

Schlussbericht 2007, 31. August 2007

Wasserstoffspeicherung in Metall- und komplexen Hydriden

Autor und Koautoren	Michael Bielmann, Andreas Züttel
beauftragte Institution	Empa Materials Sciences and Technology
Adresse	Dept. Environment, Energy and Mobility
Telefon, E-mail, Internetadresse	(+41) (44) 823 4038, andreas.zuettel@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

Das Projekt widmet sich der Untersuchung und dem Verständnis der Tetrahydroborate, welche in unserer Gruppe 2001 als weltweite Pioniere gestartet wurde. In der Zwischenzeit ist das Potential dieser Klasse von Materialien anerkannt. Speziell intensiv wurde an LiBH₄ gearbeitet, welches mit 18mass% die höchste Wasserstoffspeicherdichte der Familie besitzt. Im Zuge der Arbeiten konnte die Raumtemperaturstruktur mittels Röntgen- und Neutronendiffraktion bestimmt werden. Die Stabilität konnte durch thermodynamische Untersuchungen mittels Differential Scanning Calorimetry mit H₂-Druckzelle bestimmt und ein „vollständiges“ Energiediagramm des Materials erstellt und modelliert werden. Wir konnten zeigen, dass die Aktivierungsenergie unter Zumischung von SiO₂ wesentlich reduziert wird. Dieser katalytische Effekt ist bis heute noch nicht verstanden, zeigt aber, dass es möglich ist, die hohe Desorptionstemperatur durch geeignete Katalysatoren zu reduzieren – ein Schritt der für eine potentielle Anwendung wesentlich ist. Der Desorptionsmechanismus wurde mit einem speziell umgerüsteten Oberflächenanalysesystem und mittels Magnetschweibewaage untersucht. Speziell im Unterdruckbereich geht ein substantieller Anteil an Borwasserstoff-Verbindungen in die Gasphase übergeht. Diese Beobachtung ist in Bezug auf die Reversibilität und Sicherheit von zentraler Bedeutung. Die Identifizierung des Desorptionsmechanismus gestaltet sich angesichts der komplexen Verbindungen als Herausforderung. Durch die direkte Synthese von LiBH₄ aus den Elementen, welche erstmals gelang, ist jetzt aber die Herstellung von isotopenreinen Proben in Reichweite gerückt und damit auch die Aufschlüsselung der Desorptionsprodukte. Dies stellt ein wesentlicher Schritt im Verständnis des Desorptionsmechanismus dar. Dies zeigt auch die Reversibilität prinzipiell gegeben ist. Durch die pausenlose Neu- und Weiterentwicklung neuer Methoden als auch den Ausbau unserer experimentellen Möglichkeiten mit dem Transfer an die EMPA im Jahre 2006/2007 haben wir unsere Position weiter ausbauen können.

1. Einleitung

Als wir 2001 mit der Untersuchung von Tetrahydroboranaten begannen, waren wir die einzige Forschungsgruppe weltweit, welche sich mit dieser Klasse von komplexen Hydriden beschäftigte. Unsere Publikation Züttel A, Wenger P, Rentsch S, et al., „LiBH₄ a new hydrogen storage material“ JOURNAL OF POWER SOURCES 118 (1-2) (2003), pp. 1-7 wurde bereits über 75 mal zitiert und gehört zu den wichtigsten Referenzen für die Wasserstoffspeicherung in den Boranaten. Mit dem Schritt von den konventionellen Metallhydriden zu den komplexen Hydriden d.h. den Boranaten konnten wir die gravimetrische Wasserstoff Speicherdichte um eine Größenordnung (Faktor 10) erhöhen.

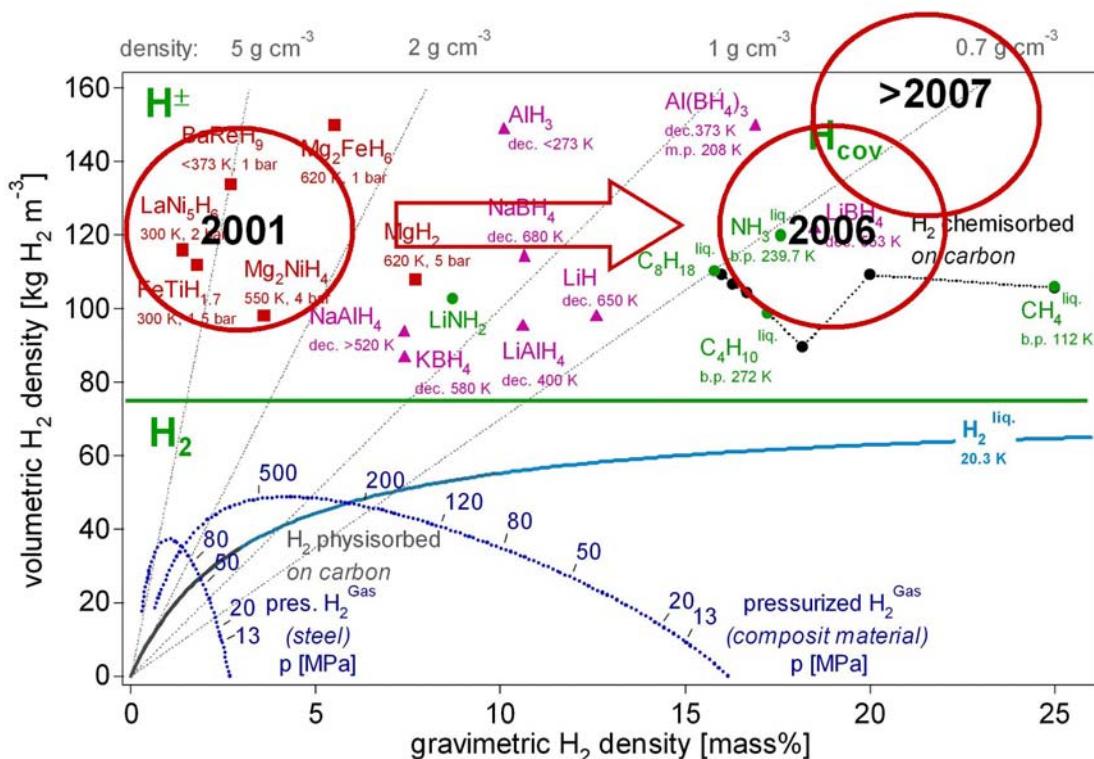


Fig. 1. Volumetrische und gravimetrische Wasserstoffdichte in den Speichermaterialien. Der enorme Fortschritt zwischen den Jahren 2001 und 2006 ist rot markiert.

Die vielen kritischen Stimmen, die es anfänglich gegen die komplexen Hydride als Wasserstoffspeicher und insbesondere gegen die Boranate gab sind inzwischen verstummt. Am letzten IEA Task 22 Workshop haben sehr viele Gruppen arbeiten an Boranaten vorgestellt.

Im Verlauf des Projektes haben wir folgende Themen intensiv und erfolgreich bearbeitet:

- Struktur der Boranate, insbesondere Li
- Energiediagramm der komplexen Hydride
- Reversibilität der Boranate
- Synthese der Boranate aus den Elementen
- Desorptionsmechanismus der Boranate

- Katalyse der Wasserstoffdesorption aus den komplexen Hydriden

Die komplexen Hydride, im Besonderen die Boranate, offerieren eine sehr grosse gravimetrische Wasserstoff Speicherdichte. Sehr wenig ist bisher über den Mechanismus der Wasserstoff Sorption und über die physikalischen Eigenschaften dieser Materialien bekannt. Die Schweiz ist dank den hervorragenden Arbeiten, welche durch die Unterstützung des BFE durchgeführt werden konnten, heute an der Spitze der weltweiten Forschung an Wasserstoff Speichermaterialien.

2. Untersuchung der Desorptionsprodukte und Oberflächenchemie von LiBH_4 mittels X-ray Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Massenspektrometrie (MS)

Komplexe Hydride unterscheiden sich wesentlich von klassischen Metallhydriden in ihrem Desorptionsmechanismus, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Klassische Metallhydride werden häufig banalisiert als „Wasserstoffschwämme“ bezeichnet. Der Wasserstoff wird während der Adsorption in Zwischengitterplätze eingebaut und die Desorption wird thermisch initiiert. Komplexe Hydride unterscheiden sich Grundlegend von diesem Mechanismus. Wasserstoff ist ein notwendiges Element bei der Synthese dieser Materialien und der Desorptionsmechanismus kann als Zersetzung dieser Materialien angesehen werden.

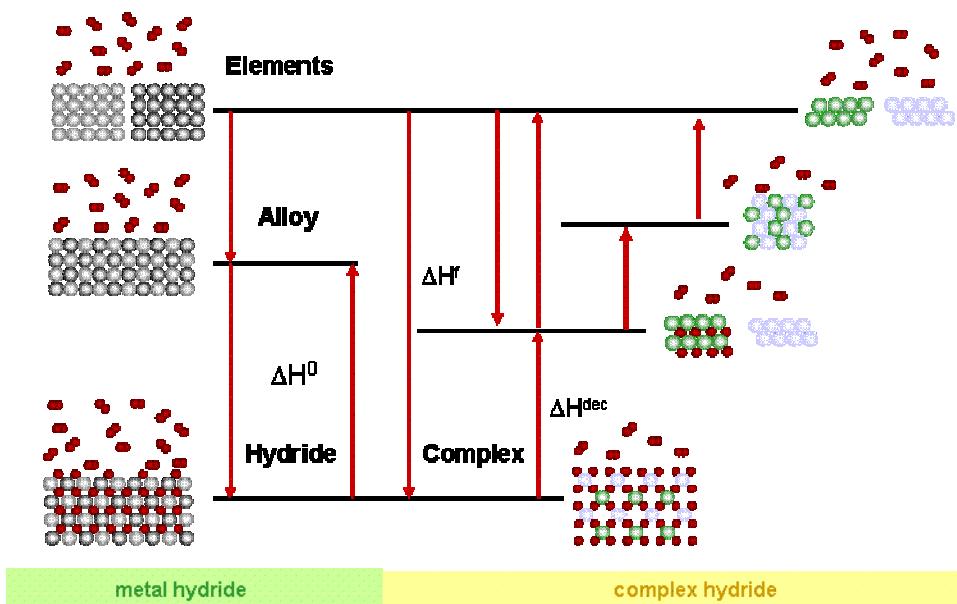


Fig. 1 : Adsorptions und Desorptionsmechanismus von Metallhydriden und komplexen Hydriden

Bei der Desorption erfolgt eine Zersetzung, welche zu einem mehrphasigen Endzustand führen. Diese Zersetzung erfolgt in mehreren Stufen. Dabei haben Modellrechnungen basierend auf Density Functional Theory (DFT) gezeigt, dass metastabile Borwasserstoff-Cluster entstehen können. Boranate weisen einen niedrigen Siedepunkt und konsequenterweise einen hohen Dampfdruck bei niedriger Temperatur auf, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Es ist also durchaus denkbar, dass während der Desorption von LiBH_4 Borwasserstoff-Verbindungen in die Gasphase übergehen. Dies ist aus 2 Gründen unerwünscht:

- Verlust eines essentiellen Bindungspartners -> Beeinträchtigung der Reversibilität

- Borwasserstoff-Verbindungen in der Gasphase -> Negative Effekte für Systemkomponenten (FuelCells) und Gesundheit (Toxizität für Mensch und Umwelt)

Compound	M.P. [°C]	B.P. [°C]
B_2H_6	-166	-92
B_4H_{10}	-121	-18
B_5H_9	-47	60
B_5H_{11}	-123	63
B_6H_{10}	-62	108
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	100	213

Tabelle 1 : Schmelzpunkt (M.P.) und Siedepunkt (B.P.) ausgewählter Borwasserstoffverbindungen [1]

Bei einer Zersetzung von LiBH_4 gemäss $\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiH} + \text{B} + 3/2 \text{ H}_2$ wird eine H_2 -Desorption von maximal 14%_{mass} erwartet [2]. Die Desorption von LiBH_4 wurde als Funktion des Drucks mittels Magnetschwebewaage untersucht (Fig. 2). Bei dieser Methode wird die Massenänderung einer Probe gemessen um Rückschlüsse auf Adsorptions- und Desorptionsprozesse zu ziehen. Während der Massenverlust bei 1 bar im Wesentlichen den Erwartungen entsprechen und Lösungsansätze für Drücke > 1 bar existieren, ist der hohe Massenverlust im Bereich < 1 bar nicht durch die Desorption von Wasserstoff erkläbar. Dabei ist zu beachten, dass die Magnetschwebewaage nicht selektiv ist, d.h. den Massenverlust von der Probe über alle Massen detektiert. Der hohe Massenverlust von 26% unter Vakuumbedingungen deutet darauf hin, dass zusätzliche Verbindungen zum Wasserstoff desorbiert werden und diesen Massenverlust bewirkt.

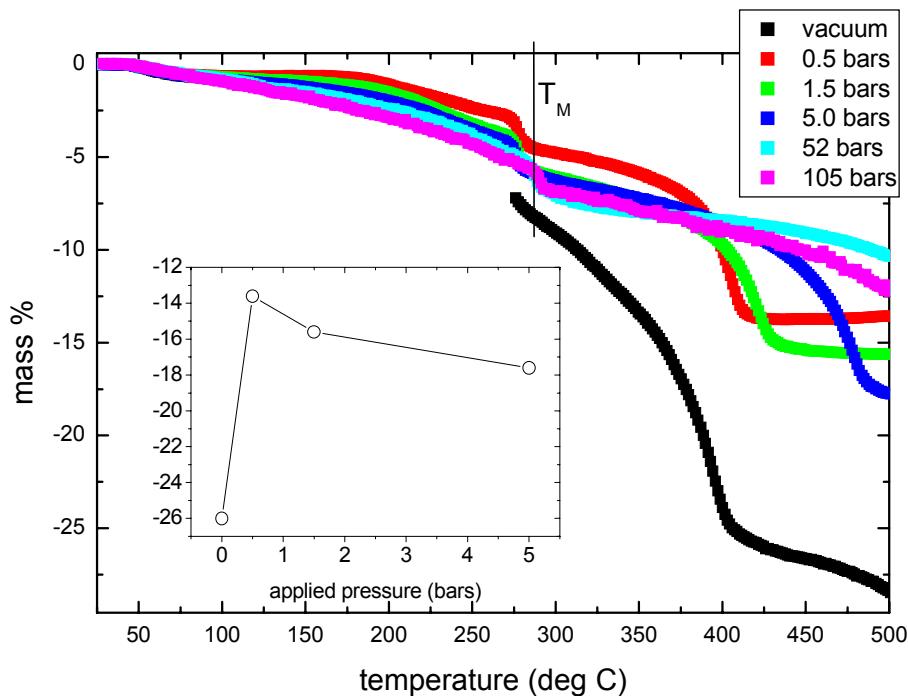


Fig. 2 Desorptionsmessungen mittels Magnetschwebewaage als Funktion des Drucks und der Temperatur

Aus diesem Grunde sollte untersucht werden, welche Verbindungen während der Desorption in die Gasphase freigesetzt werden und wie sich die Oberfläche chemisch verändert. Zur Untersuchung dieser Vorgänge wurden im Verlaufe des Jahres 2006 Desorptionsexperimente mittels Photoelektronenspektrometrie (XPS) und Massenspektrometrie (MS) unter UHV Bedingungen durchgeführt, Methoden welche element- und massenspezifisch sind. Zur Durchführung dieser Experimente waren wesentliche Modifikationen des bestehenden XPS/MS-Systems notwendig, welche nachfolgend beschrieben werden:

2.1. PROBENPRÄPARATION

Wegen der Reaktivität von LiBH_4 mit Wasser und Sauerstoff muss eine Probenpräparation und Transfer unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Zu diesem Zweck wurde eine Argonpräparationskammer umgebaut und mit einem magnetischen Transfersystem ausgerüstet, welche direkt an das Oberflächenanalysesystem gekoppelt ist (Fig. 3). Durch dieses System wurden solche Messungen überhaupt erst ermöglicht.



Fig. 3 : Argonkammer mit magnetischem Transfersystem in das Oberflächenanalysesystem zur Präparation von reaktiven Proben unter Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff.

2.1.1. Manipulator

Die Desorption/Zersetzung von komplexen Hydriden wird über die Probentemperatur gesteuert. Deshalb musste eine Probenheizung zu entwickeln, welche eine präzise Temperaturkontrolle erlaubt. Während dies unter Atmosphärenbedingungen kein Problem darstellt, ist dies unter UHV Bedingungen sehr komplex. Die Probenheizung erlaubte uns die genaue Temperaturkontrolle mit einer Präzision von 1°C mit einer Grenztemperatur von ca. 400°C .

2.1.2. XPS/MS Analysesystem

Durch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) können Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung einer Probe gemessen werden, während durch Massenspektrometrie die

Massenverteilung in der Gasphase gemessen wird. Unser System ist dabei so ausgelegt, dass beide Messungen gleichzeitig an der selben Probe ermöglicht werden uns somit eine direkte Korrelation zwischen beiden Informationen bei einer gegebenen Temperatur möglich ist. Erste Versuche an LiBH₄ während dem Jahr 2006 haben gezeigt, dass LiBH₄ nahe dem Schmelzpunkt (284°C) wesentliche Mengen an Verbindungen höherer Masse desorbiert (Fig. 4). Somit kann gefolgert werden, dass unter UHV Bedingungen nicht nur Wasserstoff sondern auch andere Verbindungen entstehen und in die Gasphase übergehen.

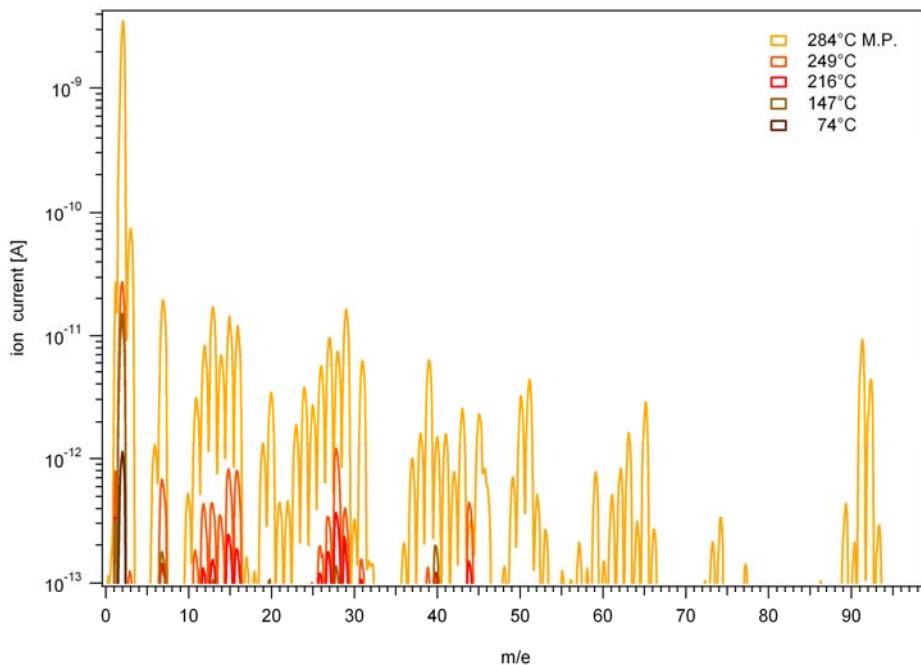


Fig. 4 : Massenspektren der Desorptionsprodukte in die Gasphase als Funktion der Temperatur von LiBH₄ unter UHV Bedingungen

Eine Aufschlüsselung dieser Verbindungen ist jedoch bisher nicht gelungen. Dies deshalb, weil Borwas- serstoffverbindungen unter Ionisation – der Grundprozess bei der MS Analyse – in mehrere Fragmente zerfallen und somit die Zuordnung von Masse und Verbindung nicht mehr eindeutig ist [3,4,5]. Unter Berücksichtigung der ESCA Messungen (Fig. 5) konnte festgestellt werden, dass eine Reduktion des Verhältnisses B/Li mit steigender Temperatur eintritt, welches stark darauf hinweist, dass die beobachteten Verbindungen höherer Masse tatsächlich auf Borverbindungen zurückzuführen sind.

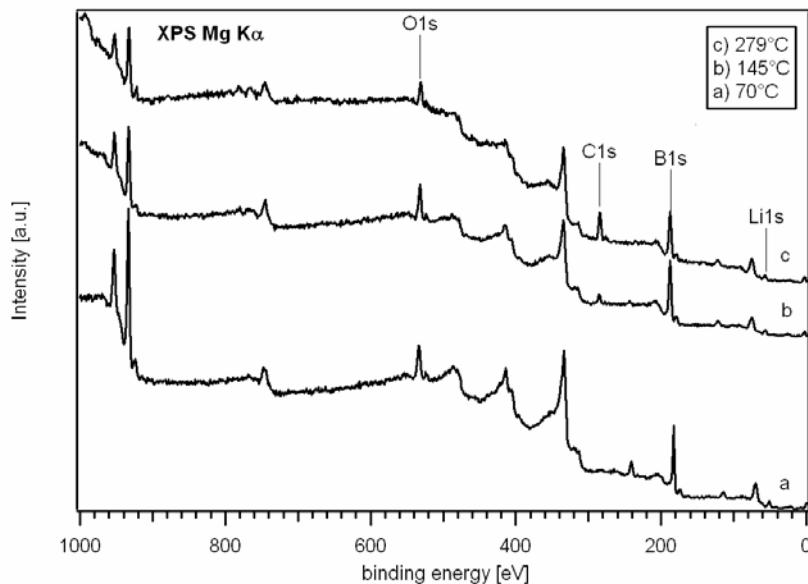


Fig. 5 : ESCA Übersichtsspektren von LiBH_4 als Funktion der Temperatur. Nicht explizit identifizierte Signale sind auf den Probenhalter (Cu) zurückzuführen.

Während der zweiten Hälfte des Jahres 2006 wurden deshalb Anstrengungen unternommen, analoge Messungen auf die gesamte Familie der Alkaliborhydride auszuweiten (LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4) um entsprechende Zusammenhänge zwischen Schmelzpunkt und desorbierten Borwasserstoff-Verbindungen herzustellen. Dies war in diesem Setup leider nicht erfolgreich, da der Schmelzpunkt für diese Verbindungen oberhalb der maximal erreichbaren Temperatur für das Manipulatorsystem liegt.

Zusammenfassend haben die Messungen gezeigt, dass die Methode in der Lage ist, einzigartige Informationen über die Desorption zu ermitteln, aber bedingt durch die Komplexität der Proben an seine Grenze gelangt ist. Es konnten folgende Einschränkungen festgestellt werden:

- Limitierte Probenmanipulator temperatur (max. 400°C)
- ESCA Messungen durch die Aquisitionszeit limitiert
- Massenspektrum zur Dekonvolution zu komplex

Ende 2006 wurde das System von der Universität Freiburg in die neuen Lokalitäten der Gruppe „Wasserstoff und Energie“ an die EMPA in Dübendorf transferiert. Da es sich beim bestehenden ESCA um ein altes System handelt, welches nicht mehr dokumentiert ist, war es nicht möglich, das System zu transferieren und an der EMPA wieder in Betrieb zu nehmen. Deshalb wurde entschieden, das System von Grund auf zu erneuern. Durch diesen Umbau war es möglich, diese Messtechnologie für uns zu erhalten und die Einschränkungen, welche sich in den Messungen im Verlauf des Jahres 2006 aufgezeigt haben, so weit als möglich auszuräumen. Der Umbau schlug dabei mit einer Investition von 200kFr wesentlich niedriger zu Buche als eine entsprechende Neuanschaffung eines Gesamtsystems (>700kFr), welche für die Gruppe nicht tragbar gewesen wäre.

2.2. TOTALERNEUERUNG ESCA/MS-OBERFLÄCHENANALYSESYSTEM

Aufgrund der nicht nachvollziehbaren Verknüpfung zwischen Anoden- und Analysatorelektronik, welche noch auf Röhrentechnologie basierte, haben wir uns entschlossen beide Teilsysteme auszutauschen. Durch den Einsatz einer neuen Röntgenanode (300W Mg/Al vs. 240W Mg/Al) und eines neuen Analysators (SPECS Phoibos 100 5Channeltron) wird bei verbesserter Auflösung eine Erhöhung der Messgeschwindigkeit um einen Faktor >20 erreicht. Dies ist speziell für die Messung von komplexen Hydriden wichtig, da diese aus leichten Elementen bestehen, welche einen geringen Photoelektronen-Wirkungsquerschnitt aufweisen und wenige Rumpfniveaus besitzen, welche zur Analyse herangezogen werden können[6,7]. Gleichzeitig soll noch im Verlauf des Jahres 2007 die Probenheizung so umgebaut werden, dass auch die höheren Schmelzpunkte von NaBH_4 und KBH_4 erreichbar werden und somit eine vollständige Analyse der gesamten Alkaliboranate möglich wird.

Die Umbauarbeiten gestalteten sich als sehr umfangreich. Das gesamte Anlagenkonzept (Fig. 6) musste vollständig überarbeitet werden und die Elektronik/Elektrik wurde grösstenteils ausgetauscht.

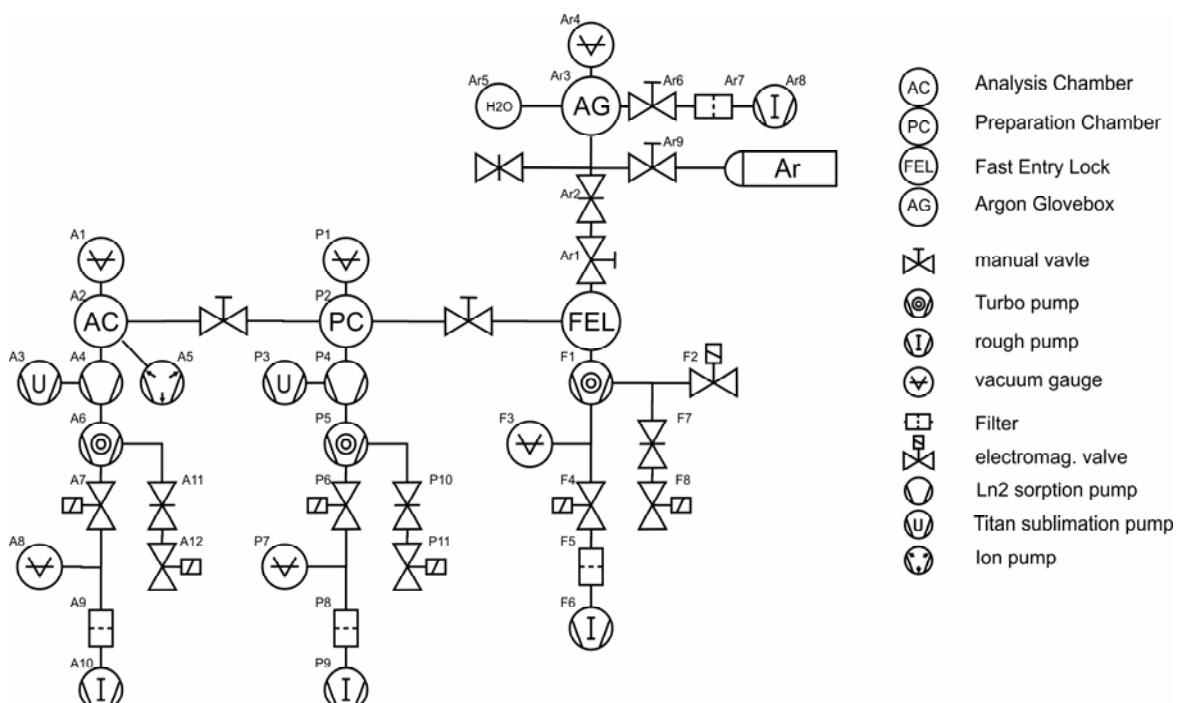


Fig. 6 : Anlagenkonzept ESCA/MS 2007+ mit gekoppelter Argonpräparationskammer

2.3. WEITERES VORGEHEN

Eine Aufschlüsselung der gemessenen Desorptionsspektren unter UHV Bedingungen (Fig. 4) soll vorangetrieben werden um das unerklärte Verhalten des Materials im Druckbereich $p < 1\text{ bar}$ über ein Verständnis der Zwischenschritte aufzuschlüsseln. Bei jetzigem Vorgehen ist dies zu komplex. Grund dafür ist die massive Fragmentierung von Borwasserstoffen unter Elektronenbeschuss, welche zur Ionisation während der Massenspektrometriemessung verwendet werden. Eine wesentliche Vereinfachung kann erreicht werden, indem Proben aus isotopenreinem Bor verwenden werden. Dadurch wird die Anzahl möglicher Fragmente um einen Faktor 3 – 6 verringert, was eine Aufschlüsselung wesentlich vereinfacht(Fig. 7). Solche Proben sind leider nicht kommerziell erhältlich. Im Jahr 2007 sind uns aber aber wesentliche Durchbrüche bei der direkten Synthese von LiBH_4 aus den Elementen gelungen, was eine Synthese von isotopenreinem LiBH_4 in Reichweite rückt. Des Weiteren wird durch die direkte Synthese auf ein Lösungsmittel verzichtet, welches in bisherigen, kommerziellen Produkten als Verunreinigung präsent sind. Dies wird sich weiter vereinfachend auswirken.

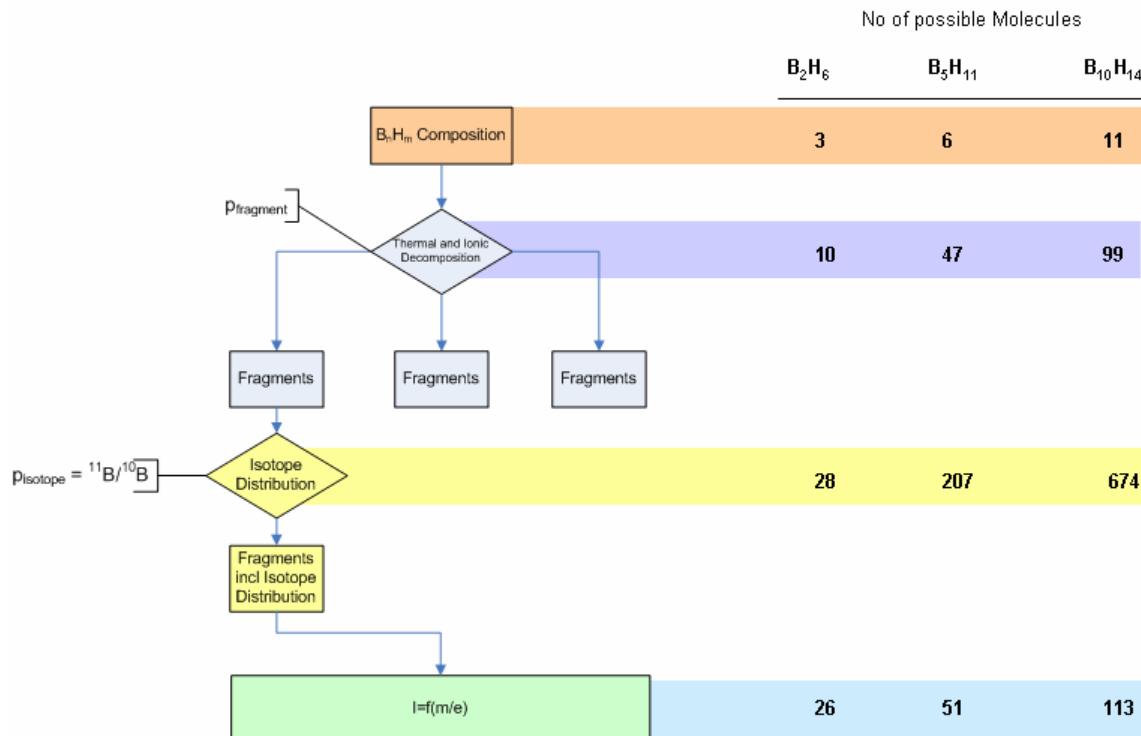


Fig. 7: Defragmentierung von Borwasserstoffen. Die Isotopenverteilung bewirkt eine massive Erhöhung der möglichen Massenfragmente. Als Beispiel wurden drei mögliche Borwasserstoff-Verbindungen aufgeführt. Das Messsignal $I=m/e$ ist eine Überlappung dieser Signale. Durch isotopenreine Proben kann die Anzahl möglicher Fragmente und Massen dramatisch reduziert werden. Durch die Eliminierung der Lösungsmittelverunreinigungen können weitere Überlappungen mit Borwasserstoff-Fragmenten verhindert werden.

2.4. NEUENTWICKLUNG PCT-SORPTIONSANALYSE

Die thermodynamische Charakterisierung von neuen Hydriden erfolgte bis dato erfolgreich über Druck-Konzentrations-Isothermen basierend auf dem Massenfluss-Konzept, welches in der Gruppe entwickelt wurde. Dieses System basiert auf der Messung der Menge Wasserstoffs welche zur Probe zugeführt wird bei gleichzeitiger Messung des Drucks bei einer gegebenen Temperatur. Dieses Konzept hat sich in der Vergangenheit sehr bewährt. Das bisher verwendete System hatte jedoch den Nachteil eines hohen Systemvolumens, welches als systematischer Fehler in die Messung eingeht. Dadurch wurde auch eine Mindestmenge an Probenmaterial vorgegeben, welches für eine Messung eingesetzt werden muss. Speziell bei komplexen Hydriden, welche teilweise nicht kommerziell erhältlich sind und in den meisten Fällen noch nicht reversibel sind, ist dies problematisch. Häufig lässt die Geringe zur Verfügung stehende Probenmenge keine saubere Charakterisierung zu, da die notwendige Probenmenge für eine Messung zu hoch ist. Es ist also wünschenswert, dieses Systemvolumen auf das technisch machbare Minimum zu reduzieren. Diese Aufgabe wurde während dem Jahr 2006 angegangen und über mehrere Prototypen vorangetrieben. Der dritte Prototyp befindet sich nun im praktischen Einsatz und stellt seine Leistungsfähigkeit unter Beweis (Fig. 8).

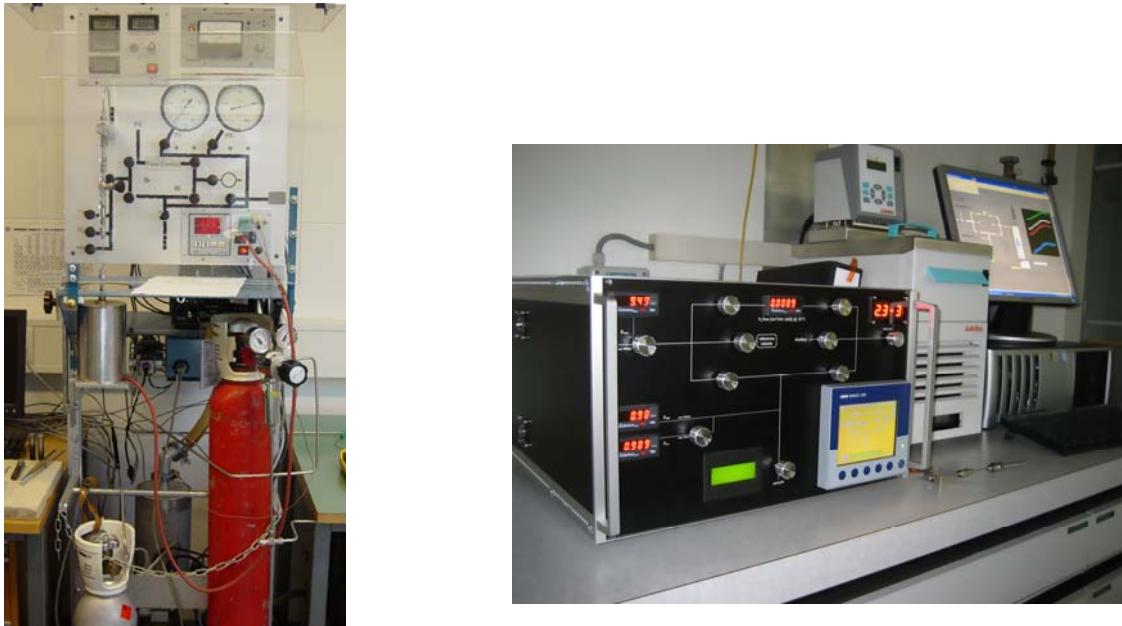


Fig. 8 Gegenüberstellung des Alten (links) und neuen (rechts) pcT-Messsystems. Durch den konsequenten Einsatz neuer Druckventiltechnologien und voll digitaler Ausführung sind wesentliche, systembedingte Einschränkungen für kleinvolumige Proben eliminiert worden.

Durch den konsequenten Einsatz neuester Technologien konnten viele wesentliche Verbesserungen im Vergleich zum alten System erreichen:

Massnahme	Systemverbesserung
Einsatz von volldigitalen Drucksensoren mit integrierter, Mikroprozessor gesteuerter Temperaturkorrektur	Verringerung des Messfehlers von 0.5% auf 0.01%
Einsatz von Gasdrucktechnik mit geringem Todvolumen	Verringerung des Systemtodvolumens von 30cm ³ auf 4cm ³ und folglich Reduktion der Probenmenge um einen Faktor 8.
Neuer Massenflussmesser	Erhöhung des Maximaldruckbereichs von 20bar auf 40bar
Integration eines Referenzvolumens	Messung der Kinetik nach der Sieverts-Methode bei Drücken bis 200bar
Thermische Stabilisierung des Systems	Reduktion des Einflusses von Temperaturschwankungen des Labors und drastische Verbesserung der Datenqualität bei Langzeitmessungen

Aufgrund der Verwendung eines vollständig neuen Gassystems mussten zuerst neue Montagekonzepte erarbeitet werden, da das System kompakt aufgebaut werden musste, um eine thermische Stabilisierung im Gehäuse realisieren zu können. Da das Tod-Volumen um einen Faktor 8 gesenkt wurde, musste gleichzeitig die Dichtigkeit des Systems um mindestens denselben Faktor gesteigert werden, um denselben Beitrag am systematischen Fehler aufgrund der Gasdiffusion zu gewährleisten. Auf Grund der hohen Diffusivität von Wasserstoff in Kombination mit den involvierten hohen Drücken musste der Lecksuchansatz – bisher mit Helium als Arbeitsgas – verworfen werden und mit Wasser-

stoff in Kombination mit einem sensiblen Wasserstoffdetektor gearbeitet werden. Durch die erarbeiteten Montageprozesse und den Einsatz von Wasserstoff als Lecksuchgas konnten die gesetzten Ziele bezüglich Dichtigkeit erreicht werden. Referenzmessungen an LaNi₅ als Standard waren sehr vielversprechend: Die notwendige Probenmenge konnte massiv reduziert werden (Fig. 9). Somit wurde das Planungsziel für das Gerät erreicht und die Entwicklung des Prototypen ist in der Finalisierung.

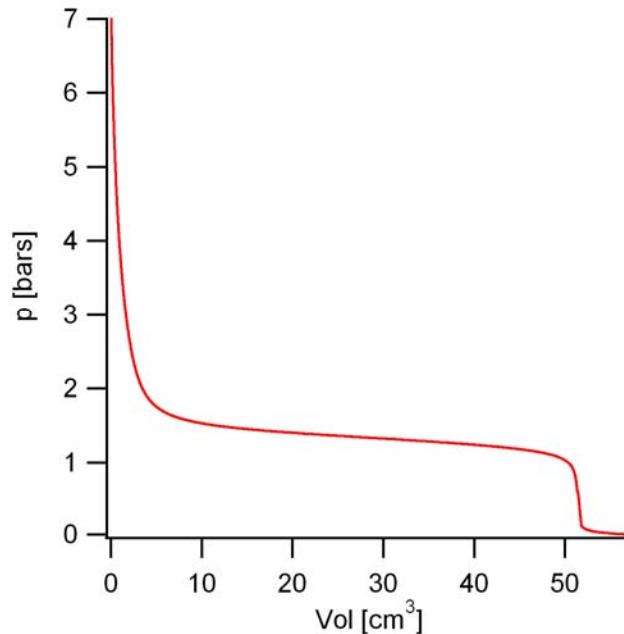


Fig. 9 : Referenzmessung mit dem neuen pcT-System an LaNi₅ (Probenmenge 350mg). Diese Messung mit einer so geringen Probenmenge wäre mit dem alten Messsystem undenkbar gewesen.

2.5. ANGESTREBTE UND IN AUSFÜHRUNG BEFINDLICHE WEITERENTWICKLUNGEN

Wir streben an, das neue pcT-System als Standard-Messgerät zur thermodynamischen Charakterisierung in unserem Labor einzuführen. Dabei soll eine kontinuierliche Weiterentwicklung stattfinden.

Folgende Aspekte befinden sich seit Anfang 2007 in Entwicklung und deren Abschluss ist in diesem Jahr geplant:

- Entwicklung eines Probenofens für kleinvolumige Probenzylinder (Raumtemperatur-600°C) des Systems
- Kopplung der pcT-Methode mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry). Dies beinhaltet die Entwicklung eines Ofens mit Referenzprobe und basiert auf der Messung der Wärmeflüsse zwischen Ofen, Probe und Referenzprobe. Dadurch können die zwei grundlegenden thermodynamischen Charakterisierungsmethoden vereint werden. Dies erfordert die Überarbeitung des digitalen Messkonzepts (Fig. 10).

Eine Reihe weiterer Entwicklungen befinden sich in der Konzeptionsphase für die Periode 2008+

- Implementierung einer Druckregelung bei der Desorption. Dies würde die Desorption bei konstantem Druck anstelle von konstantem Fluss ermöglichen. Dies erfordert wahrscheinlich ein vollständig neues Konzept. Möglicherweise ist die Integration der Funktionen des heuti-

gen Systems mit dieser Funktion technisch nicht machbar und stellt eine separate Messmethode dar. Abklärungen sind im Gange.

- Automatisierung des manuellen Systems. Momentan existieren keine automatischen Ventilsysteme, welche die Anforderungen (bidirektionaler Gasfluss, niedriges Tod-Volumen, 200bar) erfüllen. Eine Automatisierung mittels Schrittmotoren wurde teilweise beim Aufbau schon vorgesehen. Die Entwicklung der automatisierten Ventile ist noch ausstehend, aber die Vorgehensweise ist ausgearbeitet. Das zentrale Problem stellt die Detektion der Zustände „geschlossen“ und „offen“ dar, welche sich zeitlich durch Abnutzung verändern. Deshalb muss der Antrieb über eine Drehmomentkontrolle verfügen, welche jedoch auch das höhere Moment in der Anlaufphase zu verkraften vermag. („Ventilfestsitzen“)

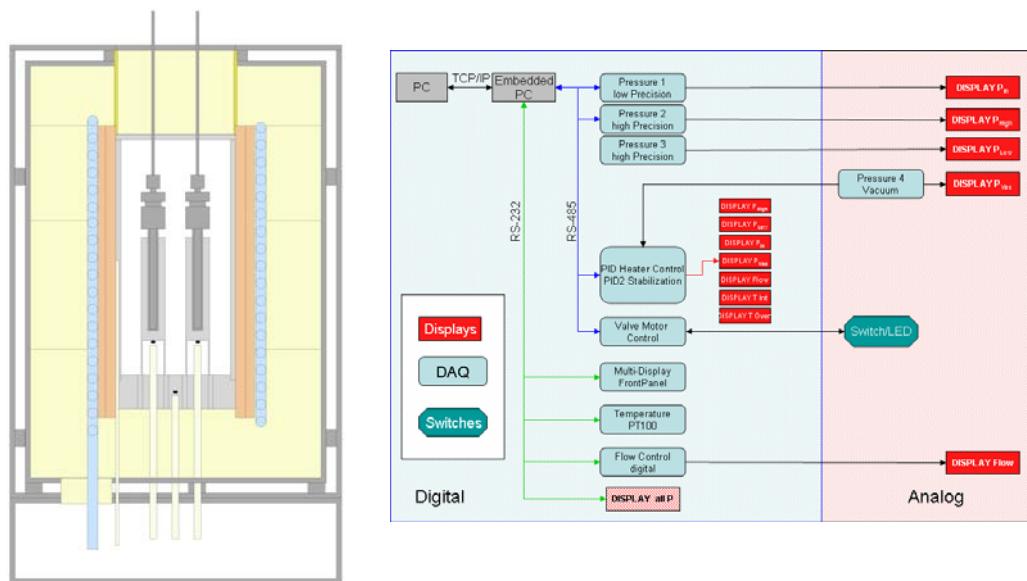


Fig. 10 Probeofen (links) für DSC (Differential Scanning Calorimetry) kombiniert mit pcT (rechts) (Pressure-Concentration-Isotherm) Messungen. Die Temperatur der Probe, des Ofens und einer Referenzprobe wird gleichzeitig gemessen und daraus während der Messung der Wärmefluss berechnet. Der Ofen ist dafür entwickelt, mit kleinen Proben zu arbeiten und unter hohem Wasserstoffdruck zu arbeiten. Die Temperaturmessung und Differenzen müssen hochpräzise ermittelt werden, weshalb ein spezielles Temperaturmessmodul in das pcT-Anlagenkonzept eingekoppelt werden muss. Dies erfordert eine Änderung des bestehenden Datenerfassungskonzepts (Rechts: Konzept 2008+).

3. Bewertung 2007 und Ausblick 2008+

Im Jahr 2007 konnten Erfolge auf breiter Front verzeichnet werden. Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Borhydride der Gruppe Wasserstoff und Energie erfährt weltweit breite Anerkennung, was unter anderem auch durch die breiten Aktivitäten auf diesem Gebiet belegt wird. Vor allem auch beim DOE wurden die Aktivitäten auf dem Gebiet der komplexen Hydride massiv ausgeweitet.

Im Jahr 2007 konnten wir nun den Beweis antreten, dass LiBH_4 über eine direkte Synthese aus den Elementen gewonnen werden kann. Dies ist ein essentieller Schritt, beweist dies doch die prinzipielle Reversibilität des Systems. Des Weiteren erlaubt es uns, in naher Zukunft Proben aus isotopenreinen Elementen und ohne Lösungsmittel herzustellen. Dies wird uns erlauben, die Hürden bei der Aufschlüsselung der Desorptionsprodukte im Vakuum zu überwinden. Ein Verständnis der beobachteten Desorptionsprodukte im Unterdruckbereich ist von essentieller Bedeutung nicht nur für die Reversibilität sondern auch für Aspekte der Sicherheit. Eine Freisetzung von Borwasserstoffen ist aus gesundheitlichen und technischen Gründen nicht wünschenswert. Betrachtungen bezüglich Sicherheit von komplexen Hydriden sind in der Gemeinschaft praktisch unvertreten, wie sich bei einer Teilnahme an der 2nd ESSHS (European Summer School on Hydrogen Safety) gezeigt hat. Durch die Entwicklungen in der Gruppe, welche beständig vorangetrieben werden, können wir uns eine Positionierung an der Spitze des Gebiets sichern. Uns stehen einzigartige Messmethoden zur Verfügung, welche uns die Beantwortung von aussergewöhnlichen Fragestellungen erlaubt.

Als Ausblick für das Jahr 2008 stehen folgende Stossrichtungen im Zentrum.

Die Aspekte der Systemintegration und Wasserstoffsicherheit sollen in einem Projektvorschlag PAHSIS (Physical Aspects of Hydrides for System Integration and Safety) untersucht werden. In diesem Projekt wird die Oberflächenreakтивität und die Dekompositionsmechanismen inkl. der Desorptionsprodukte von Borhydriden untersucht. Diese Aspekte sind, wie aus den Arbeiten im vorliegenden Projekt hervorgeht, essentiell für die Systemintegration und Sicherheit. Durch die nun vorhandenen experimentellen Möglichkeiten haben wir uns eine herausragende Position erarbeitet. Diese Fragestellungen wurden bisher unzureichend behandelt, sind aber für die spätere Anwendung von zentraler Bedeutung. Auch die thermischen Eigenschaften und das Verhalten von komplexen Hydriden bezüglich des Wärmetransportes und Wärmeaustausch sind bisher ungeklärt – ein unakzeptables Versäumnis, um diese Materialien zur Anwendung zu bringen. Während ein gewisser Erfahrungsschatz für Metallhydide besteht, fehlt dieser für komplexe Hydride vollständig. Diese Aktivitäten ist unser Beitrag an den IEA Task 19 (Hydrogen Safety).

Als Nachfolgeprojekt zur Wasserstoffspeicherung in komplexen Hydriden ist das Projekt COMPhy (Hydrogen Storage in new complex Hydrides) in Vorbereitung. Grosse Fortschritte bezüglich Struktur, Energiediagramm und der direkten Synthese von LiBH_4 wurden im vorliegenden Projekt erreicht. Ungeklärt bleiben die Adsorptions- und Desorptionsmechanismen als auch die Rolle des Katalysators. Dieser Herausforderung werden wir uns in CompHy annehmen. Die lokale Umgebung des Katalysator (z.b. Ti-Atome) wird mittels EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) und Raman-Spektroskopie angegangen. Diese Arbeiten werden durch die Modellierung des $[\text{BH}_4^-]$ Komplexes und der Wasserstoffdynamik im Gitter während der Desorption ergänzt. Die Messungen werden durch UV-vis Spektroskopie und Isotopenaustausch-Versuche (Wasserstoff-Deuterium) mit dem Schlussziel vervollständigt, den Mechanismus der Wasserstoffsorptionsreaktion und die physikalischen Eigenschaften als Funktion der Wasserstoffbeladung detaillierter erklären zu können. Diese Arbeiten stellen unseren Beitrag zum IEA Task 22 dar.

Wie aus einer Pressemitteilung am 29.August 2007 ersichtlich (NZZ, „Swatch steigt ins Energiegeschäft ein – Swatch und Groupe e gründen Firma für Erneuerbare Energie“), beginnt das Thema Wasserstoff-Produktion und das Schliessen der Energiekette Erneuerbare Energie-Wasserstoff weitreichendes Interesse zu erwecken. Diese Aufgabe erfordert fundiertes Fachwissen. Wir haben die zentrale Rolle dessen früh erkannt und von unserer Gruppe wurde schon Anfang 2007 der Projektvorschlag REPROHy (Renewable Production of Hydrogen) dazu unterbreitet. Im Zuge der Projektausarbeitung wurden viele Kontakte mit der Industrie geknüpft, was nicht zuletzt am regen Interesse am Workshop „Nationale Initiative zur Produktion von Wasserstoff aus Erneuerbarer Energie“ belegt werden kann. Diese Arbeiten sind als Beitrag zum IEA Task 18 geplant.

4. Nationale Zusammenarbeit

- Werner Hirschi, montena emc sa, CH-1728 Rossens
- Michael Höckel, HTI Biel
- Hydropole, Wasserstoffverein (Ausstellung WHEC in Lyon, Swiss Hydrogen report)
- Rainer Warth, Hybiom Startup Projekt, www.hybiom.com
- Ernest Burkhalter, IHT Industrie Haute Technologie, CH-1870 Monthey 1

5. Internationale Zusammenarbeit

- IEA Hydrogen Task 18: "Evaluation of Integrated Demonstration Systems", Task Leader S. Schoenung
- IEA Hydrogen Task 22: Hydrogen Implementation Agreement: Project H-12: "Stability and reversibility of boranates for hydrogen storage."
- Vrije Universiteit Amsterdam (gemeinsame Publikationen)
- Toyota central R & D in Nagoya Japan (gemeinsame Publikationen)
- Tohoku University, Senday Japan (gemeinsame Publikationen)
- IEA Hydrogen Task 19: An International Collaboration in Hydrogen Safety

6. Publikationsliste 2003-2007

- 1) A. Züttel, "Materials for Hydrogen Storage", Materials today Sept. (2003), pp. 24-33.
- 2) P. Sudan; A. Züttel; P. Mauron; C. Emmenegger; P. Wenger; L. Schlapbach, "Physisorption of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", CARBON 41, No. 12 (2003), pp 2377-2383
- 3) O. Gutfleisch; N. Schlorke-de Boer; N. Ismail; M. Herrich; A. Walton; J. Speight; I. R. Harris; A. S. Pratt; A. Züttel, "Hydrogenation properties of nanocrystalline Mg- and Mg₂Ni-based compounds modified with platinum group metals (PGMs)", J. Alloys and Compounds 356 (2003), pp 598-602
- 4) S. Orimo; A. Züttel; L. Schlapbach; G. Majer; T. Fukunaga; H. Fujii, "Hydrogen interaction with carbon nanostructures: current situation and future prospects", J. Alloys and Compounds 356 (2003), pp 716-719
- 5) P. Mauron; C. Emmenegger; P. Sudan; P. Wenger; S. Rentsch; A. Züttel, "Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO", Diamond and Related Materials 12, Is. 3-7 (2003), pp. 780-785.
- 6) Becher M; Haluska M; Hirscher M; Quintel A; Skakalova V; Dettlaff-Weglikovska U; Chen X; Hulman M; Choi Y; Roth S; Meregalli V; Parrinello M; Strobel R; Jorissen L; Kappes MM; Fink J; Züttel A; Stepanek I; Bernier P, "Hydrogen storage in carbon nanotubes", Comptes Rendus Physique 4, Iss 9 (2003), pp. 1055-1062.
- 7) Emmenegger C; Mauron P; Sudan P; Wenger P; Hermann V; Gallay R; Züttel A, "Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials", J. Power Sources 124, Iss 1 (2003), pp. 321-329

- 8) Andreas Züttel, "Hydrogen storage methods", Review, *Naturwissenschaften* 91 (2004), Springer-Verlag Heidelberg, pp. 157-172
- 9) A. Züttel, "Hydrogen Storage and Distribution Systems", *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* (2005), 12:3 (2007), pp. 343-365
- 10) A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, "Model for the Hydrogen Adsorption on Carbon Nanostructures", *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 78 (2004), pp. 941-946
- 11) A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, "Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials", *Materials Science & Engineering B* 108:1-2 (2004), pp. 9-18
- 12) S. Orimo, Y. Nakamori; A. Züttel, "Material properties of MBH₄ (M = Li, Na, and K)", *Materials Science & Engineering B* 108:1-2 (2004), pp. 51-53
- 13) A. Ansón, M. Benham, J. Jagiello, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, A. Züttel, P. Sudan and M. T. Martínez, "Hydrogen adsorption on a single-walled carbon nanotube material: a comparative study of three different adsorption techniques", *Nanotechnology* 15 (2004), pp. 1503-1508.
- 14) Terry James Frankcombe, Geert-Jan Kroes, Andreas Züttel, "Theoretical calculation of the energy of formation of LiBH₄", *Chemical Physics Letters* 405:1-3 (2005), pp. 73-78..
- 15) R. Gremaud,^a A. Borgschulte, J. L. M. van Mechelen, W. Lohstroh, H. Schreuders, A. Züttel, B. Dam, and R. Griessen, "Formation of Mg-Al hydride phases by the thin ⁷⁵Al compositional gradient method", *Appl. Phys. Letters* (2005), accepted
- 16) Talyzin, AV; Tsybin, YO; Peera, AA; Schaub, TM; Marshall, AG; Sundqvist, B; Mauron, P; Züttel, A; Billups, WE., "Synthesis of C₅₉H_x and C₅₈H_x fullerenes stabilized by hydrogen. J. of Physical Chemistry B" 109:12 (2005), pp. 5403-5405.
- 17) Talyzin AV, Tsybin YO, Schaub TM, Mauron P, Shulga YM, Züttel A, Sundqvist B, Marshall AG, „Composition of hydrofullerene mixtures produced by go reaction with hydrogen gas revealed by high-resolution mass spectrometry“, *J. of Physical Chemistry B* 109:26 (2005), pp. 12742-12747.
- 18) Borgschulte A, Rector JH, Dam B, Griessen R., Züttel A., „The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption“, *J. of Catalysis* 235:2 (2005), pp., 353 - 358
- 19) Nobuko Ohba, Kazutoshi Miwa, Masakazu Aoki, Tatsuo Noritake, Shin-ichi Towata, Yuko Nakamori, Shin-ichi Orimo, and Andreas Züttel, "First-principles study on the stability of intermediate compounds of LiBH₄", *Phys. Rev. B* 74, 075110 (2006)
- 20) S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel; "Dehydriding and rehydriding reactions of LiBH₄", *J. Alloys and Compounds* 404 (2005), pp. 427-430
- 21) R. Gremaud, A. Borgschulte, W. Lohstroh, H. Schreuders, A. Züttel, B. Dam, R. Griessen; "Ti-catalyzed Mg 2: A reversible hydrogen storage material", *J. of Alloys and Compounds* 404 (2005), pp. 775 – 778
- 22) D. Thiele, E. Lopez-Camacho Colmenarejo, B. Grobety, A. Züttel, "Synthesis of Carbon nanotubes on La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ as Substrate", *J. of Sensors and Actuators B*, submitted
- 23) T. Matsunaga, F. Buchter, P. Mauron, M. Bielman, Y. Nakamori, S. Orimo, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata and A. Züttel, "Hydrogen Storage Properties of Mg 2", *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 18 May 2007

- 24) 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, submitted
- 25) Yuko Nakamori, Kazutoshi Miwa, Akihito Ninomiya, Haiwen Li, Nobuko Ohba, Shinichi 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)
- 26) Shin-Ichi Orimo, Yuko Nakamori, Nobuko Ohba, Kazutoshi Miwa, Masakazu Aoki, Shin-ichi Towata, and Andreas Züttel, "Experimental studies on intermediate compound of LiBH₄", Appl. Phys. Lett. 89, 021920 (2006)
- 27) Gremaud, R; Borgschulte, A; Chacon, C; Van Mechelen, JLM; Schreuders, H; Zuttel, A; Hjorvarsson, B; Dam, B; Griessen, R. "Structural and optical properties of Mg_xAl_{1-x}Hy gradient thin films: a combinatorial approach.", APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING 84 (1-2): 77-85 (2006)
- 28) Kazutoshi Miwa, Nobuko Ohba, Shin-ichi Towata, Yuko Nakamori, Andreas Züttel and Shin-ichi Orimo, "First-principles study on thermodynamical stability of metal borohydrides: Aluminum borohydride Al(BH₄)₃", Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, Available online 4 January 2007
- 29) Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, Shin-Ichi Orimo, "Tetrahydroborates as New Hydrogen Storage Materials", Scripta Materialia 56:10 (2007), pp. 823-828
- 30) H.-W. Li, S. Orimo, Y. Nakamori, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata and A. Züttel, "Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities", Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof, Available online 12 March 2007

7. Präsentationen 2003 - 2007

- 31) A. Züttel, "Hydrogen Density in Nanostructured Carbon, Metals and Complex Materials", Invited talk, E-MRS Spring Meeting 2003, Strasbourg, France, 10. 6. 2003
- 32) A. Züttel, "Hydrogen Storage Materials: Metals, Carbon and Complexes", invited talk, Sommerschool "Towards a Hydrogen-based Society", Humlebæk, Denmark 15. 8. 2003.
- 33) A. Züttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", talk, HYPOTHESIS V (HYdrogen POwer THEoretical and Engineering Solutions), International Symposium, Porto Conte, Italy, 9. 9. 2003
- 34) A. Züttel, "Synthesis of supported, nanosstructured, high porosity carbon as electrode material", poster, International Nano Conference, St. Gallen, Switzerland, 9. – 11. 9. 2003
- 35) A. Züttel, "New concept of electrical switching by nanostructured CNT-decorated contacts", poster, International Nano Conference, St. Gallen, Switzerland, 9. – 11. 9. 2003
- 36) A. Züttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", invited talk, IMRA Europe S.A., Sophia Antipolis, France, 6. 10. 2003.
- 37) A. Züttel, "Demonstration eines Wasserstoff angetriebenen Pistenfahrzeuges", invited talk, Generalversammlung Hydropole, Bern, Switzerland, 9. 10. 2003.

- 38) A. Züttel, "Hydrogen Storage Methods and Materials", invited talk, Bayerische Motoren Werke (BMW), München, Germany 31. 10. 2003
- 39) A. Züttel, "Expertenbericht über die Evaluation im 6. Rahmenprogramm der EU", invited talk, Pavillion ETH Zürich, Switzerland 5. 11. 2003
- 40) A. Züttel, "Wasserstoffspeicher", invited talk, Internationaler Deutscher Wasserstoff Energietag, Essen, Germany 11. 2. 2004.
- 41) A. Züttel, "Hydrogen, the energy carrier for a sustainable future", Inaugurale Rede, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands 19. 2. 2004.
- 42) A. Züttel, "The Materials Challenge in Hydrogen Storage", invited keynote lecture, Netherlands' Catalysis & Chemistry Conference 2004, Noordwijkerhout, The Netherlands, 9. 3. 2004.
- 43) A. Züttel, "Hydrogen Storage Methods", invited seminar, Forschungsbereich Allg. Energie, PSI, Villigen, Switzerland, 1. 4. 2004
- 44) A. Züttel, "The Hydrogen Storage Challange", invited colloquium, LIC, University of Leiden, Leiden, The Netherlands, 7. 4. 2004.
- 45) A. Züttel, "Hydrogen in Nanostructures", invited talk, E-MRS Symposium I "Key future nanosystems for renewable energy", Strasbourg, France, 28. 5. 2004.
- 46) A. Züttel, "Hydrogen in Nanostructures and Complexes", invited talk" EU5 Project "FUCHSIA" Final Review Meeting, Dresden, Germany, 24. 6. 2004.
- 47) A. Züttel, "Eigenschaften von Nanostrukturen", Probevorlesung Habilitation, Science Faculty University of Fribourg, Switzerland, 28. 6. 2004
- 48) A. Züttel, "Hydrogen in Complex Hydrides", invited talk, Workshop of the International Energy Agency Task 17 "Solid and Liquid Hydrogen Storage", Bergen, Norway, 9. 7. 2004.
- 49) A. Züttel, "The Complexity of New Hydrides", invited plenary lecture, International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Krakow, Poland, 6. 9. 2004.
- 50) A. Züttel, "Materials for Hydrogen Storage", invited plenary talk, Nanophase Materials, VII Italian Meeting, Aula del Convegni, CNR Roma, Italy, 16-17. September 2004.
- 51) A. Züttel, "Nanomaterials for Hydrogen Storage", invited lecturer, iNANOSCHOOL Nanoscience PhD Graduate School 2004 Fuglsocentret, Ebeltoft, Denmark, 12. 10. 2004.
- 52) A. Züttel, "Physical Properties of LiBH₄", invited seminar, Vrije Universiteit Amsterdam, Faculty of Sciences, Division of Physics and Astronomy, Amsterdam, The Netherlands, 19. 10. 2004
- 53) A. Züttel, "State of the art of hydrogen storage technologies", invited lecture, JRC-IE training workshop on "Mapping European knowledge on Hydrogen Storage", Petten, The Netherlands, 28. 10. 2004
- 54) A. Züttel, "Der Beginn der Wasserstoff-Evolution", invited plenary lecture, Impulstag Brennstoffzellen, HTI Biel, 12. 11. 2004
- 55) A. Züttel, "Hydrogen Storage Materials", invited keynote lecture, H2NET seminar: Hydrogen Storage Materials (joint meeting with Royal Society of Chemistry Industrial Inorganic Chemicals Sector), University of Birmighm, 16. 12. 2004

- 56) A. Züttel, "Hydrogen, the Energy Carrier for the Future?", invited seminar, of Metallurgy and Materials, Main Lecture Theatre (NG08), University of Birmingham, United Kingdom, 17. 12. 2004.
- 57) A. Züttel, "Hydrogen in Nanostructures, Metals and Complexes", invited Seminar, University of Göttingen, Germany 25. 1. 2005
- 58) A. Züttel, "Physical Limitations of Hydrogen Storage", invited Colloquium, ETH Zürich, Switzerland, 2. 2. 2005
- 59) A. Züttel, "Limitierte Ressourcen und Klimawandel", invited talk, Groupe Industriel du canton de Fribourg, Switzerland, 3. 3. 2005
- 60) A. Züttel, "Hydrogen, the energy carrier for the Future?", invited lecture, Energia sostenibile: l'idrogeno... e altro, Trieste, Italy 16. 3. 2005
- 61) A. Züttel, "Physical Properties of Borohydrides for Hydrogen Storage", invited talk, Université de Trois Rivieres, Quebec, Canada, 15. 4. 2005
- 62) A. Züttel, "Physical Properties of Borohydrides for Hydrogen Storage", invited lecture, ACTS Workshop, Nunspeet, The Netherlands, 25. 4. 2005
- 63) A. Züttel, "Physical Properties of Borohydrides for Hydrogen Storage", talk, E-MRS Spring Meeting 2005, Symposium L, Strasbourg, France, 31. 5. 2005
- 64) A. Züttel, "Technical Overview: Status and System Perspectives", invited talk, International Partnership for The Hydrogen Economy (IPHE), Hydrogen Storage Technology Conference, Lucca, Italy, 20. 6. 2005
- 65) A. Züttel, "Overview of State-of-the-art in Metal Hydrides", invited talk, International Partnership for The Hydrogen Economy (IPHE), Hydrogen Storage Technology Conference, Lucca, Italy, 20. 6. 2005
- 66) A. Züttel, "The energy storage limits of metal hydride batteries", invited talk, Toyota Seminar at PSI, Villigen, Switzerland, 5. 7. 2005
- 67) A. Züttel, "Structure, Stability, and Reversibility of Borohydrides", invited talk, Gordon Research Conference: Hydrogen-Metal Systems, Colby College, Waterville, ME, USA, 11. 7. 2005
- 68) A. Züttel, "Hydrogen the Energy Carrier of the Future?", invited talk, PSCC 2005, Tutorial: "Future energy sources and technologies for electricity systems", Liège, Belgium, 22. 8. 2005.
- 69) A. Züttel, "Overview of the state of solid hydrogen storage and related R&D issues", invited lecture, Joint research commission, Petten, The Netherlands, 17. 10. 2005
- 70) A. Züttel, "Materials challenges for 10mass% hydrogen storage in Li-B-H system", invited talk, NEDO review conference, Tokyo, Japan, 21. 10. 2005
- 71) A. Züttel, "Structure and thermodynamic properties of complex hydrides", invited talk, International Energy Agency Task 17 review, Takeshina, Japan, 25. 10. 2005.
- 72) A. Züttel, "Storage of hydrogen", invited talk, ACTS workshop, Nunspeet, The Netherlands, 4. 11. 2005
- 73) F. Buchter and A. Züttel, "Experimental determination of the structure and electronic charge density of complex hydrides", poster, International conference on Low-Carbon fuels, EMPA Academie, Dübendorf, Switzerland, 8. 11. 2005
- A. A. Züttel, "Complex Hydrides, the big Step Forward", talk, Department day, University of Fribourg, 16. 12. 2005

- 74) A. Züttel, "Fundamentals of hydrogen storage", invited talk, NIS Colloquia "Nanosstructured materials for hydrogen storage: role of surfaces and interfaces", Villa Gualino Torino, Italy, 17. 11. 2005
- 75) A. Züttel, "H₂ storage - measurement and characterisation, testing and modelling", invited talk, European Commission, Workshop: Future Needs for Research Infrastructure in Energy, Brussels, 24. 1. 2006
- 76) A. Züttel, "The Potential of Borohydrides as hydrogen storage materials", invited talk, Denmark Technical University, Lyngby, Denmark, 26. 1. 2006.
- 77) A. Züttel, "Wasserstoff der Energieträger der Zukunft?", invited talk, Rotary Club Bern, Switzerland, 28. 2. 2006
- 78) A. Züttel, "The materials challenge for hydrogen storage", invited talk, Deutsche physikalische Gesellschaft (DPG), Jahrestagung, FV Metal- and Materials Physics, Dresden, Deutschland, 28. 3. 2006
- 79) A. Züttel, "The structure of p-element complex hydrides", invited talk, 8th SINQ Users Meeting, PSI, Villigen, Switzerland, 10. 5. 2006
- 80) A. Züttel, "New Approches for Solid Hydrogen Storage", invited talk, Predicting Catalysis: Ammonia Production from First Principles, Final symposium EC-network, Lorentz Center, University of Leiden, The Netherlands, 23. 6. 2006
- 81) A. Züttel, "Conventional Hydrogen Storage", invited lecturer, Summer School on 'Materials for the hydrogen economy', Reykjavik, Iceland, 27. 6. 2006
- 82) A. Züttel, "New Hydrogen Storage Materials", invited lecturer, Summer School on 'Materials for the hydrogen economy', Reykjavik, Iceland, 28. 6. 2006
- 83) A. Züttel, "Hydrogen in Materials: Potentials and Limitations", invited colloquium, Physikalisches Kolloquium, Fachbereich Physik der Universität Stuttgart, Max-Planck-Institute für Festkörper- und Metallforschung Stuttgart, 18. July 2006, Stuttgart, Germany
- 84) A. Züttel, "Properties of Boranates", invited talk, FuncHy 2006, Workshop of the Helmholtz Initiative, Functional Materials for mobile Hydrogen Storage, 21. September 2006, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany
- 85) A. Züttel, "Physical Properties of Tetrahydroborates", invited colloquium, TOYOTA Central R&D Labs., Inc., 10. November 2006, Nagakute, Aichi, 480-1192, Japan
- 86) A. Züttel, "Future Challenges in Complex Hydrides", invited talk, EU RTN COSY Workshop, 23. November 2006, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany
- 87) A. Züttel, "Materials for hydrogen Storage", invited talk, IDECAT – CNR / INSTM Conference on Catalysis for Sustainable Energy Production, 29. November (2006), Sesto Fiorentino, Firenze, Italy
- 88) A. Züttel, "New experimental and theoretical approaches for the properties of complex hydrides", invited Seminar (Brian F. G. Johnson), Department of Chemistry, 17.01.2007, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge, UK CB2 1EW.
- 89) Philippe Mauron, 'The Potential and Limitations of Hydrogen as an Energy Carrier', invited talk, Gordon Research Conference: Renewable Energy: Solar Fuels, Ventura Beach Marriott, Ventura CA, USA, 21. 01. 2007
- 90) A. Züttel, "Hydrogen storage functions of M-B-H systems", invited talk, New Energy and Industrial Technology Development Organisation (NEDO) REVIEW MEETING, 23.01.2007, MUZA Kawasaki Central Tower, 1310 Omiya-cho, Saiwai-ku Kawasaki City, Kanagawa 212-8554

- 91) A. Züttel, New Energy and Industrial Technology Development Organisation (NEDO), invited talk (Tomoya Matsunaga), 24.01.2007, Toyota Motor Corporation, Material engineering division 3, Higashifuji technical center, Japan
- 92) Philippe Mauron, 'Stability and Reversibility of Boranates for Hydrogen Storage', talk, Task 22 IEA Experts Meeting, Monterey CA, USA, 01. 02. 2007
- 93) Michael Bielmann, 'A short how-to on hydride characterization', talk, Inaugural Symposium Hydrogen & Energy, EMPA Akademie, EMPA, Dübendorf, 16. 02. 2007
- 94) Arndt Remhof, 'Structure and Dynamics of Light Weight Hydrates', talk, Inaugural Symposium Hydrogen & Energy, EMPA Akademie, EMPA, Dübendorf, 16. 02. 2007
- 95) Florian Buchter, 'Experimental determination of the structure and electronic charge density of complex hydrides ', poster, Inaugural symposium of the section 138 Hydrogen & Energy at EMPA, Dübendorf, Switzerland, 16. 02. 2007
- 96) A. Züttel, "Wasserstoff der Energieträger der Zukunft", talk (Exkursion der Lehrerinnen und Lehrer der Naturwissenschaften), 14. 3. 07, EAWAG, Forum Chriesbach, Dübendorf, Switzerland
- 97) A. Züttel, "Properties and Modelling of Tetrahydrobaranates" invited talk, 16.04.2007, MC RTN HYDROGEN, "1st EU RT-Network ""Hydrogen""", Shell Laboratories, Amsterdam, The Netherlands
- 98) Michael Bielmann, 'Desorption Characteristics and by-products of LiBH₄', talk, MC RTN HYDROGEN, 1st EU RT-Network "Hydrogen", Shell Laboratories, Amsterdam, The Netherlands, 17. 04. 2007
- 99) Andreas Borgschulte, 'Hydrogen-deuterium exchange reactions to probe surface reactions during the decomposition of NaAlH₄', invited talk, Kick-off meeting of the Marie Curie Reserach and Training Network "Hydrogen", Amsterdam, The Netherlands, 18. 04. 2007
- 100) Philippe Mauron, 'Structure of Ca(BH₄)₂ and reversibility of LiBH₄', talk, FuncHy Meeting, Functional Materials for Mobile Hydrogen Storage, GKSS, Hamburg, Germany, 09. 05. 2007
- 101) Züttel, "Pressurized hydrogen storage", invited talk, 11.05.2007, MC RTN COSY „Complex Solid State Reactions for Energy Efficient Hydrogen Storage "1st Project Meeting and Training Workshop, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany
- 102) Züttel, "Liquid hydrogen storage", invited talk, 11.05.2007, MC RTN COSY „Complex Solid State Reactions for Energy Efficient Hydrogen Storage" 1st Project Meeting and Training Workshop, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany
- 103) Arndt Remhof, 'Structure and Dynamics of Light Weight Hydrates', talk, IEA ExCo visit, EMPA Akademie, EMPA, Dübendorf, 24. 05. 2007
- 104) Andreas Borgschulte, 'Catalysis of hydrogen going into materials', invited talk, Second Educational Workshop of the Sustainable Hydrogen programme of ACTS, Nunspeet, The Netherlands, 25. 05. 2007
- 105) Züttel, "Energy and hydrogen", invited lecturer, 26.05.2007, European School in Materials Science, EU Network of Excellence "Complex Metallic Alloys", MONS Hotel and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia
- 106) Züttel, "Molecular hydrogen storage", invited lecturer, 26.05.2007, European School in Materials Science, EU Network of Excellence "Complex Metallic Alloys", MONS Hotel and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia

- 107) Züttel, "Metal hydrides", invited lecturer, 27.05.2007, European School in Materials Science, EU Network of Excellence "Complex Metallic Alloys", MONS Hotel and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia
- 108) Züttel, "Complex hydrides", invited lecturer, 27.05.2007, European School in Materials Science, EU Network of Excellence "Complex Metallic Alloys", MONS Hotel and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia
- 109) Züttel, "Hydrogen in Materials: Potentials and Limitations", Invited seminar (Thomas Greber), 31. 05. 2007, University of Zürich, Physics Department, Zürich, Switzerland
- 110) Zbigniew Lodzianna, 'Hydrogen storage in boranate compounds', Invited lecture , Risoe National Laboratories, Materials Research Department, Roskilde, Denmark, 07. 06. 2007
- 111) Züttel, "Gibt es eine echte alternative Energie?", Invited talk (Markus Meier, aim Zürich), 12. 06. 2007, Börse Zürich, ConventionPoint, Zürich, Switzerland
- 112) Florian Buchter, 'Dynamical properties of solid LiBH₄ / LiBD₄', talk, NESSHY 18-MONTH GOVERNING BOARD MEETING, Dübendorf, Switzerland (hosted by EMPA), 18. 06. 2007
- 113) Oliver Friedrichs, 'Synthesis of LiBH₄ from the elements', talk, NESSHY 18-MONTH GOVERNING BOARD MEETING, Dübendorf, Switzerland (hosted by EMPA), 18. 06. 2007
- 114) A. Züttel, "Hydrogen Storage Properties of Mg 2", Talk, 18. 06. 2007, NESSHY 18-MONTH GOVERNING BOARD MEETING, Dübendorf, Switzerland (hosted by EMPA)
- 115) Züttel, "Hydrogen storage materials: Potentials and Limitations", invited keynote lecture, 5. 7. 2007, Royal Society of Chemistry, University College London, England
- 116) Arndt Remhof, 'Structure and Dynamics of LiBD₄', poster, Gordon Research Conference: Hydrogen in MetalsColby College, Waterville, Maine, USA, 08. 07. 2007
- 117) Philippe Mauron, 'Stability and Reversibility of LiBH₄', poster , Gordon Research Conference: Hydrogen in MetalsColby College, Waterville, Maine, USA, 08. 07. 2007
- 118) Oliver Friedrichs, 'Synthesis of LiBH₄ from the elements', poster , Gordon Research Conference: Hydrogen in MetalsColby College, Waterville, Maine, USA, 08. 07. 2007
- 119) Philippe Mauron, 'Stability and Reversibility of LiBH₄', talk , Workshop EMPA-FZK, FZK Karlsruhe, Germany, 18. 07. 2007
- 120) Florian Buchter, 'Structure of Ca(BD₄)₂/Ca(BH₄)₂', talk, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 18. 07. 2007
- 121) Arndt Remhof, 'Dynamics of Borohydrides', talk, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 18. 07. 2007
- 122) Oliver Friedrichs, 'Synthesis of LiBH₄ from the elements', talk, Worshop EMPA-FZK, FZK Karlsruhe, Germany, 18. 07. 2007
- 123) Andreas Borgschulte, 'H-D exchange reactions to probe surface reactions during the decomposition of hydrides', talk, Workshop EMPA-FZK, FZK Karlsruhe, Germany, 18. 07. 2007
- 124) Andreas Züttel, 'Neue Ergebnisse zu Komplexen Hydriden als Wasserstoffspeicher', talk , BMW Forschung und Technik, 24. 07. 2007

- 125) Michael Bielmann, 'Hydrogen Desorption from LiBH₄ under UHV conditions', talk,
2nd European Summer School for Hydrogen Safety (ESSHS), 03. 08. 2007

8. Referenzen

- [1] C.L. Yu, S.H. Bauer, „Thermochemistry of the boranes“, J. Phys. Chem. Ref. Data, 27(4) (1998), 807
- [2] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, "Hydrogen storage properties of LiBH₄", J. Alloys Comp., 356-357 (2003) 515-520
- [3] E. McLaughlin, T. E. Ong, W. Rozett, J. „The monoisotopic Mass Spectra of the Boranes“, Phys. Chem. 75(20), (1971) 3106
- [4] N.N. Greenwood, T.R. Spalding, D. Tylorson, „Anisotropic mass spectra of boron hydrides obtained using high resolution data, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, (1980) 317“
- [5] Y.N. Sukharev, Y.S. Nekrasov, „The computer processing and interpretation of mass spectral information: The reduction of raw mass spectra to monoisotopic form“, Org. Mass. Spec. 11 (1975) 1232
- [6] 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)
- [7] 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)