

Jahresbericht 2006, 7. Dezember 2006

Wasserstoffspeicherung in Metall- und komplexen Hydriden

Autor und Koautoren	Michael Biemann, Andreas Züttel
beauftragte Institution	Empa Materials Sciences and Technology
Adresse	Dept. Environment, Energy and Mobility
Telefon, E-mail, Internetadresse	(+41) (44) 823 4038, andreas.zuttel@empa.ch, http://www.empa.ch/H2E
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	DIS-Projekt Nr.: 100324, DIS-Vertrag Nr.: 150401
Dauer des Projekts (von – bis)	1. 8. 2003 – 31. 7. 2006, verlängert bis 31. 7. 2007

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Projektjahres 2006 war es den Mechanismus der Wasserstoffdesorption aus den komplexen Hydriden, z.B. LiBH_4 hinsichtlich der möglichen Zwischenstufen zu untersuchen. Es ist uns gelungen, in theoretischen Modellrechnungen solche Zwischenprodukte zu identifizieren, welche eine grössere Stabilität als die Endprodukte haben. Experimentell konnten wir mit dem umgebauten Photoelektronenspektrometer (Einschleusen durch Ar-Kammer, Temperaturkontrolle der Probe, Massenspektrometer) während der Wasserstoffdesorption die Oberflächens Zusammensetzung untersuchen und gleichzeitig mit dem Massenspektrometer die desorbierten Spezies identifizieren. Wir haben festgestellt, dass nicht nur Wasserstoff sondern auch Verbindungen von der Art $(\text{BH}_3)_n$ desorbiert werden. Der Desorptionsmechanismus im Hochvakuum scheint grundsätzlich anders zu sein als unter einer Wasserstoffatmosphäre. Eine neue Sorptionsanalyseanlage wurde entwickelt und gebaut, welche ein Systemvolumen von nur noch 2 cm^3 aufweist, was eine Grössenordnung kleiner ist als herkömmliche Anlagen. Zudem ist die Anlage im Endausbau vollständig digital, d.h. die Genauigkeit der Druck- und Massenflussmessung konnte signifikant gesteigert werden.

Projektziele

Im vorliegenden Projekt geht es darum neue Materialien für die Wasserstoffspeicherung zu definieren und zu analysieren. Die potentiellen Materialien weisen eine volumetrische Wasserstoffdichte von $> 120 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ und eine gravimetrische Wasserstoffdichte von $> 8 \text{ mass\%}$ auf. Die Tetrahydroboride erfüllen obige Bedingung, sind aber hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften weitgehend unbekannt. LiBH_4 ist das Hydrid mit der grössten bekannten gravimetrischen Wasserstoffdichte. Wir haben die Struktur und die Wasserstoffsorptionseigenschaften von LiBH_4 untersucht. Ziel des Projektjahres 2006 war es die komplexen Hydride oberflächenanalytisch zu untersuchen und den Mechanismus der Wasserstoffdesorption zu verstehen.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

1. Identifikation neuer Zwischenprodukte

Die thermische Wasserstoffdesorption aus LiBH_4 erfolgt in mehreren Stufen. Dies kann entweder eine kinetische Ursache haben in dem die Desorption durch verschiedene Kanäle (Reaktionswege) erfolgt, oder weil metastabile Zwischenprodukte gebildet werden. Modellrechnungen, basierend auf „Density functional theory“ (DFT) zeigten die möglich Existenz von metastabilen Borwasserstoff Clustern.

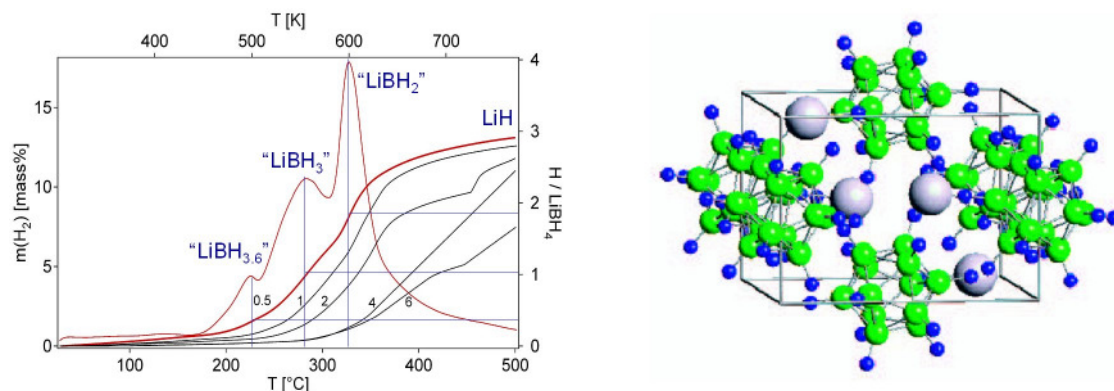


Fig. 1 Thermische Desorptions-Spektroskopie an LiBH_4 (links) und der metastabile Cluster bestehend aus Li, B und H.

2. Untersuchung der Oberfläche von LiBH_4 mittels Photoelektronenspektrometers (XPS)

Die p-Element komplexen Hydride reagieren spontan mit Luftfeuchtigkeit und auch Luftsauerstoff unter Zersetzung der Verbindungen und können deshalb nicht in der offenen Atmosphäre transportiert oder bearbeitet werden. Das Photoelektronenspektrometer wurde deshalb mit einer einfachen Ar-Kammer, welche wir gebraucht vom Physikdepartement der Uni Neuenburg gekauft haben, ausgerüstet. Dazu wurde ein magnetisch gekoppelter Probentransfer von der Ar-Kammer an die Schleuse des Spektrometers angebaut.

XRay Photoelektronen Spektrometrie erlaubt die Identifikation der an der Oberfläche präsenten Elemente und unter gewissen Voraussetzungen auch deren Bindungszustand [1-2]. Diese Information ist sehr wichtig, um eine Identifikation der desorbierten Elemente im Massenspektrum überhaupt erst angehen zu können. Aufgrund der hohen Fragmentierung der (BH_x) -Komplexe wäre eine Identifikation sonst unmöglich, da diese nicht eindeutig von anderen leichten Verbindungen (CO_x , H_2O und andere) unterscheidet werden können. Die komplexen p-Hydride bestehen aus

Elementen mit geringer Massenzahl, dies ist die Grundlage ihrer hohen Massenspeicherdichte. Daraus resultierend ist aber der Wirkungsquerschnitt für XPS Messungen niedrig und die Anzahl verfügbarer Rumpfniveaus beschränkt. Die Kombination von insitu-Oberflächencharakterisation und Massenspektrometrie setzt aber eine schnelle Messung der Oberfläche voraus, damit eine sinnvolle Korrelation beider Messungen ermöglicht wird – vor allem wenn der chemische Bindungszustand der diversen Elemente bestimmt werden soll. Im jetzigen Stadium des Spektrometers ist dies nicht zugänglich, aber prinzipiell möglich. Basierend auf diesen gewonnenen Informationen wird das Spektrometer Anfang 2007 mit einem neuen Analysator und Strahlungsquelle ausgestattet, welche die notwendigen Anforderungen erfüllen.

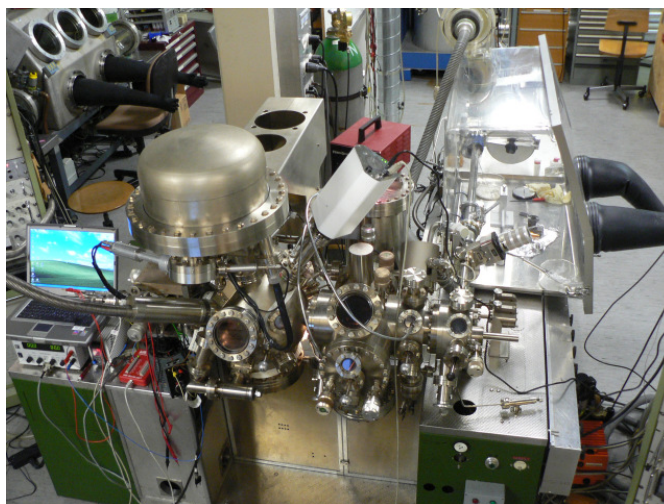


Fig. 2 XRay Photoelektronen Spektrometer (XPS) mit Massenspektrometer und angebaute Argonkammer mit Transfersystem. Durch die hohe Reaktivität der komplexen Hydride im Kontakt mit Atmosphäre ist eine Präparation der Proben unter inerten Bedingungen unabdingbar. Durch die kombinierte Messung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und des Massenspektrums der desorbierten Verbindungen können Korrelationen hergestellt werden, welche Rückschlüsse auf den Desorptionsmechanismus erlauben.

Manipulator

Die Desorption/Adsorption von Hydriden wird durch Temperaturänderungen initiiert. Solche Phänomene erfolgen immer über die Oberfläche der Probe die mit XPS ideal studiert werden kann. Um die entsprechenden Zustandsänderungen der Probe zu erzeugen, ist eine präzise Temperaturkontrolle als Parameter von essentieller Wichtigkeit. Entsprechend wurde der Probenmanipulator des Spektrometers um eine geregelte Heizung und Temperaturmessung der Probe erweitert. Durch Schmelzpunktmessungen verschiedener Elemente konnte dem System eine hohe Genauigkeit in der Temperaturkontrolle bescheinigt werden ($\pm 1^\circ\text{C}$), was die Basis für sinnvolle Charakterisierungsmessungen von Hydriden darstellt.

Massenspektrometer

Zur Untersuchung der Verbindungen während der Desorption wurde das Photoelektronenspektrometer mit einem Massenspektrometer ausgerüstet, welches es erlaubt, bei einer definierten Temperatur die desorbierten Verbindungen gleichzeitig mit der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche zu bestimmen. Erste Messungen an LiBH_4 zeigen auf, dass die Desorption als Funktion der Temperatur ins Vakuum zur Desorption gegen Atmosphärendruck unterscheidet. Es konnte zusätzlich zur Desorption von Wasserstoff auch die Freisetzung von Verbindungen höherer Masse festgestellt werden. Die Identifikation dieser Verbindungen ist essentiell, da die Freisetzung bestimmter Boranverbindungen sicherheitsrelevante Fragen aufwirft. Durch die Natur der Borane und ihrer Eigenheit bei der Massenspektrometrie zu fragmentieren, ist die Identifikation der einzelnen Spezies eine grosse Herausforderung. Die Korrelation von desor-

bierten Verbindungen mit Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung gibt wesentliche Informationen um eine solche Identifikation vorzunehmen und neue Erkenntnisse über den Desorptionsmechanismus eröffnen. Aufgrund der starken Fragmentierung ist es von grossem Vorteil, zu isotoopenreinen Verbindungen überzugehen, da dies die Massenvielfalt wesentlich verringert und die Identifikation stark erleichtert. Dies ist für die nächsten Versuche vorgesehen.

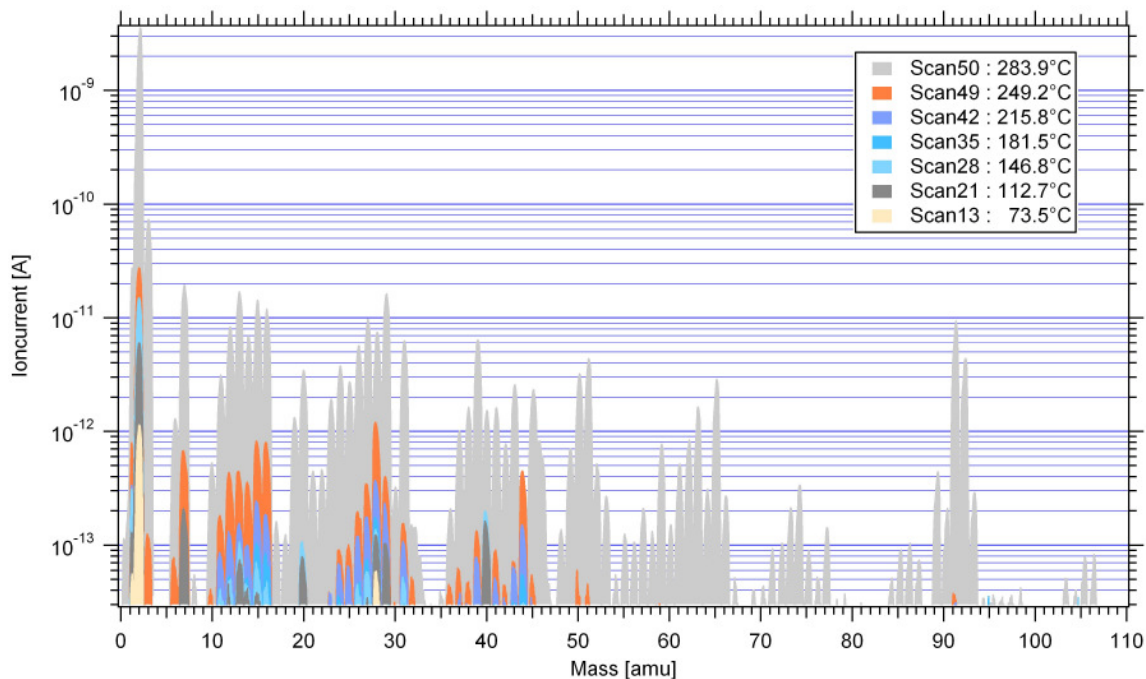


Fig. 3 Thermodesorptionsmessung von LiBH_4 als Funktion der Probestemperatur unter UHV-Bedingungen. Es ist eindeutig ersichtlich, dass nebst Wasserstoff mit zunehmender Temperatur auch Verbindungen höherer Masse desorbiert werden. Durch die hohe Fragmentierung von Boranverbindungen ist die Identifikation nur aus Massenspektrometriemessungen nicht schlüssig möglich. Der Einsatz von oberflächensensitiven Messungen wie XPS leistet hier wertvolle Hilfe.

2. Konstruktion einer neuen pcT-Anlage

Die thermodynamischen Parameter können über die Messung von Druck/Konzentrations-Isothermen bestimmt werden. Vorliegende Messungen wurden mit einer von uns entwickelten Messanlage realisiert. Diese weist für kleine Probenvolumen – begründet durch die geringe Verfügbarkeit oder hohe Kosten des Materials - grosse Limitierungen auf Grund ihres hohen Leervolumens von 30cm^3 . Da die desorbierende Probe jeweils das Systemvolumen auf den jeweiligen Messdruck befüllen muss, bevor relevante Daten zum Wasserstofffluss bei gewünschtem Druck und Temperatur gesammelt werden kann, handelt es sich dabei um einen systembedingten Fehler. Im schlimmsten Fall kann bei Einsatz eines geringen Probenvolumens keine vernünftige Messung stattfinden. Um diese und andere Limitierungen zu reduzieren/eliminieren wurde eine Neuentwicklung der Messmethode angegangen die sich im Abschluss befindet. Eine erste Version konnte mit sehr viel versprechenden Charakteristika aufwarten (Reduktion des Leervolumens um einen Faktor 10, Verbesserung der Druckmessungspräzision um einen Faktor 10, Übergang zu volldigitaler Messwerteerfassung). Die Entwicklung des Gerätes wird voraussichtlich noch in diesem Jahr abgeschlossen werden und die Patentanmeldung wird geprüft. Das realisierte Systemtotvolumen wurde auf das minimal mögliche Volumen reduziert und ist nun bedingt durch die Druckmesszellen und wurden somit an die Grenzen der Möglichkeiten weiterentwickelt. Es eröffnet uns Zugang zu Messdaten, welche vorgängig nicht messbar waren. In einer weiteren Phase

wird der Messdruck von maximal 40bar auf 100bar angehoben. Durch diesen Schritt werden uns Charakterisierungen ermöglicht, welche für komplexe Hydride wesentlich sind.

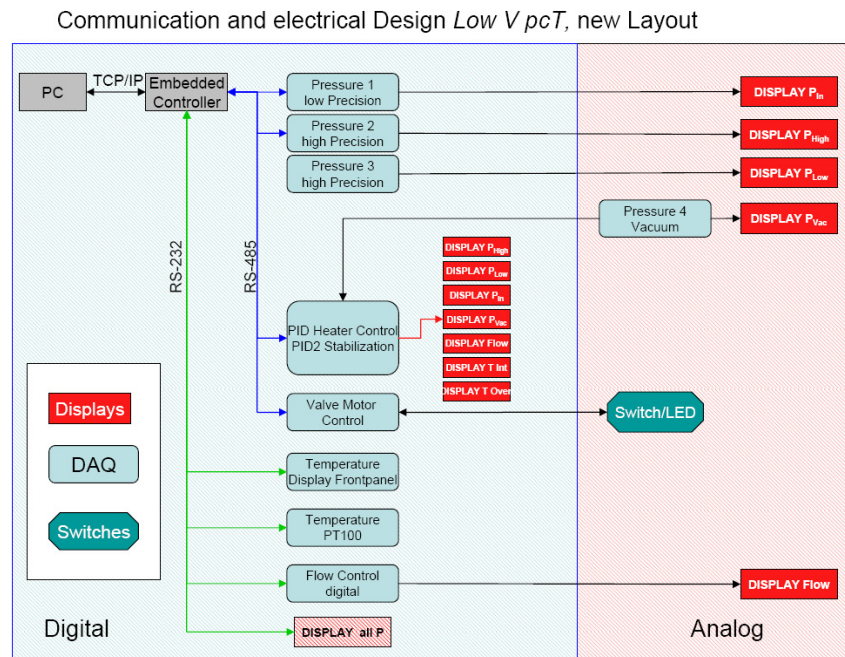


Fig. 4 Schematisches Layout der Datenerfassung in der neu entwickelten Anlage zur Charakterisierung von Sorptionsmaterialien. Durch die vollständig digitale Messdatenerfassung kann eine wesentlich höhere Präzision erreicht werden. Auf mechanischer Ebene konnte durch den Einsatz von neuer Ventil- und Hochdrucktechnologie ein wesentlicher Parameter – das Systemleervolumen – an die Grenze des physikalisch Machbaren reduziert werden.

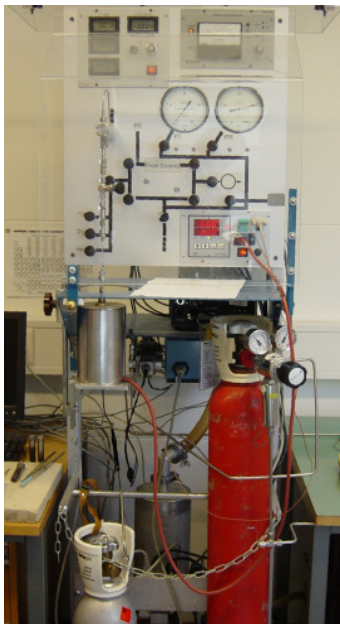


Fig. 5 Gegenüberstellung des alten (links) und neuen (rechts) pcT-Messsystems. Durch den konsequenten-Einsatz neuer Druckventiltechnologien und voll digitaler Ausführung können wesentliche systembedingte Einschränkungen für kleinvolumige Proben eliminiert werden.

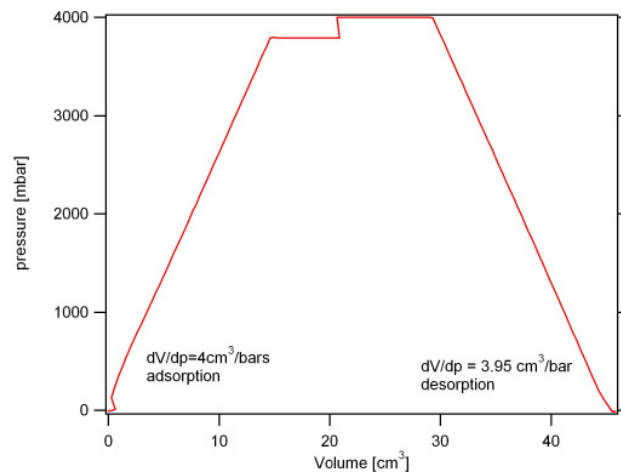


Fig 6 Gemessene Referenzkurven des neuen pcT-Systems mit leerem Probenhalter. Das Probenhaltervolumen entspricht ca 2cm³ woraus sich ein Systemtotvolumen von ca. 2cm³ ergibt.

Nationale Zusammenarbeit

- 1) Werner Hirschi, montena emc sa, CH-1728 Rossens
- 2) Michael Höckel, HTI Biel
- 3) Hydropole, Wasserstoffverein (Ausstellung WHEC in Lyon, Swiss Hydrogen report)
- 4) Rainer Warth, Hybiom Startup Projekt, www.hybiom.com

Internationale Zusammenarbeit

- 1) IEA Task 17 Hydrogen Implementation Agreement: Project H-16: "Structure and thermodynamic properties of complex hydrides."
- 2) IEA Task 22 Hydrogen Implementation Agreement: Project H-12: "Stability and reversibility of boranates for hydrogen storage."
- 3) Vrije Universiteit Amsterdam (gemeinsame Publikationen)
- 4) Toyota central R & D in Nagoya Japan (gemeinsame Publikationen)
- 5) Tohoku University, Senday Japan (gemeinsame Publikationen)
- 6) IEA Task 19 Hydrogen Safety

Publikationsliste

- [1] T. Matsunaga, F. Buchter, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, A. Züttel, "Magnesium boro-hydride, a new hydrogen storage material", J. of Renewable Energy, submitted
- [2] Ph. Mauron, P. Wenger, F. Buchter, P. Fischer, B. Grobety, T. Matsunaga and A. Züttel, "Crystal structure of LiBD₄ at low- and room temperature", J. Alloys and Compounds, sub-

mitted

- [3] Yuko Nakamori, Kazutoshi Miwa, Akihito Ninomiya, Haiwen Li, Nobuko Ohba, Shin-ichi Towata, Andreas Züttel, and Shin-ichi Orimo, "Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments", Phys. Rev. B 74, 045126 (2006)
- [4] Shin-Ichi Orimo, Yuko Nakamori, Nobuko Ohba, Kazutoshi Miwa, Masakazu Aoki, Shin-ichi Towata, and Andreas Züttel, "Experimental studies on intermediate compound of LiBH_4 ", Appl. Phys. Lett. 89, 021920 (2006)
- [5] Gremaud, R; Borgschulte, A; Chacon, C; Van Mechelen, JLM; Schreuders, H; Züttel, A; Hjørvarsson, B; Dam, B; Griessen, R. "Structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Al}_{1-x}\text{H}_y$ gradient thin films: a combinatorial approach. ", APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING 84 (1-2): 77-85 (2006)
- [6] Kazutoshi Miwa; Nobuko Ohba; Shin-ichi Towata; Yuko Nakamori; Andreas Züttel; Shin-ichi Orimo, "First-principles study on thermodynamical stability of metal borohydrides: Aluminum borohydride $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ", Journal of Alloys and Compounds (2006) accepted, JALCOM-D-06-01699R1
- [7] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, Shin-Ichi Orimo, "Tetrahydroborates as New Hydrogen Storage Materials", Scripta Materialia (Elsevier) (2006) submitted as contribution to the Viewpoint Set.

Bewertung 2006 und Ausblick 2007

Im Jahr 2006 konnten wir wichtige Fortschritte im Projekt erzielen. Der atomistische Mechanismus der Wasserstoffsorption wird Schritt für Schritt aufgeklärt. Mit der Kenntnis des Mechanismus sollten wir in der Lage sein die komplexen Hydride direkt aus den Elementen zu synthetisieren was natürlich ein grosses wirtschaftliches Potential hat.

Anfang 2007 ist geplant ein neues Proposal für ein Nachfolgeprojekt beim BFE einzureichen. Schwerpunkte sind Isotopenaustausch ($\text{H} \leftrightarrow \text{D}$) einerseits um den Zusammenhang zwischen den Schwingungsmoden (Wasserstoff Phononen Zustandsdichte) und der Stabilität der Hydride zu untersuchen und andererseits um die Mobilität des Wasserstoffs im Gitter (Diffusion) und dessen Zusammenhang mit der Kinetik zu analysieren. Durch den Einsatz von Simulationen mittels Finiten Elementen soll das Potential abgeschätzt werden wie die Kenntnis von Materialparametern über Simulation in Rückschlüsse über das reale Systemverhalten einfließen können. Damit wollen wir einen wesentlichen Beitrag zum potentiellen Technologietransfer in reale Systeme liefern. Weiter möchten wir im Folgeprojekt mit Infrarot- und Ramanspektroskopie die Wasserstoffbindungen an der Oberfläche und im Volumen untersuchen und diese spektroskopischen Resultate mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) unter Druck zu kombinieren um die makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften auf atomarem Niveau erklären zu können. Dieses Projekt ist Basis unseres Beitrages zum IEA Task 22.

Wir planen einen zweiten Projektvorschlag einzureichen unter dem Arbeitstitel „Hydrogen Safety & Instruments“ mit Schwergewicht auf der Erforschung und Entwicklung von Instrumenten um Wasserstoff zu detektieren und die Wasserstoff Wechselwirkung mit Materialien zu untersuchen, welche sicherheitsrelevant sind. Die Teilnahme an einem Industrienahen Workshop (StorHy) hat aufgezeigt, dass der Detektion von Wasserstoff in der Anwendung grosse Wichtigkeit beigemessen wird und momentan noch unbefriedigt gelöst ist. Zudem möchten wir die Reaktivität und Passivierung der Oberflächen komplexer Hydride in verschiedenen Atmosphären untersuchen um so die physikalischen Grundlagen für die Anwendung der komplexen Hydride als Wasserstoffspeicher zu schaffen. Die ersten Versuche mittels XPS haben uns wertvolle Informationen gegeben, wie solche Grundlagen erarbeitet werden können. Im Zuge dessen werden wir Anfang 2007 das Spektrometer durch einen neuen Analysator und Röntgenquelle erweitern um die Messperformance auf das notwendige Mass zu steigern. Durch die Erneuerung des Spektrometers Anfang 2007 wird die

Messgeschwindigkeit des Spektrometers um einen Faktor >20 erhöht, womit dieser Zusammenhang zu untersuchen. Dadurch sollte es uns nun möglich werden, die chemischen Zustände an der Oberfläche über Verschiebungen der Photoelektronen-Peaks zu analysieren. Dies ist bei dem bestehenden System auf Grund der beschränkten Zählrate nicht schlüssig möglich, da Messgeschwindigkeit und Messgenauigkeit nicht gleichzeitig realisiert werden können. Wir möchten die Erfahrungen bei der Desorption im Vakuum, welche dieses Jahr gesammelt werden konnten, Messungen unter anderen Druckbedingungen gegenüberstellen. Dadurch soll die nun aufgeworfene Frage nach den Zersetzungsprodukten in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks angegangen werden. Dies hat für die Anwendung sicherheitsrelevante Konsequenzen haben.

Referenzen

- [1] Allison D.A., Johansson G., Allan C.J., Siegbahn H., Allison J., Siegbahn K., "Molecular Spectroscopy by Means of ESCA V. Boron Compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1, 269 (1972/73)
- [2] Kowalczyk S.P., Ley L., McFeely F.R., Pollak R.A., Shirley D.A., "X-Ray Photoemission from Sodium and Lithium" *PRB*, 8(9), 3583 (1973)