

**EFFECT OF Ti COMPOUNDS ON HYDROGEN DESORPTION–
ABSORPTION OF $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$**



Atsadawuth Siangsai

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
2009

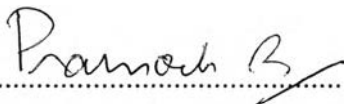
522068

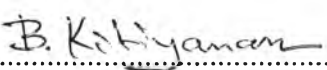
Thesis Title: Effect of Ti Compounds on Hydrogen Desorption–Absorption
of $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$
By: Mr. Atsadawuth Siangsai
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Dr. Santi Kulprathipanja

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

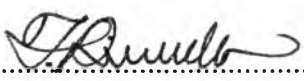

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


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


.....
(Asst. Prof. Manop Charoenchaitrakool)

ABSTRACT

5071005063: Petrochemical Technology Program

Atsadawuth Siangsai: Effect of Ti Compounds on Hydrogen Desorption–Absorption of $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$

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

Boonyarach Kitiyanan, and Dr. Santi Kulprathipanja, 63 pp.

Keywords: $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2/\text{Hydrogen Storage/Complex Hydrides}$

Solid hydrogen storage materials have been investigated as hydrogen carriers due to their safety in hydrogen applications. In contrast, they also have some disadvantages, such as a low hydrogen capacity, very high desorption/absorption temperature, low kinetic rate, and low reversibility. Many attempts have been made to identify and improve materials that can be applied for on-board hydrogen storage for fuel cells. In this work, Ti and Ti compounds were used to enhance the kinetics rate and stability of metal hydrides. The results report the effects of Ti and Ti compounds (TiO_2 and TiCl_3) on hydrogen desorption and absorption cycles of a $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$ system and their implications on the system. We demonstrated that the formation of ammonia from the decomposition of LiNH_2 was suppressed by adding LiAlH_4 and MgH_2 . In addition, $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$ showed a lower onset desorption temperature than that of neat LiNH_2 , up to 200°C . Moreover, doping with TiO_2 or TiCl_3 also lowered the decomposition temperature and accelerated the H_2 desorption of the ternary mixture ($\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$). In addition, the H_2 re-absorption ability of $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$ was improved by doping it with Ti and Ti compounds, and Ti exhibited the best performance in the reversible H_2 capacity, 0.4 wt%. XRD patterns revealed the small peaks of $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ and $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, which were indicated as the reversible phases of the ternary mixture. Moreover, the addition of carbon nanotube in 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$ also affected the reversibility of the hydrides.

บทคัดย่อ

อัญญาฐ เสียงใส: การศึกษาผลกระทบของสารประกอบไทเทเนียมต่อการปลดปล่อยและการดูดซับไฮโดรเจนในระบบไฮไดรด์ผสมของลิเทียมเอไมด์ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ และแมกนีเซียมไฮไดรด์ (Effect of Ti Compounds on Hydrogen Desorption–Absorption of $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร, ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตติยานันท์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา, 63 หน้า

การกักเก็บไฮโดรเจนในของแข็งเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการกักเก็บไฮโดรเจนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ที่ขับเคลื่อนโดยเครื่องยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงอย่างไรก็ตาม การกักเก็บไฮโดรเจนโดยวิธีนี้มีข้อด้อยหลายอย่าง ได้แก่ ปริมาณไฮโดรเจนที่กักเก็บได้ต่ำ ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการปลดปล่อยไฮโดรเจน อัตราการเกิดปฏิกิริยาและความสามารถในการผันกลับได้ต่ำ ดังนั้นวิทยานิพนธ์นี้จึงสนใจในการหาและพัฒนาวัสดุให้สามารถกักเก็บไฮโดรเจนเพื่อประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงในยานพาหนะ ในการทดลองนี้ได้ศึกษาผลกระทบของโลหะหนัก ได้แก่ไทเทเนียม และสารประกอบโลหะหนักซึ่งได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดรคลอไรด์ ที่มีต่อการปลดปล่อยและดูดซับไฮโดรเจนในระบบไฮไดรด์ผสมของลิเทียมเอไมด์ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ และแมกนีเซียมไฮไดรด์ที่เตรียมโดยเครื่องบดแบบแรงเหวี่ยง จากผลการศึกษาพบว่าการเติมลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ และแมกนีเซียมไฮไดรด์ลงไปในลิเทียมเอไมด์สามารถลดปริมาณแอมโมเนียที่เกิดจากลิเทียมเอไมด์ได้ นอกจากนี้สารผสมของลิเทียมเอไมด์ ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ และแมกนีเซียมไฮไดรด์ สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ลิเทียมเอไมด์เพียงอย่างเดียว การเติมโลหะหนัก และสารประกอบโลหะหนักเพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการปลดปล่อยไฮโดรเจน โดยอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการคายไฮโดรเจนอยู่ที่ประมาณ 80-350 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังสามารถเร่งการปลดปล่อยไฮโดรเจนของสารผสมได้ อีกทั้งยังสามารถเกิดการผันกลับได้ในสารผสมนี้ด้วย โดยที่สารผสมที่เติมไทเทเนียมลงไปมีความสามารถในการผันกลับได้ดีที่สุด ซึ่งสามารถผันกลับได้ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไฮโดรเจนต่อน้ำหนักไฮไดรด์ และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้พบหลักฐานของการเกิดแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ และแมกนีเซียมเอไมด์ ซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นวัฏภาคที่ทำให้เกิดการผันกลับได้ในสารผสมนี้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ต่อการปลดปล่อยไฮโดรเจนของไฮไดรด์ผสมด้วย จากการศึกษาพบว่าการเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์มีผลต่อการผันกลับได้ของไฮไดรด์ผสม

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, who is the kind supervisor, for his precious advice, providing me lots of opportunities to think and do work, and always suggesting me with valuable advices, encouragement, useful comments, and patience in proof reading my thesis.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor, for suggesting me with his valuable advices. I would also like to thank his wife, Mrs. Apinya Kulprathipanja for her kindness.

I also would like to thank Assist. Prof. Boonyarach Kitiyanan, who is the kind supervisors, for his precious advice and useful comments.

I especially extend my gratitude to my thesis committees, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assist. Prof. Manop Charoenchaitrakool for their well-intentioned suggestions and comments.

Special thanks are forwarded to all professors who taught me and help to establish the knowledge, to PPC faculty and staff who supported me throughout this research work.

I would like to thank Dr. Yindee Suttisawat and Ms. Pattaraporn Sridechprasat, who give me useful information, helpful explanation and practical techniques throughout of my work.

Scholarship and financial supports to this work by The Reverse Brain Drain Project (RBD); and The Petroleum and Petrochemical College, and the Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University are greatly acknowledged.

Finally, I would like to thank my entire PPC friends for their friendly helps and encouragement. I am also very greatly indebted to my beloved family, who play the greatest role in my success, for the endless love, 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	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Hydrogen	3
2.2 Hydrogen Storage	3
2.2.1 Compressed Hydrogen Gas	3
2.2.2 Liquid Hydrogen Storage	4
2.2.3 Solid-state-Storage	4
2.2.4 Storage via Chemical Reactions	5
2.3 Metal Hydrides and Complex Hydrides Materials	5
2.3.1 Dopants	11
2.3.2 Nano-scale Hydrides	11
2.3.3 Alkali Metal Hydrides	12
2.3.4 Inter-Metallic Metal Hydrides	12
2.4 Comparison of Material's Hydrogen Storage Densities	13
2.5 Li-N-H system	14
2.6 Li-Al-H system	17
2.7 Mg-N-H system	18

CHAPTER	PAGE
2.8 Li–Mg–N–H system	19
2.9 Li–Al–N–H system	21
III EXPERIMENTAL	24
3.1 Materials and Equipment	24
3.1.1 Materials	24
3.1.2 Equipment	24
3.2 Experimental Procedures	24
3.2.1 Samples preparation	24
3.2.2 Experimental set-up	25
3.3 Hydrogen Desorption/Absorption and Characterization	27
3.3.1 Hydrogen desorption	27
3.2.2 Hydrogen absorption	29
3.2.3 X-ray diffraction	29
3.2.4 Temperature-programmed desorption mass spectroscope (TPDMS)	29
IV RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Material Properties	30
4.1.1 Lithium amide (LiNH ₂)	30
4.1.2 Lithium aluminum hydride (LiAlH ₄)	31
4.1.3 Magnesium hydride (MgH ₂)	32
4.2 Effect of LiAlH ₄ on Hydrogen Desorption of LiNH ₂	33
4.3 Effect of MgH ₂ on Hydrogen Desorption of LiNH ₂	34
4.4 Effect of Milling Time on Hydrogen Desorption of 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	36
4.5 Effect of Catalysts on Hydrogen Desorption of	38
4.5.1 Effect of catalysts	38
4.5.2 Reversibility of LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	39

CHAPTER	PAGE
4.5.2 Reversibility of $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	39
4.5.2.1 5 mol% TiO_2 -2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	40
4.5.2.2 5 mol% TiCl_3 -2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	42
4.5.2.3 5 mol% Ti -2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	44
4.6 Roles of TiO_2 , TiCl_3 , and Ti on the $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$ Mixture	47
4.7 Effect of Carbon nanotube on Hydrogen Desorption of 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	48
4.7.1 5 wt% Carbon nanotube + 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	48
4.7.2 10 wt% Carbon nanotube + 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	48
4.8 TPD and MS of 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	50
4.8.1 Effect of adding LiAlH_4 or MgH_2 on LiNH_2	50
4.8.2 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	52
4.8.3 Effect of Ti compounds on 2:1:1 $\text{LiNH}_2/\text{LiAlH}_4/\text{MgH}_2$	53
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	57
5.1 Conclusions	57
5.2 Recommendations	58
REFERENCES	59
CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Hydrogen storage capacities of hydrides	10
2.2	Examples of alkali metal hydrides and their properties	12
2.3	Examples of inter-metallic compounds	13
CHAPTER III		
3.1	The molar ratio of the sample preparation step	25
3.2	Compressibility factors at different temperature ranges (Perry <i>et al.</i> , 1995)	28

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Van't Hoff diagram showing dissociation pressures and Temperature of various hydrides (http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf)	6
2.2	Model of the metal hydrides interaction (http://www.ovonic-hydrogen.com/solutions/technology1.htm)	7
2.3	The potential energy of a hydrogen molecule and of two hydrogen atoms. The hydrogen molecule approaches to the metal atom by Van der Waals forces and forms a physisorbed state. Before diffusion into the metal, the hydrogen molecule has to overcome the activation barrier and dissociates to form a chemisorbed state (Züttel, 2003)	8
2.4	Pressure-concentration-temperature curve (PCT diagram) and Van't Hoff plot (Logarithm of the equilibrium against the reciprocal temperature) (http://www.ovonic-hydrogen.com/solutions/technology1.htm)	9
2.5	Comparison of metal hydrides, carbon nanotubes, petrol and other hydrocarbons. (Storing in hydrogen per mass and per volume) (Schlapbach and Zuttel, 2001)	14
CHAPTER III		
3.1	Schematic diagram of the experimental set-up	26
3.2	Schematic diagram of the actual set-up	26

FIGURE	PAGE
CHAPTER IV	
4.1 MS spectra of LiNH ₂ : a) hydrogen (m/z = 17) and b) hydrogen (m/z = 2)	30
4.2 Hydrogen desorption profiles of LiAlH ₄	31
4.3 Hydrogen desorption profiles of MgH ₂	32
4.4 Hydrogen desorption profiles of 2:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ and its subsequent desorption.	33
4.5 MS spectra of 2:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ : a) hydrogen (m/z = 2) and b) ammonia (m/z = 17)	34
4.6 Hydrogen desorption profiles of 2:1 LiNH ₂ /MgH ₂ and its subsequent desorption.	35
4.7 MS spectra of 2:1 LiNH ₂ /MgH ₂ : a) hydrogen (m/z = 2) and b) ammonia (m/z = 17)	35
4.8 Hydrogen desorption profiles of 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ : Milled for 2 h (—) and Milled for 5 h (.....)	36
4.9 Hydrogen desorption profiles of 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ milled for 5 h and its subsequent desorption	37
4.10 Hydrogen desorption profiles of 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (—), 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (.....), 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (- -), and 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (— ·)	38
4.11 XRD patterns of 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ : a) after milling for 2 h, b) after hydrogen desorption	39
4.12 Hydrogen desorption profiles of 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ / LiAlH ₄ /MgH ₂ and its subsequent desorption	40
4.13 XRD patterns of 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ : a) after milling for 2 h, b) after hydrogen desorption, and c) after hydrogen re-absorption	41

FIGURE	PAGE
4.14 Hydrogen desorption profiles of 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and its subsequent desorption	43
4.15 XRD patterns of 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ : a) after milling for 2 h, b) after hydrogen desorption, and c) after hydrogen re-absorption.	43
4.16 Hydrogen desorption profiles of 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and its subsequent desorption	44
4.17 XRD patterns of 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ : a) after milling for 2 h, b) after hydrogen desorption, and c) after hydrogen re-absorption	45
4.18 Hydrogen desorption profiles in the subsequent cycles of 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (—), 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (- -), and 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ (.....)	46
4.19 Hydrogen desorption profiles of 5 wt% carbon nanotube + 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and its subsequent desorption	48
4.20 Hydrogen desorption profiles of 10 wt% carbon nanotube + 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and its subsequent desorption	49
4.21 MS spectra of ammonia (m/z = 17): a) LiNH ₂ , 2:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ , and c) 2:1 LiNH ₂ /MgH ₂	50
4.22 MS spectra of hydrogen (m/z = 2): a) LiNH ₂ , 2:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ , and c) 2:1 LiNH ₂ /MgH ₂ .	51
4.23 MS spectra of ammonia (m/z = 17): a) LiNH ₂ and b) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	52
4.24 MS spectra of hydrogen (m/z = 2): a) LiNH ₂ and b) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	53
4.25 MS spectra of ammonia (m/z = 17): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	54

FIGURE		PAGE
4.26	MS spectra of ammonia ($m/z = 17$): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	54
4.27	MS spectra of ammonia ($m/z = 17$): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	55
4.28	MS spectra of hydrogen ($m/z = 2$): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%TiO ₂ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	55
4.29	MS spectra of hydrogen ($m/z = 2$): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%TiCl ₃ -2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	56
4.30	MS spectra of hydrogen ($m/z = 2$): a) 2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂ and b) 5 mol%Ti-2:1:1 LiNH ₂ /LiAlH ₄ /MgH ₂	56