

Wasserstoffspeicherung in Nanomaterialien

M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, A. Léon, INT

Einleitung

Wasserstoffherstellung und -speicherung gelten als die entscheidenden Kernprobleme, die es beim Einstieg in eine Wasserstoffwirtschaft zu lösen gilt [1, 2]. Für die Speicherung von Wasserstoff in Versuchsfahrzeugen werden bereits erste Speichersysteme mit komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff eingesetzt. Beide Verfahren weisen jedoch prinzipielle Nachteile auf.

Komprimierter Wasserstoff kann beispielsweise in Hochdruckbehältern aus Kompositmaterialien gespeichert werden. Diese müssen jedoch mit Drücken bis zu 700 bar im Dauerbetrieb belastbar sein, damit genügend Brennstoff (ca. 4-5 kg H₂) mitgeführt werden kann, um Fahrzeugreichweiten von 400-500 km zu ermöglichen. Hier gibt es Sicher-

heitsbedenken, falls es zu einem Versagen der Tankstruktur kommen sollte. Darüber hinaus können derzeitige Behälter nicht bei Temperaturen um und unter dem Gefrierpunkt betrieben werden, da die Kompositstruktur bei tiefen Temperaturen zu sehr versprödet und sich die Festigkeit verringert.

Um die gespeicherte Masse im Fahrzeugtank zu erhöhen, stellt flüssiger Wasserstoff mit einer Dichte von 70.8 kg/m³ eine attraktive Alternative dar. Zur Verflüssigung muss das leichte Gas allerdings auf 21 K gekühlt werden, wofür mehr als ein Drittel der im Wasserstoff gespeicherten Energiemenge aufgewendet werden muss. Der Wirkungsgrad verringert sich weiter durch eine langsame Erwärmung des Tankinhalts, so dass derzeit Abdampfverluste von ca. 2-3 % pro Tag in

Kauf genommen werden müssen. Um einen zu hohen Druckaufbau im Kryotank zu verhindern (die kritische Temperatur von H₂ beträgt 32 K) muss der verdampfte Wasserstoff ständig abgelassen werden.

Eine Möglichkeit, diese Nachteile der gasförmigen und flüssigen Speicherung zu umgehen, wäre die Speicherung in einem Material, welches schnell und bei moderaten Temperaturen, große Mengen von Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann. Die Entwicklung eines solchen reversiblen H₂-Speichers stellt eine enorme Herausforderung für Wissenschaftler und Ingenieure dar, und bisher konnte noch kein Material gefunden werden, das allen Anforderungen gleichzeitig entspricht. Obwohl in den letzten 30 Jahren bereits bedeutende Fortschritte hinsichtlich der Speicherkapazität erzielt wurden, haben die Entwicklungen bisher noch keine befriedigende Lösung für eine technische Anwendung im mobilen Betrieb liefern können (siehe Abb. 1).

Nanotechnologie als neuer Ansatz

Seit wenigen Jahren wird deshalb mit neuen materialwissenschaftlichen Ansätzen versucht, das komplexe Problemfeld Wasserstoffspeicherung zu bearbeiten, siehe Abb. 2. Neue Aktivitäten wie die am Forschungszentrum basieren auf einem multidisziplinären Ansatz, der die Fächer Physik, Chemie, Materialwissenschaften und Ingenieurwissenschaften vereinigt. Hier zielen die Arbeiten auf eine Integration von

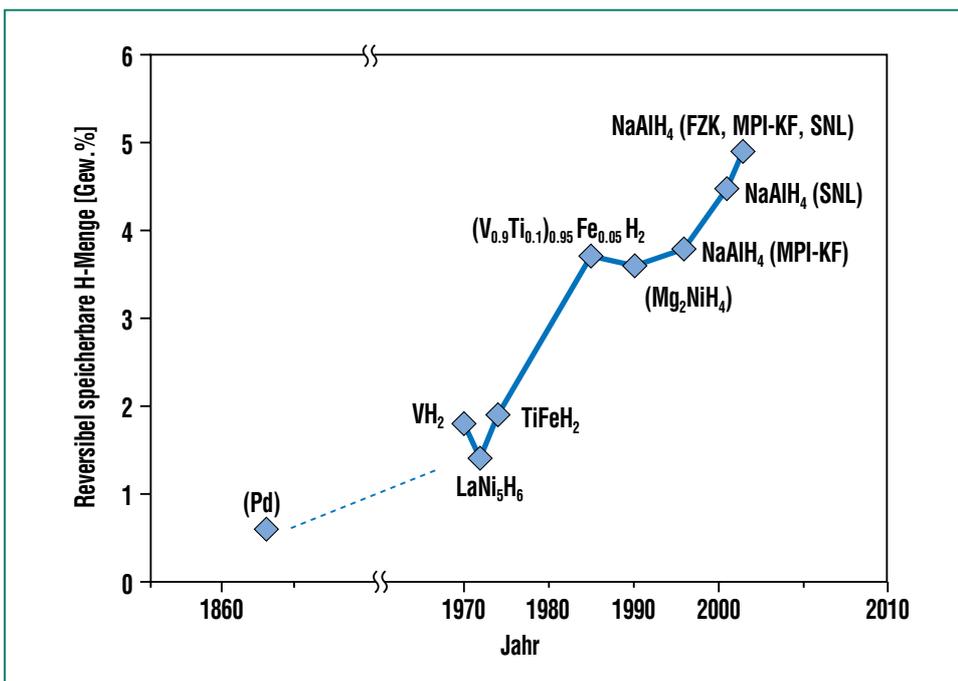


Abb. 1: Entwicklungen von reversiblen Nieder- und Mitteltemperaturspeichermaterialien für Wasserstoff.

Experiment und Theorie, Modellbildung und Simulation, damit Wissenschaftler nicht nur die experimentellen Daten besser verstehen, sondern auch Kernparameter identifizieren können, die bedeutende Fortschritte in der Wasserstofftechnologie und entsprechende zielführende Experimente ermöglichen sollen.

Untersuchungen der letzten Jahre weisen darauf hin, dass nanoskalige Materialien einen besonderen Vorteil für die Wasserstoffspeicherung bieten können, sofern die sich mit der Skala ändernden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen optimal genutzt werden können. Hier spielen typische, mit der Nanoskala in Verbindung stehende Phänomene wie der verstärkte Einfluss von Oberflächenwechselwirkungen, Stofftransport, Materialdefekte, Thermodynamik, Phasenumwandlungen und die Existenz neuer und metastabiler

Phasen eine entscheidende Rolle. Das Verständnis der Zusammenhänge auf der Nanoskala wird als Schlüssel für eine erfolgreiche Neu- bzw. Weiterentwicklung von H-Speichermaterialien angesehen.

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die Arbeiten am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums. Während für die Entwicklung von Physisorptionsmaterialien erste theoretische Berechnungen über die Wechselwirkung von H_2 mit metallorganischen Netzwerken, so genannten MOFs, durchgeführt wurden [3], liegt der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten auf der Entwicklung von Chemisorptionsmaterialien. Bei diesen Systemen hat sich Nanoskaligkeit bereits als vorteilhaft angedeutet. Gleichzeitig sind sie in hohem Maße anwendungsrelevant.

Chemisorptionsmaterialien

Als chancenreiche Wasserstoffträgermaterialien haben sich in neuerer Zeit vor allem die Alanate erwiesen. Diese gehören zu den so genannten „komplexen Hydriden“, welche aus einem komplexen Anion $[AlH_4]^-$ oder $[AlH_6]^{3-}$ und einem entsprechendem Kation (z.B. Na^+) aufgebaut sind. Die Bindung der Wasserstoffatome zum Aluminium kann als kovalent mit einem hohen ionischen Anteil angesehen werden [4], die Bindung des Komplexions zum Kation ist ionisch. Dadurch unterscheiden sich diese Verbindungen wesentlich von den klassischen Metallhydriden, bei denen H-Atome in Tetraeder- und Oktaederlücken eines metallischen Wirtsgitters eingebaut werden. Dennoch gibt es einige Gemeinsamkeiten im Verhalten der Materialien, wenn sie zum Beispiel kugelmahlen und/oder mit Dotierungsmitteln versetzt werden.

Reines, makrokristallines Natriumalanat, $NaAlH_4$, das wegen seines hohen Wasserstoffgehalts von bis zu 7,6 Gew.% und seinen günstigen thermodynamischen Eigenschaften als wichtiger Kandidat für Brennstoffzellenanwendungen angesehen wird, schmilzt z.B. bei $183\text{ }^\circ\text{C}$ und die Schmelze beginnt ab ca. $240\text{ }^\circ\text{C}$ Wasserstoff frei zu setzen. Wenn das Material jedoch kugelmahlen ist, findet eine Desorption bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen, unterhalb des Schmelzpunktes von $NaAlH_4$, statt. Als Zersetzungsprodukt bildet sich zunächst das Hexahydrid Na_3AlH_6 , das bei höheren Tempe-

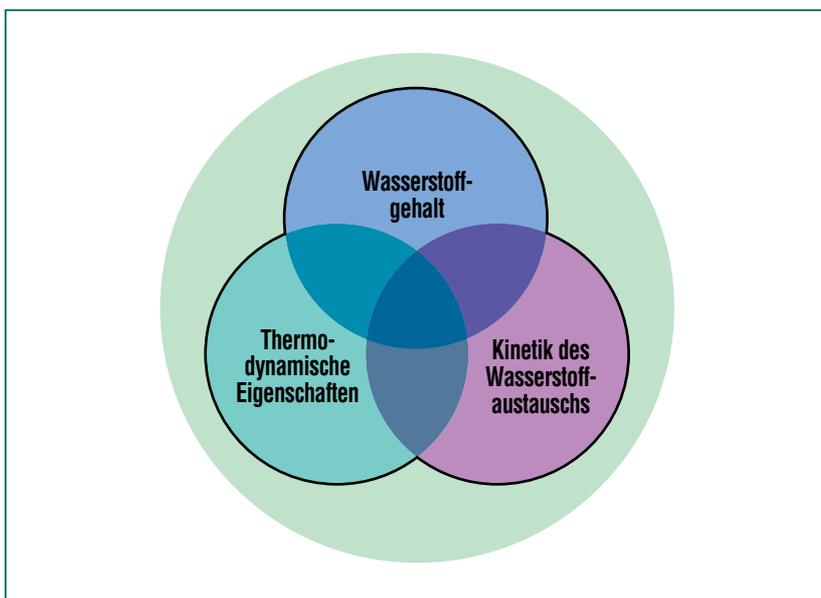
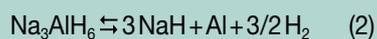


Abb. 2: Problemfelder bei der Entwicklung von Wasserstoffspeichermaterialien.

raturen weiter Wasserstoff freisetzt, so dass sich NaH bildet, siehe Gleichung (1) und (2). Die thermische Zersetzung des NaH findet oberhalb 450 °C statt und wird daher für technische Anwendungen nicht in Betracht gezogen. Die bei einer Anwendung reversibel zugängliche Wasserstoffmenge aus Gleichung (1) und (2) beträgt deshalb maximal 5,6 Gew.% (Abb. 1).



Obwohl Kugelmahlen bei diesem Material bereits zu einer beträchtlichen Erniedrigung der kineti-

schen Barrieren führt, sind noch keine tiefer gehenden Studien über die Ursachen dieser wichtigen Beobachtung durchgeführt worden. Insbesondere ist es noch unklar, ob der Effekt durch den erhöhten Anteil an Grenzflächen, durch eingebrachte Defekte im Material, oder durch eine Kombination von Ursachen hervorgerufen wird. Untersuchungen am INT haben nun ergeben, dass Defekte möglicherweise eine maßgebliche Rolle bei der Phasenumwandlung spielen.

Neue Wasserstoffträgermaterialien auf Alanatbasis

Auf der Suche nach neuen Wasserstoffträgern mit höheren Was-

serstoffgehalten wurden zwei bislang nahezu unbekannte Verbindungen als nanokristalline Pulver in Gramm-Mengen synthetisiert und untersucht. Es handelt sich dabei um Magnesiumalanat ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, theoret. Gehalt 9,3 Gew.% H) und Calciumalanat ($\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, theoret. Gehalt 7,9 Gew.%). In beiden Fällen mussten zunächst Synthesewege erarbeitet und danach grundlegende Struktur- und thermische Eigenschaften ermittelt werden.

Dabei zeigte sich, dass die Verbindungen besonders leicht durch eine Kombination chemischer und mechanischer Verfahren herzustellen sind (chemische Reaktion in der Kugelmühle unter

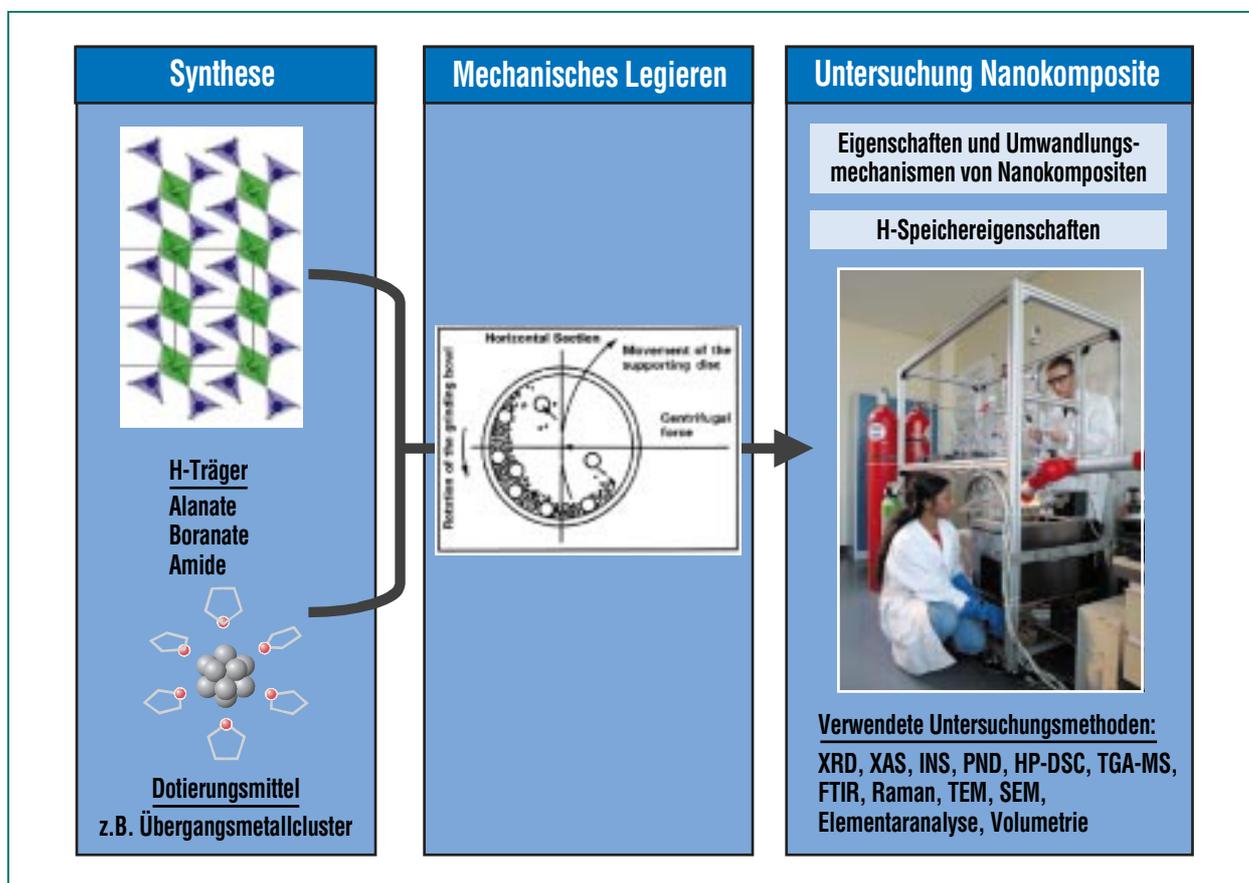


Abb. 3: Experimenteller Ansatz der Arbeiten am Forschungszentrum.

Inertbedingungen). Die Zusammenarbeit theoretischer, anorganischer und physikalischer Chemiker erlaubte im Falle des nanokristallinen $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ erstmals eine Voraussage der Festkörperstruktur (siehe Abb. 4), die sich mittlerweile als sehr präzise herausgestellt hat [5]. Die Arbeiten haben aber auch bestätigt, dass mit der alleinigen Synthese einer wasserstoffreichen Verbindung noch kein reversibles Speicher-material hergestellt ist, das allen oben genannten Anforderungen an einen H-Speicher gerecht würde. So zeigen die thermodynamischen Daten von Magnesiumalanat, dass dessen Gleichgewicht bei Umgebungsbedingungen zu stark auf der wasserstoffarmen Seite liegt. Gelingt es jedoch, das $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ durch geeignete Maßnahmen zu stabilisieren, wäre ein Einsatz als reversibles Speichermaterial möglich.

Dotierungsmittel

Wie im Falle des Hochtemperaturhydrids MgH_2 und anderer, klassischer Metallhydride, wurde auch beim Natriumalanat ein starker Einfluss von Dotierungsmitteln auf den Wasserstoffaustausch festgestellt. Besonders Titanverbindungen sind in der Lage, die Austauschprozesse beträchtlich zu beschleunigen, so dass Arbeitstemperaturen um 100 °C als möglich erscheinen, was den Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle entgegenkommen würde. Während in den ersten Arbeiten das klassische Nassprägnierungsverfahren angewendet wurde, um mit Ti-organen eine Verteilung nanoskaliger Ti-Partikel auf makrokristal-

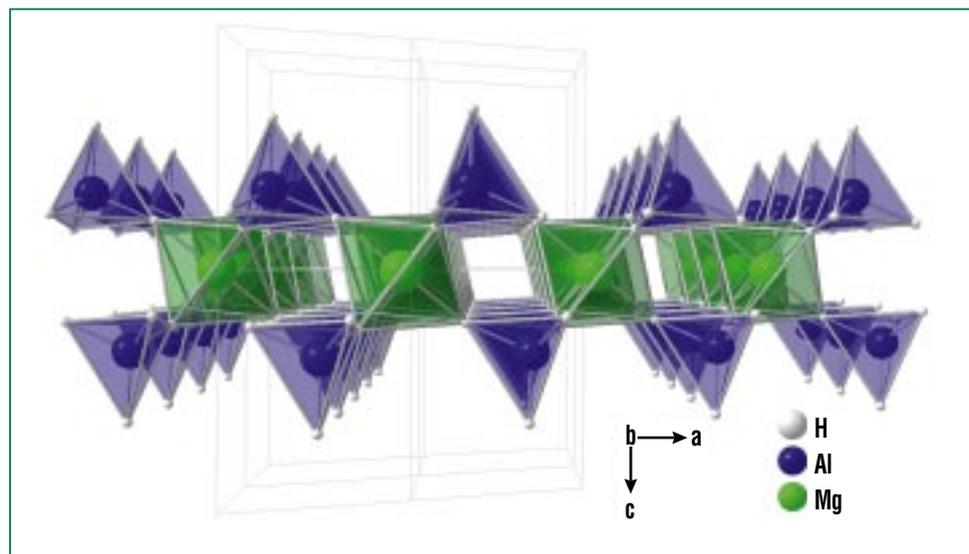


Abb. 4: Kristallstruktur des Magnesiumalanats, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Es handelt sich hier um das erste bekannte Alanat, dessen molekularer Aufbau in Schichten (CdJ_2 Struktur, Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}1$) erfolgt.

linem Alanat zu erzeugen [6], konnte durch einfaches Vermischen mit einem geeigneten Ti-Precursor und anschließendem Kugelmahlen eine deutliche Vereinfachung des Verfahrens erreicht werden [7].

Eine drastische Verbesserung der Austauschkinetik wurde kürzlich mit kleinen Ti-Clustern erzielt [8,9], die mit chemischen Methoden unter Inertbedingungen synthetisiert werden. Die Cluster bestehen aus einem Metallkern mit nur 13 Ti Atomen, der von einer Hülle aus stabilisierenden Lösungsmittelmolekülen umgeben ist.

Abb. 5 vergleicht das Desorptionsverhalten verschiedener Kompositmaterialien für Wasserstoff. Die Kurve rechts wurde mit reinem, für 30 min kugelgemahltem NaAlH_4 , bei einer Desorptionstemperatur von 170 °C erhalten. Die links daneben liegende

Kurve zeigt die Kinetik einer mit TiCl_3 dotierten Probe, dem Vergleichsmaterial in der Literatur, gemessen bei 150 °C . Für die restlichen drei Kurven wurden ein reiner Ti-Cluster und ein gemischter TiZr-Cluster als Dotierungsmittel verwendet und ebenfalls bei 150 °C gemessen. Wie die Abbildung zeigt, führt die Dotierung mit Ti-Nanoclustern zu Desorptionszeiten, die um Größenordnungen kleiner sind als die von reinem NaAlH_4 .

Bei der Absorption (siehe Abb. 6) ergibt sich eine ähnliche, drastische Verbesserung, hier um nahezu zwei Zehnerpotenzen gegenüber dem Vergleichsmaterial in der Literatur (2 mol% TiCl_3). Nach diesen Ergebnissen kann ein auf NaAlH_4 und 1,8 mol% Ti_{13} -Clustern basierendes Nanokomposit innerhalb von 6-8 min zu 80 % beladen werden. Dies ist bereits nahe der US-DoE-Forderung von 5 min. Wie wir kürzlich

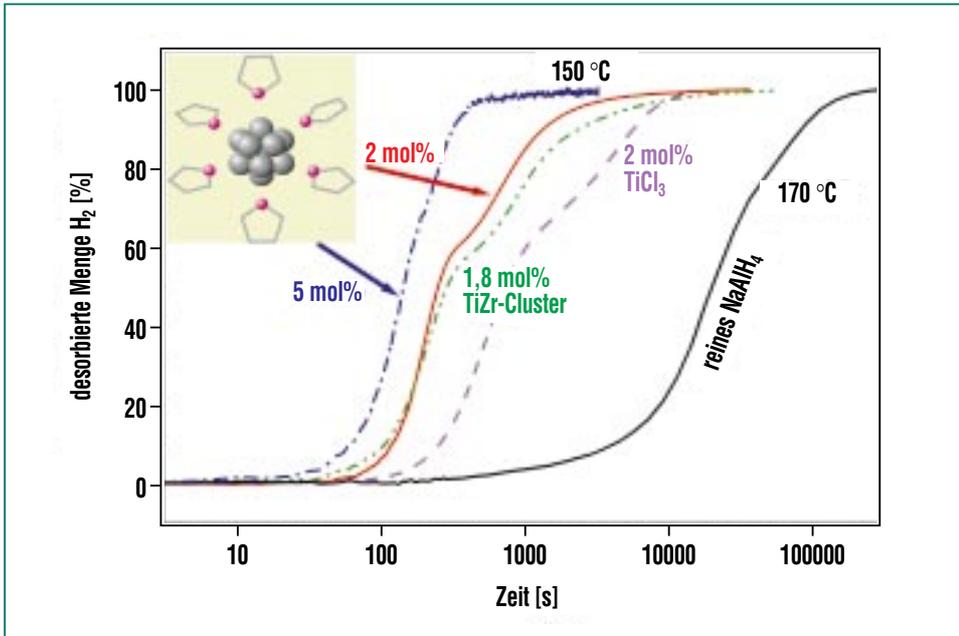


Abb. 5: Desorptionsverhalten verschiedener Kompositmaterialien, alle mit NaAlH_4 als Wasserstoffträger, unter Verwendung unterschiedlicher Dotierungsmittel. Die maximal desorbierte H-Menge (100 %) entspricht 4,5 Gew.% H. Der Ausschnitt links oben zeigt die Struktur eines Ti-Clusters mit einem Kern aus 13 Ti Atomen und einer Ligandenhülle aus Lösungsmittelmolekülen aus Tetrahydrofuran.

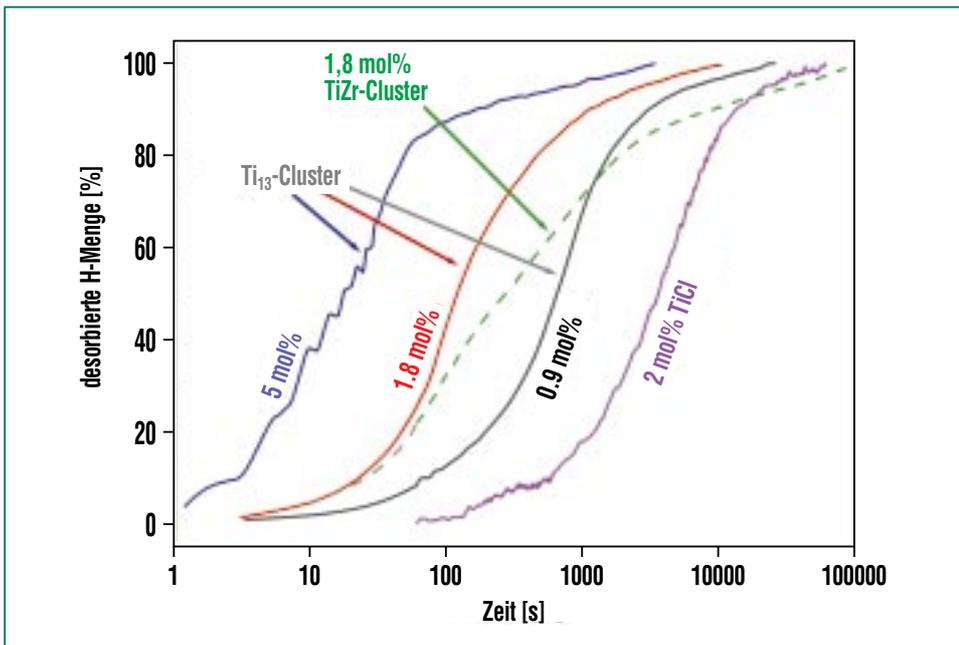


Abb. 6: Absorptionsverhalten zuvor entladener Nanokomposite (Basis NaAlH_4) beim Wiederbeladen mit Wasserstoff ($T=100\text{ °C}$, $p=100\text{ bar}$). Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf Ti.

zeigen konnten, kann durch einfache Erhöhung der Clustermenge im Nanokomposit auf 5 mol% Ti eine Wiederbeladung innerhalb von 1-2 min erreicht werden. Dies stellt den derzeitigen Weltrekord auf diesem Gebiet dar.

Mechanistische Fragestellungen

Phasenumwandlungen und Kinetik

Eine wichtige, noch ungeklärte Frage betrifft die Umwandlungsmechanismen der komplexen Hydride bei der H_2 -Aufnahme und -Abgabe. Ausgangs- und Endzustand der festen Phase können vereinfacht durch ein nanoskaliges Gemenge von NaAlH_4 mit dem Dotierungsmittel, bzw. von NaH , Al und dem Dotierungsmittel beschrieben werden. Als Zwischenstufe tritt gemäß Gl. (1) und (2) auch Na_3AlH_6 auf. Über die Vorgänge auf der Nanoskala ist jedoch nur sehr wenig bekannt und die Hypothesen und Lösungsansätze zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen gehen derzeit in verschiedene Richtungen.

Um mehr über die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten bei den Phasenumwandlungen und damit dem Wasserstoffaustausch zu erfahren, wurden kinetische Messungen an dotierten Alanaten durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einem eigens konstruierten Reaktor untersucht, und die Kinetik der reversiblen Teilschritte (1) und (2) durch Wahl geeigneter Druck- und Temperaturkombinationen in einer so genannten Sieverts-App-

paratur volumetrisch bestimmt (siehe Abb. 7). Die erhaltenen Datenkurven ähneln denen in Abb. 5 und 6 und zeigen den typischen sigmoidalen Verlauf. Dies deutet auf eine Kinetik hin, die durch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse gesteuert ist. Eine Auswertung der Kinetikdaten nach der Johnson-Mehl-Avrami-Theorie lieferte klare Hinweise dafür, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der H-Aufnahme bei der Bildung der Alanate Na_3AlH_6 und NaAlH_4 die Diffusion der festen Ausgangsphasen ist [10]. Die kurzen Diffusionswege in nanokompositischen Alanatsystemen sind demnach eine wichtige Ursache für die deutlich verbesserten kinetischen Eigenschaften dieser Materialien.

Synchrotronstrahlung als Werkzeug

Bei der Frage, in welcher Form das Dotierungsmittel im Nanokomposit vorliegt, konnten durch Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) an der Synchrotronstrahlenquelle ANKA des Forschungszentrums Karlsruhe wichtige Hinweise bezüglich der chemischen Natur und der lokalen Umgebung des Titans gewonnen werden [11].

Abb. 8 zeigt die Röntgenabsorptionskanten verschiedener Proben. Demnach wird Titan aus TiCl_3 bereits nach 30 min Kugelmahlen mit NaAlH_4 in den Oxidationszustand 0 versetzt. Die systematische Variation der Kurven im Nahkantenbereich um 4970 eV (siehe Kreis) gibt außerdem Hinweise darauf, dass beim Ent- und Beladen des Materials

mit Wasserstoff eine Änderung der Ordnung und/oder der Größe der metallischen Ti-Nanopartikel stattfindet, was sich an Veränderungen im Leitungsband des Ti bemerkbar macht. Dies zeigt auch eine Analyse der Feinstruktur des Bereichs oberhalb der Absorptionskante (EXAFS).

Die Rolle des Dotierungsmittels

Die Ergebnisse wurden mit denen aus tiefenaufgelösten Analysen durch Photoelektronenspektroskopie (XPS) und mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Kinetikdaten an den selben

Abb. 7: Sieverts-Apparatur zur Untersuchung thermodynamischer und kinetischer Eigenschaften von Wasserstoffspeichermaterialien.

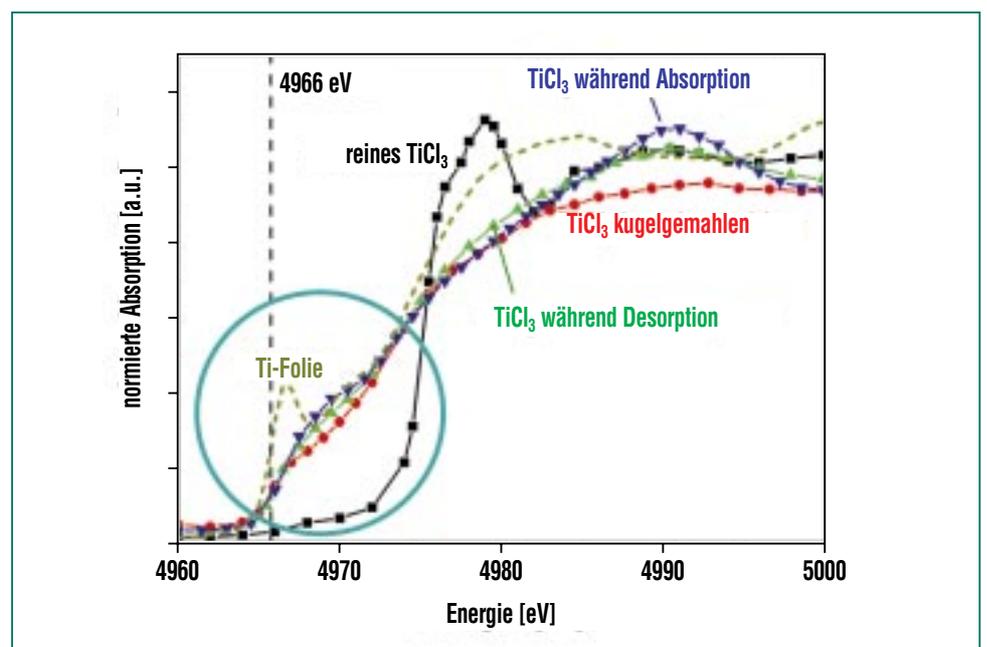


Abb. 8: Röntgenabsorption an der Ti-K Kante. Untersucht wurden Ti-Folie und TiCl_3 als Vergleichsstandards sowie drei mit TiCl_3 dotierte Alanatproben in verschiedenen Beladungszuständen. Der Kreis umfasst den Nahkantenbereich, der Hinweise auf bestimmte Strukturdetails liefert.

Materialien ergänzt und verglichen [12]. Aus der Summe der Informationen ergibt sich dann folgende Modellvorstellung:

TiCl₃ liegt nach ca. einer halben Stunde Kugelmahlen mit NaAlH₄ in reduzierter Form, als Nanopartikel vor, wobei sich das Ti zunächst an der Oberfläche des Alanats befindet, und dann – wahrscheinlich durch das Kugelmahlen getrieben – zu einem großen Teil in das Innere des Materials wandert. Stoppt man den Prozess nach 30 min und führt Be- und Entladezyklen durch, lässt sich eine Vergrößerung bzw. eine erhöhte Ordnung in den Ti-Partikeln nachweisen. Im Kompositmaterial können zudem Al-Atome des Alanats teilweise durch Ti-Atome ausgetauscht werden, was zur Bildung permanenter Defekte in der aluminiumreichen Phase führt.

Die Rolle des Titans wäre demnach eine doppelte: Einerseits

bieten die metallischen Oberflächenpartikel Chemisorptionsstellen für die notwendige Dissoziation bzw. Rekombination von H₂; dieser Schritt geht aber schnell vonstatten und ist nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die erzeugten Ti/Al-Defekte jedoch können den für die Phasenumwandlung notwendigen, aber langsamen Stofftransport stark erleichtern, was sich dann in der Gesamtkinetik drastisch bemerkbar machen kann [13]. Diese Modellvorstellung würde auch erklären, weshalb Edelmetalle, die um Größenordnungen bessere Chemisorptionseigenschaften für Wasserstoff aufweisen als Titan und bekannt gute Katalysatoren bei den klassischen Hydriden sind, im Falle der Alanate keine Wirkung zeigen. Sie sind nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Wasserstoffaustauschs beteiligt, der im diffusionskontrollierten Gitterumbau der Alanate, NaH, und Al besteht.

Ausblick

Die zukünftigen Arbeiten werden sich zu einem Teil mit der weiteren Erforschung der Umwandlungsmechanismen der Speichermaterialien befassen. Hier müssen die verschiedenen Teilschritte weiter untersucht und vor allem quantitative Aussagen getroffen werden. Weiter sollen neue nanokompositische Speichersysteme entwickelt werden, die das Potential besitzen, noch höhere Speicherkapazitäten bei moderaten Austauschbedingungen für den Wasserstoff zu erreichen.

Literatur

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- [2] J.A. Ritter, A.D. Ebner, J. Wang, R. Zidan, *Materials Today* 6 (2003) 9,18
- [3] O. Hübner, A. Glöß, M. Fichtner, W. Klopfer, *J. Phys. Chem. A* Vol. 108, 15 (2004) 3019
- [4] A. Peles, J.A. Alford, Z. Ma, L. Yang, M.Y. Chou, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165105
- [5] M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Glöß, O. Rubner, R. Ahlrichs, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 7060
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 1
- [7] R.A. Zidan, S. Takara, A.G. Hee, C.M. Jensen, *J. Alloys Comp.* 285 (1999) 119
- [8] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe, *Nanotechnology* 14 (2003) 778
- [9] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, F. Schüth, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1012
- [10] O. Kircher, M. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 95, 12 (2004) 7748
- [11] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 16372
- [12] A. Léon, D. Schild, M. Fichtner, *Chemical state of Ti in sodium alanate doped with TiCl₃ using X-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Alloys and Compounds* (in press)
- [13] M. Fichtner, *Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage*, *Adv. Eng. Mat.* (in press)