

**ROLES OF CARBON AEROGELS AND CATALYSTS ON THE
HYDROGEN DESORPTION BEHAVIORS OF LiAlH_4**



Phunsap Purasaka

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2011

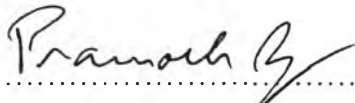
I28375610

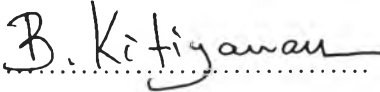
Thesis Title: Roles of Carbon Aerogels and Catalysts on the Hydrogen Desorption Behaviors of LiAlH_4
By: Phunsap Purasaka
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Dr. Santi Kulprathipanja

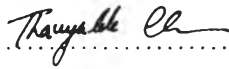
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

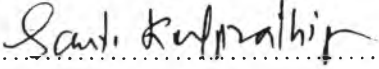

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:

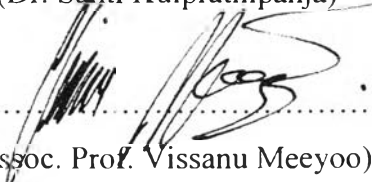

.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


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


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

ABSTRACT

5173007063: Petroleum Technology Program

Phunsap Purasaka: Roles of Carbon Aerogels and Catalysts on the Hydrogen Desorption Behaviors of LiAlH_4

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

Boonyarach Kitiyanan, Asst. Prof. Thayalak Chaisuwan, Dr. Santi

Kulprathipanja 65 pp.

Keywords: LiAlH_4 /Co-mixing/Carbon aerogels/Catalysts/Behaviors

LiAlH_4 was modified with carbon aerogels (CAs) and catalysts to improve their desorption behaviors and desorption temperatures. The mechanical ball milling was used to mix LiAlH_4 with the CAs and catalysts. TPD and Thermo-volumetric apparatus were used to measure the desorption temperature and the amount of desorbed hydrogen. The amounts of CAs were varied from 5 to 15 wt%, while that of a catalyst including TiCl_3 , TiO_2 , Ti, and Ni was 5 wt%. The desorption processes were operated with a heating rate of 2 °C/min from room temperature to 250 °C. Mixing 15 wt% CAs with LiAlH_4 decreased the desorption temperature to 115 °C from 145 °C, while with 5 wt% CAs, the desorption temperature was still at 145 °C. In contrast, the desorption behaviors of the hydride mixed with 15 wt% CAs did not improve, but adding 5 wt% CAs resulted in an improvement in the desorption behaviors. In addition, mixing with a catalyst decreased the desorption temperature and decreased the desorption behaviors of LiAlH_4 . The desorption temperatures of LiAlH_4 co-mixed with 5 wt% CAs and 5 wt% catalysts also were improved in the second desorption step and their desorption behaviors were better than the sample with the catalysts. However, desorbed LiAlH_4 cannot absorb hydrogen at 180 °C and 11 MPa hydrogen pressure.

บทคัดย่อ

พจนทรัพย์ ปุราสะกา: ผลของคาร์บอนแอโรเจลและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพฤติกรรมการคายไฮโดรเจนของลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ (Roles of Carbon Aerogels and Catalysts on the Hydrogen Desorption Behaviors of LiAlH_4) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรค์วิจิตร ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์ ผศ. ดร. ชัญญุต์กษณ์ ฉายสุวรรณ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 65 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของคาร์บอนแอโรเจลและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพฤติกรรมการคายและอุณหภูมิที่ปลดปล่อยไฮโดรเจนของลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ (LiAlH_4) โดยใช้การบดเชิงกลในการผสมลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์กับคาร์บอนแอโรเจลและตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เครื่องวัดปริมาณอุณหภูมิและโปรแกรมอุณหภูมิการคายในการหาปริมาณไฮโดรเจนและอุณหภูมิที่คายของลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ ปริมาณคาร์บอนแอโรเจลที่ใช้อยู่ในช่วงจาก 5 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ โลหะไททาเนียม (Ti) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไททาเนียมไตรคลอไรด์ (TiCl_3) และโลหะนิกเกิล (Ni) อยู่ที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองเริ่มจากอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส ต่อนาที จากการทดลองพบว่า การผสมคาร์บอนแอโรเจล 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถลดอุณหภูมิในการคายไฮโดรเจนจาก 145 องศาเซลเซียส เป็น 115 องศาเซลเซียส ขณะที่การผสมคาร์บอนแอโรเจล 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดังกล่าว ขณะเดียวกันลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ที่ผสมคาร์บอนแอโรเจล 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไม่ได้ปรับปรุงพฤติกรรมการคายไฮโดรเจน แต่การผสมคาร์บอนแอโรเจล 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปรับปรุงพฤติกรรมการคายไฮโดรเจน เช่นเดียวกันกับการผสมตัวเร่งปฏิกิริยา 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีผลในการลดอุณหภูมิและเปลี่ยนพฤติกรรมในการคายไฮโดรเจนของลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ ขณะที่การผสมทั้งคาร์บอนแอโรเจลและตัวเร่งปฏิกิริยาปรับปรุงอุณหภูมิในการคายไฮโดรเจนขั้นที่ 2 และเปลี่ยนพฤติกรรมของการคายไฮโดรเจนของลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ อย่างไรก็ตามลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ที่คายไฮโดรเจนแล้วไม่สามารถดูดซับไฮโดรเจนที่ความดัน 11 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be accomplished without the facilities and financial supports of the following organizations as well as these individual assistances.

First of all, I am deeply grateful to Assoc. Prof. Pramoch rangsunvigit for his gainful guidance, beneficial recommendations, significant suggestions, and encouragement. I also would like to praise his being steady and calm to me, including his patience for proofread my thesis.

I would like to express the truthful appreciation to my US co-advisor, Dr. Santi Kulprathipanja, for his useful advices. His ideas and point of views are favorable. As well as the other co-advisors, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Dr. Thanyalak Chaisuwan, I am thankful for his and her mercies.

My gratitude is extended to the thesis committees, Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, for their important comments.

I sincerely appreciate Ms. Pattaraporn Sridechprasat, Mr. Atsawuth Siangsai, and Ms. Labhatrada Phuirot, who provided me useful information, helpful explanation and practical techniques throughout of this work.

Special thanks are forwarded not only to all professors for establishment the knowledge to me but also all entire PPC friends and staffs for their support and helps until this work got done.

All facilities and financial support were provided by The Petroleum and Petrochemical College; by the Nation Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; by UOP, A Honeywell Company, USA; and by The 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund).

Last but not least, I would like to express the deepest appreciation to my parents who play the greatest roles in this success. Thanks for their invaluable support and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	xi
List of Figures	xiv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	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-state Hydrogen Storage	4
2.1.3.1 Nanostructured materials	4
2.1.3.2 Metal Hydrides	5
2.2 Metal Hydrides and Complex Hydrides Materials	5
2.3 Hydrogen Storage in Metal hydrides	12
2.3.1 Lithium Aluminum Hydride (LiAlH ₄)	14
2.4 Hydrogen Storage on Carbon Aerogels	17
 III EXPERIMENTAL	19
3.1 Materials and Equipments	19
3.1.1 Chemicals	19
3.2.1 Equipment	19
3.2 Experimental Procedures	19

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Sample Preparation	19
3.2.2 Experimental Set Up	20
3.3 Hydrogen Sorption Data Collection	22
3.3.1 Desorption	22
3.3.2 Absorption	24
3.4 Characterization	24
IV RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1 Carbon Aerogels Characterization	25
4.1.1 Surface and Pore Characteristics	25
4.1.2 Microstructure Analysis	26
4.1 Hydrogen Desorption Characterization	29
4.1.1 TPD Results	29
4.1.2 Thermo-volumetric Results	31
4.1.3 XRD Results	35
4.2 Hydrogen Absorption	41
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
5.1 Conclusions	43
5.2 Recommendations	43
REFERENCES	45
APPENDICES	51
Appendix A TPD Profiles of LiAlH ₄ Mixed and Unmixed with CAs and Catalysts	51
Appendix B Changed Pressure during the Desorption	58
CURRICULUM VITAE	65

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Targets of the U.S. DOE hydrogen storage system targets	3
2.2	Theoretical hydrogen capacity of metal hydrides and complex hydrides	11
2.3	Examples of inter-metallic compounds	12
2.4	Hydrolysis reaction of complex metal hydrides	13
2.5	Examples of alkali metal hydride and their properties	14
3.1	Mass ratio of mixed sample for carbon aerogels	20
3.2	Mass ratio of mixed sample for carbon aerogels and catalysts	20
3.3	Compressibility factors at different temperature ranges	23
4.1	Physical properties of synthesized carbon aerogels by varying benzoxazine concentration	25
4.2	Physical properties of carbon aerogels by varying dioxane solution	26
4.3	Desorption temperature of LiAlH_4 mixed with CAs and catalysts	30

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Model of the metal hydrides interaction.	6
2.2 Absorption and desorption of metal hydrides.	7
2.3 The potential energy of a hydrogen molecule and of two hydrogen atoms.	8
2.4 Pressure-concentration-temperature curve (PCT diagram) and Van't Hoff plot (Logarithm of the equilibrium against the reciprocal temperature).	9
3.1 Schematic of the experimental set-up.	21
4.1 Scanning electron micrographs of synthesized CAs by varying benzoxazine concentration, 25%w/w (A), 35%w/w (B), 45%w/w (C).	27
4.2 Scanning electron micrographs of polybenzoxazine-based aerogel by mixing solvent of DMF and dioxane at ratio of 90/10 (A), 75/25 (B) and 50/50 (C).	28
4.3 Hydrogen desorption from as-received LiAlH ₄ (A), LiAlH ₄ milled for 0.5 hr (B), and LiAlH ₄ mixed with 5 wt% CAs (C), 10 wt% CAs (D), and 15 wt% CAs (E).	31
4.4 Hydrogen desorption from as-received LiAlH ₄ (A), LiAlH ₄ milled for 0.5 hr (B), and LiAlH ₄ mixed with 5 wt% Ti (C), 5 wt% TiO ₂ (D), 5 wt% TiCl ₃ (E), and 5 wt%	33
4.5 Ni (F). Hydrogen desorption from as-received LiAlH ₄ (A), LiAlH ₄ milled for 0.5 hr (B), and LiAlH ₄ co-mixed with 5 wt% CAs and Ti (C), 5 wt% TiO ₂ (D), 5 wt% TiCl ₃ (E), and 5 wt% Ni (F).	35

FIGURE	PAGE
4.6 XRD patterns of as-received LiAlH_4 (A), LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and LiAlH_4 mixed with 5 wt% CAs (C), 10 wt% CAs(D), and 15 wt% CAs (E).	36
4.7 XRD patterns of as-received LiAlH_4 (A), LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and LiAlH_4 mixed with 5 wt% Ti (C), 5 wt% TiO_2 (D), 5 wt% TiCl_3 (E), and 5 wt% Ni (F)..	37
4.8 XRD patterns of as-received LiAlH_4 (A), LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and LiAlH_4 co-mixed with 5 wt% CAs and 5 wt% Ti (C), 5 wt% TiO_2 (D), 5 wt% TiCl_3 (E), and 5 wt% Ni (F).	38
4.9 XRD patterns of dehydrogenated LiAlH_4 (A), dehydrogenated LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and dehydrogenated LiAlH_4 mixed with 5 wt% CAs (C), 10 wt% CAs (D), and 15 wt% CAs (E).	39
4.10 XRD patterns of dehydrogenated LiAlH_4 (A), dehydrogenated LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and dehydrogenated LiAlH_4 mixed with 5 wt% Ti (C), 5 wt% TiO_2 (D), 5 wt% TiCl_3 (E), and 5 wt% Ni (F).	40
4.11 XRD patterns of dehydrogenated LiAlH_4 (A), dehydrogenated LiAlH_4 milled for 0.5 hr (B), and dehydrogenated LiAlH_4 co-mixed with 5 wt% CAs and 5 wt% Ti (C), 5 wt% TiO_2 (D), 5 wt% TiCl_3 (E), and 5 wt% Ni (F).	42