mol% $ZrCl_4$ 36

4.11 Hydrogen absorption kinetics as function of time of $NaAlH_4$ doped with 2, 4, 6, and 9 mol% $ZrCl_4$ 37

4.12 Absorption kinetics of hydrogen on $NaAlH_4$ doped with 6 mol% and 9 mol% of $ZrCl_4$ 37

4.13 Absorption kinetics of hydrogen on $NaAlH_4$ doped with 6 mol% and 9 mol% of $ZrCl_4$ 38