

**DEVELOPMENT OF NaAlH₄ AND CARBON-BASED MATERIALS FOR
HYDROGEN STORAGE**



Ms. Yindee Suttisawat

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2008

511981

Thesis Title: Development of NaAlH_4 and carbon-based materials for hydrogen storage
By: Ms. Yindee Suttisawat
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. 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 Doctor of Philosophy.

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

Thesis Committee:

..... *A. Osuwan*
(Prof. Somchai Osuwan)

..... *Pramoch Rangsunvigit*
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

..... *B. Kitiyanan*
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

..... *S. Kulprathipanja*
(Dr. Santi Kulprathipanja)

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

..... *Vissanu Meeyoo*
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

4681002063: Petrochemical Technology Program

Yindee Suttisawat: Development of NaAlH₄ and carbon-based materials for hydrogen storage

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Asst. Prof.

Boonyarach Kitiyanan, and Dr. Santi Kulprathipanja, 114 pp.

Keywords: NaAlH₄/Hydrogen storage/Graphite/Carbon nanotubes

Hydrogen storage in a solid state material has been considered as a more suitable way for a fuel cell driven car as compared with compressed hydrogen and liquid hydrogen storage. Metal hydrides seem to be the promising materials to store hydrogen. However, their properties, such as the reversible hydrogen capacity, need to be developed to reach the hydrogen storage target. In this work, sodium aluminum hydride (NaAlH₄, 5.6 wt% H₂) was selected as a medium for hydrogen storage. The main purpose of this thesis was to develop the reversible hydrogen capacity of NaAlH₄. Firstly, transition metals (TiCl₃, ZrCl₄, HfCl₄, and VCl₃) were used as a dopant to improve the hydrogen desorption/absorption in NaAlH₄. Ball milling was used as a means to mix NaAlH₄ with the dopant. It was found that doping metal decreases the desorption temperature of NaAlH₄ and the reversible hydrogen capacity of doped NaAlH₄ is about 30-75% of their original hydrogen capacity. TiCl₃ exhibits the best effective dopant among the tested transition metals with the reversible hydrogen capacity of 3.85 wt%. The role of transition metals on the hydrogen absorption involves catalyzing the hydrogen dissociation in the desorbed hydride. Moreover, the formation of a by-product, NaCl, from TiCl₃ lowers the reversible hydrogen capacity of NaAlH₄. Therefore, other forms of the metal, Ti and TiO₂, were used as an additive. The result reveals that TiO₂ doped NaAlH₄ has the reversible hydrogen capacity as same as the one doped with TiCl₃ while the rate of hydrogen absorption of TiO₂ doped NaAlH₄ is higher than that of TiCl₃ doped NaAlH₄. This is due to the porosity of TiO₂ that facilitates the hydrogen diffusion in the desorbed sample. This result also indicates the segregation of the desorbed

hydride after the hydrogen desorption. Consequently, carbon materials (graphite, activated carbon, and carbon nanotubes) were co-doped in metal doped NaAlH_4 to prevent the segregation and to increase the hydrogen diffusion in the desorbed hydride. The hydrogen capacity of metal doped NaAlH_4 can be increased by co-doping with carbon materials. Graphite is the best co-dopant for TiCl_3 doped NaAlH_4 with hydrogen re-absorption capacity up to 4 wt%. Moreover, hydrogen storage capacity of carbon nanotubes deposited by Pd or V was measured to study their possibility in using as a medium for hydrogen storage.

บทคัดย่อ

ยินดี สุทธิสวาท : การพัฒนาการคาย และการดูดซับไฮโดรเจนในโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์และวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Development of NaAlH_4 and carbon-based materials for hydrogen storage) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรควิจิตร ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 114 หน้า

การกักเก็บไฮโดรเจนในของแข็งได้รับการจัดว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมในการใช้กักเก็บไฮโดรเจนสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับยานยนต์ที่ขับเคลื่อนโดยเครื่องยนต์เซลล์เชื้อเพลิง โซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์เป็นสารที่มีคุณสมบัติโดดเด่นเหมาะที่จะนำไปพัฒนาใช้เป็นวัสดุในการกักเก็บไฮโดรเจนเนื่องจากมีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนได้สูง แต่วัสดุชนิดนี้ยังมีข้อด้อย อาทิเช่น ความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ต่ำ อัตราการคายไฮโดรเจนช้า งานวิจัยนี้มุ่งศึกษา และพัฒนาความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ โดยใน ส่วนแรกศึกษาผลการใช้สารประกอบโลหะหนัก (ไทเทเนียมไตรคลอไรด์ เซอร์โคเรเนียมคลอไรด์ ฮาเมเนียมเตตระคลอไรด์ วานาเดียมไตรคลอไรด์) เพื่อกระตุ้นความสามารถในการคาย และดูดซับไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ ในการศึกษา สารประกอบโลหะหนักบดผสมกับโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์โดยเครื่องบดแบบแรงเหวี่ยงจากผลการทดลองพบว่าการเติมสารประกอบโลหะหนักช่วยลดอุณหภูมิในการคายไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ โดยอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการคายไฮโดรเจนอยู่ที่ประมาณ 80-150 องศาเซลเซียส และความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ที่ผสมกับสารประกอบโลหะอยู่ที่ประมาณ 30-75 เปอร์เซ็นต์ของความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนเริ่มต้น โดยสารประกอบโลหะหนักที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดคือ ไทเทเนียมไตรคลอไรด์ โดยพบว่าโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ที่ผสมกับไทเทเนียมไตรคลอไรด์สามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้มากถึง 3.85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไฮโดรเจนต่อน้ำหนักไฮไดรไรด์ จากการทดลองสรุปได้ว่า บทบาทของสารประกอบโลหะหนักที่มีต่อการดูดซับไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ได้แก่ การเข้าไปเร่งการแตกตัวของก๊าซไฮโดรเจน ก่อนที่จะแพร่ผ่านเข้าไปในชั้นของสารประกอบไฮไดรไรด์ อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบจากการเติมสารประกอบโลหะหนักคลอไรด์คือการเกิดเกลือโซเดียมคลอไรด์ ทำให้ความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮไดรไรด์ลดลง ดังนั้นจึงได้เลือกใช้โลหะไทเทเนียม และไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกระตุ้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณการกักเก็บไฮโดรเจนของโซเดียม

อะลูมิเนียมไฮดรายที่ผสมด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เท่ากับของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายที่ผสมด้วยไทเทเนียมไตรคลอไรด์ แต่สิ่งที่น่าสนใจคือพบว่าอัตราการดูดซึมไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายที่ผสมด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลจากโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความพรุนผสมอยู่ในชั้นของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายทำให้การแพร่ผ่านของไฮโดรเจนเข้าสู่ชั้นของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายได้ง่าย และสะดวกขึ้น ผลการทดลองนี้ยังบ่งบอกถึงการหลอมแล้วเกาะรวมตัวกันของสารประกอบไฮดรายหลังจากการคายไฮโดรเจน ซึ่งเป็นอีกหนึ่งสาเหตุที่ทำให้อัตราการดูดซึมไฮโดรเจนช้า และปริมาณการกักเก็บไฮโดรเจนลดลง เพื่อแก้ปัญหการรวมตัวจึงได้ผสมสารประกอบไฮดรายที่มีสารประกอบโลหะหนักกับวัสดุคาร์บอน (กราไฟต์ ถ่านกัมมันต์ ท่อนาโนคาร์บอน) ควบคู่กัน จากผลการทดลองพบว่า วัสดุคาร์บอนสามารถเพิ่มทั้งปริมาณการเก็บไฮโดรเจน และอัตราการดูดซึมไฮโดรเจนของโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายที่ผสมด้วยสารประกอบโลหะ โดยพบว่ากราไฟต์เป็นตัวเดิมควบคู่ที่ดีที่สุด และโซเดียมอะลูมิเนียมไฮดรายที่เติมด้วยไทเทเนียมไตรคลอไรด์ควบคู่กับกราไฟต์มีความสามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้ถึง 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไฮโดรเจนต่อน้ำหนักไฮดรายนอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษาความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนของท่อคาร์บอนที่มีโลหะพลาติเนียม หรือ โลหะวานาเดียมอยู่บนพื้นผิว เพื่อที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัสดุชนิดนี้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge the organization and the generous and assistance of the following individuals in completing this research project:

First of all, I would like to gratefully acknowledge the scholarship and financial support to my Ph.D. program from the Reverse Brain Drain project (RBD) and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials. The support has unlighted my life with many fruitful experiences more than just the degree.

I would like to thank to the person who offered me the best opportunity ever, Dr. Santi Kulprathipanja. He brought my vision to be global, and taught me not only the way to do research but also the way to live. I also wish to forward my thanks to his wife, Ms. Apinya Kulprathipanja, who has always been a good supporter and encourages me when I was in Cape Town.

Special gratitude is expressed to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan who are the kind supervisors, providing me lots of opportunities to think and do work, and always suggesting me with their valuable advises. I especially extend my appreciation to Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Visanu Meeyoo for their kindness being as a chair committee.

I also would like to thank Prof. Vladimir Linkov who gave me a chance to do a research at SAIMC, University of Western Cape, SA. In addition, I would like to special thank Dr. Patrick, Dr. Michael, Dr. Alex, Dr. Jishan, Dr. Ray, Mr. Andrian and all staff who always helped and suggested me when I was working there, Mr. Guntars who was a kind housemate always taking care me like I were his daughter, Ms. Barbara who facilitated any official processes for my working there. And I would to express my thanks to all my SA friends who were kind to me and assisted my laboratory work. Special thanks are exhibited to all of my teachers for all knowledge and useful skills they have established to me, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the great opportunity to continue my Ph.D., and also my PPC friends. Finally, I would like to express my deep grateful to my family for their supports, take care, love and understandings.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xii
List of Figures	xiii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	3
2.1 Hydrogen storage and its target	3
2.1.1 Compressed hydrogen gas	4
2.1.2 Liquid hydrogen storage (LH ₂)	4
2.1.3 Solid stage hydrogen storage	4
2.1.3.1 Nanostructured materials	4
2.1.3.2 Metal hydrides	5
2.2 Metal hydrides	5
2.2.1 Transition metal hydrides	5
2.2.2 Light weight metal hydrides	7
2.3 Sodium aluminum hydride or sodium alanate (NaAlH ₄)	8
2.4 Carbon nanotubes and their hydrogen storage capacity	13
III EXPERIMENTAL	16
3.1 Hydrogen desorption/absorption in NaAlH ₄	16
3.1.1 Materials	16

CHAPTER	PAGE
3.1.2 Sample preparation	16
3.1.3 Experimental set up	17
3.1.4 Hydrogen desorption/absorption	17
3.1.5 X-ray diffraction	20
3.2 Synthesis of Pd or V deposited MWNTs and their hydrogen storage capacity	20
3.2.1 Materials	20
3.2.2 CNT synthesis and treatment	21
3.2.3 Metal deposition on CNTs	21
3.2.4 Hydrogen storage experiment	21
3.2.5 Sample characterization	22
IV EFFECT OF Ti, Zr, Hf AND V ON HYDROGEN DESORPTION/DESORPTION OF NaAlH₄	24
4.1 Abstract	24
4.2 Introduction	24
4.3 Experimental	26
4.3.1 Materials	26
4.3.2 Hydrogen desorption/absorption	26
4.4 Results and Discussion	27
4.4.1 Hydrogen desorption/absorption on doped NaAlH ₄	27
4.4.2 X-ray diffraction	28
4.5 Conclusions	32
4.6 Acknowledgements	32
4.7 References	32
V EFFECT OF TITANIUM PRECURSOR ON DEHYDRIDING/HYDRIDING OF SODIUM ALANATE	48
5.1 Abstract	48

CHAPTER	PAGE
5.2 Introduction	48
5.3 Experimental	49
5.3.1 Materials	49
5.3.2 Hydrogen desorption/absorption	50
5.4 Results and Discussion	51
5.4.1 Hydrogen desorption/absorption on doped NaAlH ₄	51
5.4.2 X-ray diffraction of doped NaAlH ₄	52
5.4.3 Arrhenius analysis of TCl ₃ -NaAlH ₄	53
5.5 Conclusions	54
5.6 Acknowledgements	55
5.7 References	55
VI EFFECT OF CO-DOPANTS ON HYDROGEN DESORPTION/ABSORPTION OF METAL DOPED NaAlH₄	68
6.1 Abstract	68
6.2 Introduction	68
6.3 Experimental	69
6.3.1 Materials	69
6.3.2 Hydrogen desorption/absorption	70
6.4 Results and Discussion	71
6.5 Conclusions	74
6.6 Acknowledgements	75
6.7 References	75
VII SYNTHESIS OF Pd OR V DEPOSITED MWNTS AND THEIR HYDROGEN STORAGE CAPACITY	88
7.1 Abstract	88
7.2 Introduction	88

CHAPTER	PAGE
7.3 Experimental	90
7.3.1 CNT synthesis and treatment	90
7.3.2 Metal deposition on CNTs	90
7.3.3 Hydrogen storage capacity	91
7.4 Results and Discussion	92
7.5 Conclusions	95
7.6 Acknowledgements	95
7.8 References	96
VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	105
8.1 Conclusions	105
8.2 Recommendations	107
REFERENCES	108
CURRICULUM VITAE	113

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	U.S. DOE hydrogen storage system targets (Satyapal <i>et al.</i> , 2007)	3
2.2	Examples of intermetallic compound and their properties (Sandrock and Thomas, 2001)	6
2.3	Hydrolysis reaction of light weight metal hydrides (Schüth <i>et al.</i> , 2004)	8
2.4	Examples of intermetallic compound and their properties (Sandrock and Thomas, 2001)	8
CHAPTER III		
3.1	Compressibility factor at different temperature ranges (Perry <i>et al.</i> , 1995)	20
CHAPTER V		
5.1	Experimentally derived parameter for the Arrhenius equation, rate = $k \exp(-E_a/RT)$	67
CHAPTER VII		
7.1	Specific surface area and hydrogen adsorption capacity of treated CNTs and deposited CNTs	104

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1 Schematic model of metal structure with hydrogen atom in the interstices between the metal atoms and hydrogen molecules at the surface (www.bnl.gov/est/erd/hydrogenStorage)	7
2.2 Experimental data for hydrogen storage capacity in carbon nanotubes versus publication year for different methods, pressure and temperature regimes (Hirscher <i>et al.</i> , 2003)	14
CHAPTER III	
3.1 Sample preparation of each experimental part: a) effect of different transition metals, b) effect of different Ti-precursors, and c) effect of carbon materials on the hydrogen desorption/absorption in NaAlH ₄	18
3.2 Schematic diagram of the experimental set-up for hydrogen desorption/absorption of NaAlH ₄ systems	19
3.2 Schematic diagram of the experimental set-up for hydrogen desorption/adsorption of MWNTs systems	23
CHAPTER IV	
4.1 Schematic diagram of experimental set-up	34
4.2 Correlation between temperature and hydrogen capacity, during the 1 st hydrogen desorption on NaAlH ₄ : a) undoped NaAlH ₄ b) 4%ZrCl ₄ - NaAlH ₄ c) VCl ₃ -NaAlH ₄ , d) 4%TiCl ₃ -NaAlH ₄ , and e) 4%HfCl ₄ -NaAlH ₄	35

FIGURE	PAGE
4.3 Correlation between temperature and hydrogen released during the 1 st hydrogen desorption on NaAlH ₄ doped 4 mol% VCl ₃ by a) stainless steel ball milling, and b) agate ball milling for 20 min	36
4.4 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption on NaAlH ₄ doped with 4 mol% TiCl ₃ : a) first desorption and b) subsequent desorptions	37
4.5 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption on NaAlH ₄ doped with 4 mol% ZrCl ₄ : a) first desorption and b) subsequent desorptions	38
4.6 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption on NaAlH ₄ doped with 4 mol% HfCl ₄ : a) first desorption and b) subsequent desorptions	39
4.7 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption on NaAlH ₄ doped with 4 mol% VCl ₃ : a) first desorption and b) subsequent desorptions	40
4.8 The hydrogen re-absorption rate in the 3 rd cycle of a) 4%TiCl ₃ -NaAlH ₄ , b) 4%ZrCl ₄ -NaAlH ₄ , c) 4%HfCl ₄ -NaAlH ₄ , and d) VCl ₃ -NaAlH ₄	41
4.9 XRD patterns of milled NaAlH ₄ by: a) agate ball milling and b) stainless steel ball milling	42
4.10 XRD patterns of a) fresh NaAlH ₄ after milling, b) desorbed NaAlH ₄ at 220°C, and c) desorbed NaAlH ₄ at 280°C	43
4.11 XRD patterns of a) undoped NaAlH ₄ , b) TiCl ₃ -NaAlH ₄ , c) ZrCl ₄ -NaAlH ₄ , d) HfCl ₄ -NaAlH ₄ , and e) VCl ₃ -NaAlH ₄ after milling process	44
4.12 XRD patterns of a) TiCl ₃ -NaAlH ₄ , b) ZrCl ₄ -NaAlH ₄ , c) HfCl ₄ -NaAlH ₄ , and d) VCl ₃ -NaAlH ₄ after hydrogen desorption	45
4.13 XRD patterns of a) TiCl ₃ -NaAlH ₄ , b) ZrCl ₄ -NaAlH ₄ , c) HfCl ₄ -NaAlH ₄ , and d) VCl ₃ -NaAlH ₄ after hydrogen	

FIGURE	PAGE
re-absorption	46
4.14 XRD patterns of a) desorbed 10% HfCl_4 - NaAlH_4 and b) the precipitate from THF solution	47

CHAPTER V

5.1 Correlation between temperature and hydrogen capacity, during the 1 st hydrogen desorption on: a) TiO_2 - NaAlH_4 b) TiCl_3 - NaAlH_4 , and c) Ti - NaAlH_4	57
5.2 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption from NaAlH_4 doped with 4 mol% TiO_2 a) 1 st desorption and b) subsequent desorptions	58
5.3 Correlation between temperature and hydrogen released during hydrogen desorption from NaAlH_4 doped with 4 mol% metallic Ti a) 1 st desorption and b) subsequent desorptions	59
5.4 Comparison of the hydrogen desorption in the 7 th desorption of a) TiO_2 - NaAlH_4 b) TiCl_3 - NaAlH_4 , and c) Ti - NaAlH_4	60
5.5 Hydrogen re-absorption rate of a) TiO_2 - NaAlH_4 , b) TiCl_3 - NaAlH_4 , and c) Ti - NaAlH_4	61
5.6 XRD patterns of 4 mol% TiO_2 - NaAlH_4 : a) after milling, b) after the hydrogen desorption, and after hydrogen re-absorption	62
5.7 ESR patterns of a) as-received TiO_2 and b) TiO_2 - NaAlH_4 after milling	63
5.8 XRD patterns of 4 mol% Ti - NaAlH_4 : a) after milling, b) after the hydrogen desorption, and after hydrogen re-absorption	64
5.9 The isothermal hydrogen desorption of TiCl_3 - NaAlH_4 in the 1 st step decomposition at a) 80°C, b) 90°C, c) 105°C, d) 115°C, and e) 135°C	65
5.10 The isothermal hydrogen desorption of TiCl_3 - NaAlH_4 in the 2 nd step decomposition at a) 180°C, b) 190°C, c) 200°C,	

FIGURE	PAGE
and d) 210°C	66
5.11 Arrhenius plot for NaAlH ₄ and Na ₃ AlH ₆ decomposition for NaAlH ₄ [7] and 4 mol% TiCl ₃ doped NaAlH ₄	67

CHAPTER VI

6.1 Correlation between temperature and hydrogen released during the 1 st hydrogen desorption of doped NaAlH ₄ : a) 4 mol% HfCl ₄ , b) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% graphite, c) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% activated carbon, and d) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% CNTs	78
6.2 The hydrogen re-absorption rate in the 3 rd cycle of doped NaAlH ₄ : a) 4 mol% HfCl ₄ , b) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% CNTs, c) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% activated carbon, and d) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% graphite	79
6.3 Correlation between temperature and hydrogen released compared between the 1 st desorption and the subsequent desorptions of doped NaAlH ₄ : a) 4 mol% HfCl ₄ , b) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% graphite, c) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% activated carbon, and d) 4 mol% HfCl ₄ + 10 wt% CNTs	80
6.4 XRD patterns of a) HfCl ₄ -NaAlH ₄ , b) HfCl ₄ + G-NaAlH ₄ , c) HfCl ₄ + AC-NaAlH ₄ , and d) HfCl ₄ + CNTs-NaAlH ₄ after the hydrogen desorption	81
6.5 XRD patterns of a) 4 mol% HfCl ₄ -NaAlH ₄ , b) HfCl ₄ + G-NaAlH ₄ , c) HfCl ₄ + AC-NaAlH ₄ , and d) HfCl ₄ + CNTs-NaAlH ₄ after hydrogen re-absorption	82
6.6 Correlation between temperature and hydrogen released during the 1 st desorption of doped NaAlH ₄ between: a) 4 mol% VCl ₃ and b) 4 mol% VCl ₃ + 10 wt% graphite, and in the 7 th desorption: c) 4 mol% VCl ₃ and d) 4 mol% VCl ₃ + 10 wt% graphite	83
6.7 Correlation between temperature and hydrogen released during	

FIGURE	PAGE
the 1 st desorption of doped NaAlH ₄ between: a) 4 mol% Ti and b) 4 mol% Ti + 10 wt% graphite, and in the 7 th desorption: c) 4 mol% Ti and d) 4 mol% Ti + 10 wt% graphite	84
6.8 Correlation between temperature and hydrogen released during the 1 st desorption of doped NaAlH ₄ between: a) 4 mol% TiO ₂ and b) 4 mol% TiO ₂ + 10 wt% graphite, and in the 7 th desorption: c) 4 mol% TiO ₂ and d) 4 mol% TiO ₂ + 10 wt% graphite	85
6.9 Correlation between temperature and hydrogen released during the 1 st desorption of doped NaAlH ₄ between: a) 4 mol% TiCl ₃ and b) 4 mol% TiCl ₃ + 10 wt% graphite, and in the 7 th desorption: c) 4 mol% TiCl ₃ and d) 4 mol% TiCl ₃ + 10 wt% graphite	86
6.10 Hydrogen capacity calculated on the basis of the total weight of 4 mol% metal-NaAlH ₄ (light block) and 4 mol% metal-NaAlH ₄ co-doped with graphite (dark block)	87

CHAPTER VII

7.1 Schematic diagram of apparatus for CNT synthesis	98
7.2 Schematic diagram of Seivert's apparatus	98
7.3 TEM images of CNTs a) raw CNTs and b) CNTs after treatment	99
7.4 TGA analyses of CNTs a) raw CNTs, b) after HCl purification, and c) after HNO ₃ treatment	100
7.5 TEM images of Pd nanoparticles supported on CNTs a) at magnification of 100k and b) at magnification of 300k	101
7.6 TEM images of V nanoparticles supported on CNTs a) at magnification of 200k and b) at magnification of 300k.	102
7.7 XRD patterns of a) raw CNTs, b) purified CNTs, c) Pd-CNTs, And d) V-CNTs	103
7.8 Area ratio of D and G band peaks for purified CNTs, Pd-CNTs, and V-CNTs	103

FIGURE**PAGE****CHAPTER V**8.1 The hydrogen capacity of the NaAlH_4 samples

106