

# Bestimmung der lokalen Struktur von Dotiersubstanzen in nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie

A. Léon, M. Fichtner, INT; J. Rothe, INE

## Anwendung von XAS bei nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie hat sich zum bevorzugten Verfahren für die Bestimmung nanoskaliger Domänen in der Material- und Umweltwissenschaft entwickelt. Dieses Verfahren mit seinen besonderen Stärken, wie z. B. Elementspezifität, wurde bereits erfolgreich bei ungeordneten Systemen in der Katalyse, anorganischen Chemie, der Actinidenforschung usw. angewandt. Sein Einsatz bei nanoskaligen Wasserstoffspeichermaterialien ermöglichte nun die Bestimmung des Valenzzustandes und der lokalen Struktur in der Umgebung der Dotiersubstanz. Lokale Abweichungen von der mittleren Struktur scheinen die Ursache einiger besonderer Eigenschaften dieser Materialien, z. B. ihrer Kinetik und Wasserstoffspeicherkapazität, zu sein.

## Wasserstoffspeicherung

Wasserstoff ist im Gegensatz zu fossilem Brennstoff keine Energiequelle, sondern ein Energieträger. Dies bedeutet, dass die Energie nicht direkt verfügbar ist, sondern erzeugt, gespeichert, transportiert und verteilt werden muss. Darüber hinaus ist Wasserstoff ein Gas, das als Kraftstoff nicht leicht handhabbar ist. Die technischen Herausforderungen von der Herstellung bis zur Verteilung von Wasserstoff sind beträchtlich, bevor eine Wasserstoffwirtschaft aufgebaut werden kann.

Unser Interesse konzentriert sich auf die Speicherung von Wasserstoff. Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Arten, Wasserstoff zu speichern (s. Abb. 1): als komprimiertes Gas, als tiefkalte Flüssigkeit oder in Form chemischer Verbindungen, die mittels reversibler chemischer Reaktionen Wasserstoff abgeben können. Die Hochdruckspeicherung und Kryospeicherung wurden zwar in Versuchsfahrzeugen bereits getestet, sind jedoch mit beträchtlichen Einschränkungen hinsichtlich des Energieverbrauchs und der tiefen Temperaturen sowie mit einem beträchtlichen Verlust an verdampftem Wasserstoff verbunden. Hinzu kommen Fragen der Sicherheit. Eine praktische Lösung wäre, Wasserstoff in einem Material zu speichern, das ihn in großen Mengen leicht aufnehmen und wieder freisetzen kann. Die Speicherung in nanoskaligen Materialien erfolgt mittels der Physisorption von molekularem Wasserstoff. Zu solchen

Nanomaterialien zählen nanostrukturierter Kohlenstoff oder metallorganische Verbindungen. Bei Metallen, intermetallischen Verbindungen oder komplexen Hydriden geschieht die Speicherung mit Hilfe der Chemisorption [1,2]. Bei mobilen Anwendungen ist die Nutzung eines derartigen Speichersystems davon abhängig, dass ein Material gefunden wird, das verschiedene Voraussetzungen erfüllt. Dazu zählen unter anderem eine reversible Wasserstoffspeicherkapazität von mehr als 6 Gew.%, eine Auftankzeit von weniger als 5 Minuten sowie ein idealer Betriebstemperaturbereich zwischen 80 °C und 100 °C. Die Entwicklung eines solchen Materials stellt eine große Herausforderung dar. Bei dem einzigen bisher zur Verfügung stehenden System mit günstigen Eigenschaften bezüglich Speicherkapazität und Kinetik handelt es sich um das komplexe Aluminiumhydrid Natriumalanat.

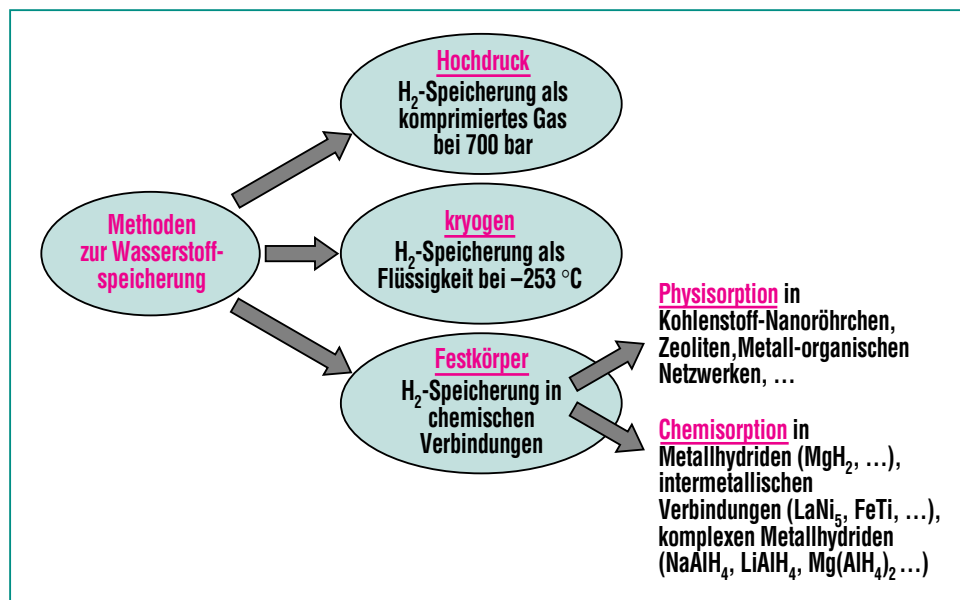


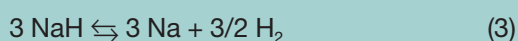
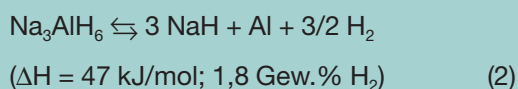
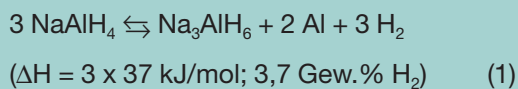
Abb. 1: Diagramm der verschiedenen Methoden zur Wasserstoffspeicherung.

## Natriumalanat als Wasserstoffträger

### Eigenschaften des reinen Materials

Natriumaluminiumhydrid oder auch Natriumalanat,  $\text{NaAlH}_4$ , gehört zur Familie der komplexen Metallhydride. Natriumalanat ist aufgrund seines hohen Wasserstoffgehaltes und günstiger thermodynamischer Eigenschaften der zur Zeit vielversprechendste verfügbare Energieträger.

Reines Natriumalanat schmilzt bei  $183\text{ °C}$ . In einem ersten Schritt werden von den Schmelzen  $3,7\text{ Gew.}\%$  Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa  $240\text{ °C}$  freigesetzt. Bei den Produkten der Abbaureaktion handelt es sich um festes Hexahydrid,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , und elementares Al. In einem zweiten Schritt erfolgt der Abbau von  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  bei etwa  $300\text{ °C}$  unter Freisetzung von  $1,8\text{ Gew.}\%$   $\text{H}_2$  und Bildung zweier fester Phasen, Natriumhydrid,  $\text{NaH}$ , und Al. In einem dritten Schritt wird  $\text{NaH}$  bei einer Temperatur über  $400\text{ °C}$  abgebaut. Diese Temperatur erscheint jedoch für praktische Anwendungen zu hoch; siehe Gleichungen 1, 2 und 3.



Läßt man den dritten Schritt außer Acht, so führt der Abbau von reinem Alanat zu einer Wasserstoffspeicherkapazität von  $5,6 \text{ Gew.}\%$ . Bereits die isotherme Desorption der reinen, 30 Minuten lang in der Kugelmühle gemahlene Verbindung findet unterhalb der Schmelztemperatur statt. Allerdings werden innerhalb etwa  $10.000 \text{ Sekunden}$  nur  $1,5 \text{ Gew.}\%$  Wasserstoff freigesetzt. Darüber hinaus ist die Kinetik der Rehydrierung zu langsam und findet ausschließlich unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen statt. Die Kinetik des reinen Werkstoffs ist somit für praktische Anwendungen ungünstig.

### Kinetik von dotiertem Natriumalanat

Die Eigenschaften von Natriumalanat können durch Zusatz von Metallverbindungen drastisch verändert werden [3]. Bei dem dotierten Material wird der Was-

serstoffaustausch beschleunigt und die Reaktion findet unterhalb des Schmelzpunktes bei etwa  $100\text{ °C}$  statt. Bislang wurden zahlreiche Metallverbindungen als Dotiersubstanzen getestet. Von diesen Substanzen konnten insbesondere  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  als Zusatz die Kinetik und Wasserstoffspeicherkapazität verbessern.

Abb. 2 zeigt die isotherme Kinetik von mit  $5 \text{ mol.}\%$  Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  bzw.  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$ -dotiertem Natriumalanat. Die Proben wurden durch Vermahlen einer geeigneten Natriumalanatmenge mit der Dotiersubstanz in einer Kugelmühle für eine Dauer von 30 Minuten unter Argonatmosphäre hergestellt und bei  $150\text{ °C}$  bei einem Restwasserstoffdruck von  $0,3 \text{ bar}$  abgebaut. Zum Vergleich werden auch die kinetischen Eigenschaften einer 30 Minuten lang in der Kugelmühle gemahlene und undotierten Probe gezeigt.

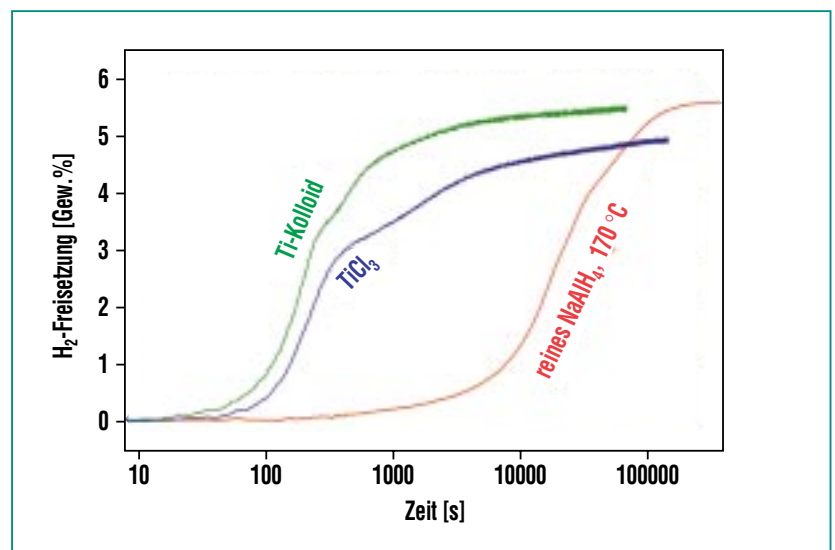


Abb. 2: Isotherme Zersetzungskinetik des ersten Desorptions-schrittes von reinem  $\text{NaAlH}_4$  bei  $170\text{ °C}$  und von mit  $5 \text{ mol.}\%$  Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem Na-Alanat bei  $150\text{ °C}$  unter einem  $\text{H}_2$ -Hintergrunddruck von  $0,3 \text{ bar}$ .

Der Abbau des dotierten Materials hängt in starkem Maße von der Dotiersubstanz und der Mahlbedingungen ab. Tatsächlich wurden innerhalb von 700 Sekunden 4,5 Gew.% H<sub>2</sub> aus mit Ti-Kolloid dotiertem Natriumalanat freigesetzt. Bei Verwendung der mit TiCl<sub>3</sub> dotierten Probe wurden dazu 8000 Sekunden benötigt. Im Vergleich führt der Abbau von gereinigtem NaAlH<sub>4</sub>, das 30 Minuten lang in der Kugelmühle gemahlen und dann bei einer Temperatur von 170 °C gehalten wurde, zu einer theoretischen Freisetzung von 5,6 Gew.% Wasserstoff. Allerdings verläuft in diesem Fall die Abbaureaktion sehr langsam. Das Diagramm zeigt deutlich die Vorteile der Verwendung von nanoskaligem Ti als Substanz für die Dotierung.

In Abb. 3 ist die über die Desorptionsdauer freigesetzte Wasserstoffmenge für den ersten und

neunten Dehydrogenierungszyklus von mit 5 Mol.% Ti auf der Basis von Ti<sub>13</sub>-6THF dotiertem Natriumalanat, das 2 Minuten, 30 Minuten bzw. 180 Minuten in der Kugelmühle gemahlen wurde, dargestellt. Diese Proben werden mit (bm2), (bm30) bzw. (bm180) bezeichnet. Es zeigt sich, dass die Proben (bm180), (bm30) bzw. (bm2) 5 Gew.% H<sub>2</sub> im ersten Desorptionszyklus innerhalb von 500 s, 2000 s bzw. 10000 s freisetzen. Während der nachfolgenden Zyklen verlangsamt sich die Kinetik der Proben. Ab dem vierten Zyklus lässt sich keine deutliche Änderung der Desorptionskinetik mehr feststellen. Bei allen Proben werden 5,5 Gew.% H<sub>2</sub> nach der ersten Abbaureaktion freigesetzt. Danach nimmt die Speicherkapazität kontinuierlich ab und erreicht nach 4 Zyklen für die Proben (bm180) und (bm30) einen Wert von 4,5 Gew.% H<sub>2</sub>.

### Warum benötigen wir die Röntgenabsorptionsspektroskopie?

Die Wasserstoff-Austauschkinetik des dotierten Natriumalanats hängt stark von der Natur des Dotierungsmittels und der Dauer des Mahlens ab. Neben der Reaktionskinetik variiert auch die Wasserstoffspeicherkapazität des Materials. Bisher sind sowohl Röntgen- (XRD) [4,5] und Neutronenbeugung (PND) [6,7], als auch elektronenmikroskopische Verfahren (SEM/TEM) [8,9] eingesetzt worden, um die diesem Verhalten zugrunde liegenden Mechanismen zu verstehen. Überraschenderweise zeigen die XRD- oder PND-Beugungsmuster der Alanat-Proben bei verschiedenen Stadien der Reaktion keine Reflektionen von metallischem Ti oder irgendeiner anderen Ti-Phase. Weiterhin konnten bei TEM-Aufnahmen in Kombination mit Elementaranalysen keinerlei Ti-Partikel nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelgröße unter 0,8 nm liegen muss. Diese Ergebnisse führten zu der Frage nach der chemischen Natur des Titans (Valenzzustand) und seiner Verteilung in der Alanatphase (bleibt es an der Oberfläche dispergiert oder wird es in die Gitterstruktur eingebaut?). Unter diesen Umständen ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in idealer Weise geeignet, die lokale atomare Umgebung des Titans im Dotierungsmittel und in den verschiedenen Stadien der Hydrogenierung/Dehydrogenierung in den dotierten Natriumalanat-Proben aufzuklären. Tatsächlich stellt diese Methode eine lokale Sonde

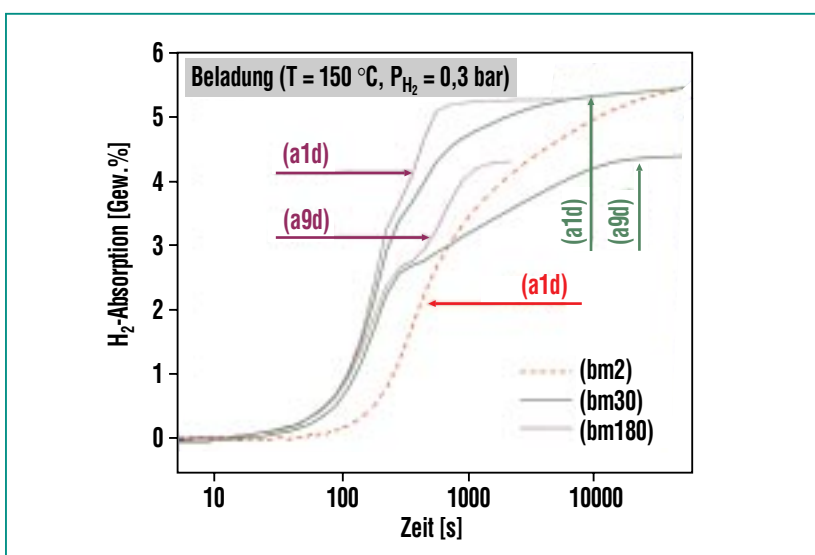


Abb. 3: Desorptionskinetik von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von Ti<sub>13</sub>-6THF dotiertem Na-Alanat bei 150 °C unter einem H<sub>2</sub>-Hintergrunddruck von 0.3 bar. Die Kurven repräsentieren den ersten und den neunten Zyklus der Proben (bm30) und (bm180). Für die Probe (bm2) ist nur der erste Zyklus gezeigt.

dar, die mit ihrer Elementselektivität die Untersuchung des chemischen Zustands, der Koordinationsgeometrie und elektronischen Struktur von Nanopartikeln ermöglicht [10]. Direkte Informationen über Art, Anzahl und Abstand benachbarter Atome einer spezifisch angeregten Atomsorte können hiermit gewonnen werden.

### Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf Ti-dotiertes Natriumalanat

Röntgenabsorptionsmessungen der verschiedenen Proben wurden an der Ti K-Kante (4966 eV) durchgeführt. Hierbei kamen die

Experimentierstationen der XAS- und der INE-Beamline an ANKA zum Einsatz. Die Ti K-Röntgenabsorptionsspektren einer Ti-Metallfolie, von reinem  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{Ti}_{1,3}\cdot 6\text{THF}$  wurden in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Aufgrund der niedrigen Ti-Gesamtkonzentration in den dotierten Alanat-Proben mussten diese Spektren durch Messung der Ti-Röntgenfluoreszenz mit Hilfe eines Halbleiterdetektors registriert werden. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als Probenhalter wurden speziell für diese Proben entwickelte Zellen (Abb. 4) eingesetzt, die den Ausschluss von Luft während des Probentransfers zur Beamline und der Messungen sicherstellen.

### Der chemische Zustand von Titan in mit Ti-Precursoren dotiertem Natriumalanat

Abb. 5 zeigt die normierten Ti-K-XANES-Spektren von dotiertem Natriumalanat nach einer Mahldauer von 2 Min. (bm2), 30 Min. (bm30), nach erstmaliger Wiederbeladung mit 2,3 Gew.% Wasserstoff bei 100 °C und 100 bar  $\text{H}_2$ -Druck (da) sowie nach der neunten Desorption (a9d). Zum Vergleich werden die Spektren von  $\text{TiCl}_3$  und metallischem Titan (Ti) gezeigt. Betrachtet man die erste Ableitung dieser Absorptionskurven, so erkennt man, dass der erste Wendepunkt im Spektrum von  $\text{TiCl}_3$  bei 4972 eV im Spektrum von (bm) auf 4966 eV erniedrigt ist und mit der Kantenlage von metallischen Titan (Ti) übereinstimmt. Während des Mahlvorgangs zersetzt sich das  $\text{TiCl}_3$ , wobei sich der Valenzzustand der Titan-Atome von (+3) zu (0) erniedrigt. Weiterhin zeigt die Analyse der Kantenlage in den Spektren von (da) und (a9d), dass sich dieser Valenzzustand in den darauf folgenden Desorptions- und Absorptionszyklen nicht mehr verändert [11,12,13]. XPS-Analysen haben gezeigt, dass eine Teilreduktion des  $\text{TiCl}_3$  schon nach einer Mahldauer von 2 Min. erfolgt und die Reduktion nach 30 Min. vollständig ist [14]. Im Falle der mit Ti-Kolloiden dotierten Proben zeigen die XANES-Spektren in Abb. 5 erst eine geringfügige Erniedrigung der Kantenlage von 4967 eV auf 4966,5 eV während der ersten Wiederbeladung mit Wasserstoff. Dies legt nahe, dass das Titan in den Clustern von einem Sauerstoff-kooordinierten Zustand („Sub-Oxid“)

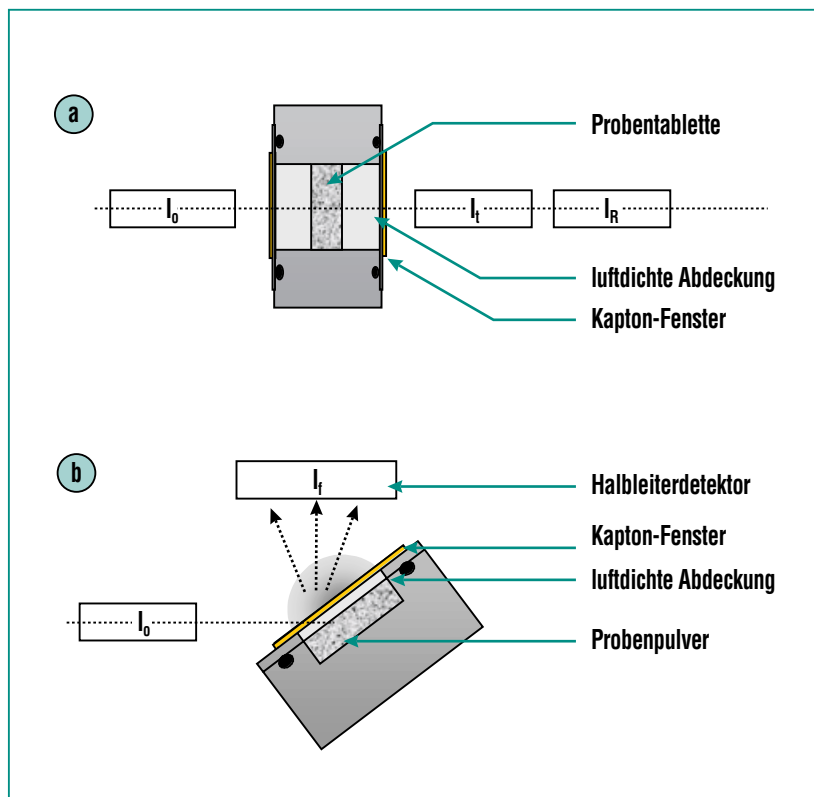


Abb. 4: Probenhalter für Messungen in Transmissionsgeometrie (a) und bei Fluoreszenzdetektion (b).



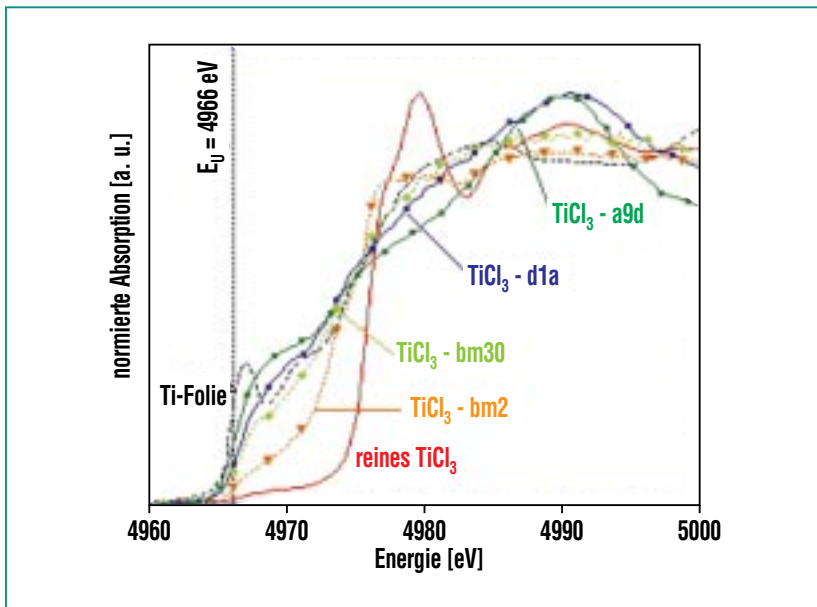


Abb. 5: Normierte Ti-K-XANES-Spektren von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  bei verschiedenen Reaktionsschritten. Die Bezeichnungen bedeuten: nach 2 Min. Mahldauer (bm2), Mahldauer 30 Min. (bm30), nach Wiederbeladung mit 2,3 Gew.% Wasserstoff bei  $100^\circ\text{C}$  unter 100 bar (da) und nach der neunten Desorption (a9d). Zum Vergleich sind die Spektren von reinem  $\text{TiCl}_3$  ( $\text{TiCl}_3$ ) und Ti-Metall (Ti) gezeigt. Die gestrichelte Linie bei 4966 eV gibt die Lage des ersten Wendepunktes im Ti-K-XANES-Spektrum von Ti-Metall an.

bei der Hydrogenierung zum metallischen Zustand wechselt. Diese Vermutung konnte durch XPS-Messungen bestätigt werden.

Nach acht Beladungs-/Entladungszyklen liegt das Titan an der Oberfläche und im Innern der Alanat-Partikel in metallischer Form vor, egal ob  $\text{TiCl}_3$  oder  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  als Dotierungsmittel verwendet wurde [15].

### Die atomare Nahordnung von Titan in mit Ti-Precursoren dotiertem Natriumalanat

Abb. 6 zeigt die Beträge der Fouriertransformationen (FT) der EXAFS Funktionen von  $\text{TiCl}_3$ -dotiertem Na-Alanat (Mahldauer 30 Min.) zu verschiedenen Stadien der Hydrogenierung/Dehydrogenierung. Anhand dieser Abstandsverteilungsfunktionen erkennt man eine deutliche Vergrößerung der Distanz der Atome der ersten Koordinationsschale von Titan in den Proben

(da) und (a8a). Dies weist auf die Ausbildung einer völlig anderen lokalen Umgebung als Folge der Wasserstoff-Zyklierungen hin.

Der Vergleich der Intensitäten der Signale für die Proben (da) und (a8a) legt weiterhin nahe, dass die Zahl der Rückstreuer

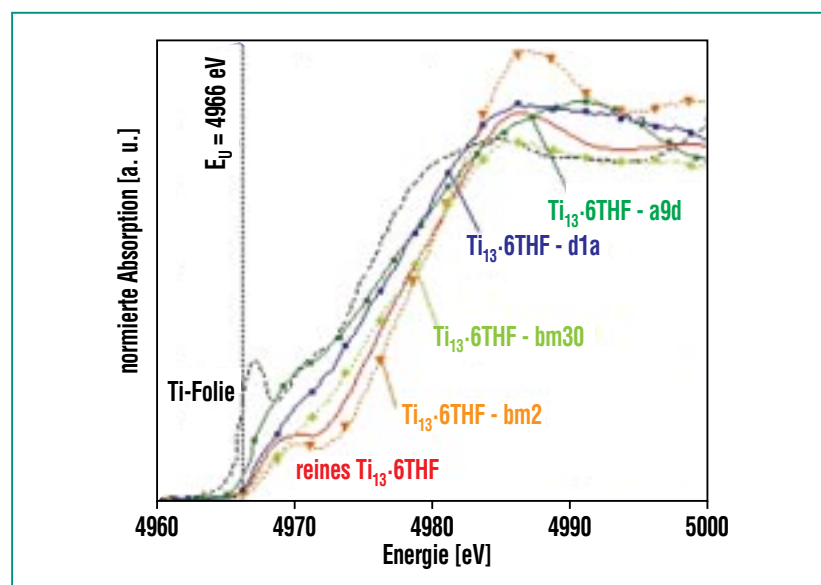


Abb. 6: Normierte Ti-K-XANES-Spektren von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem  $\text{NaAlH}_4$  bei verschiedenen Reaktionsschritten (Bezeichnungen entsprechend Abb. 5). Zum Vergleich sind die Spektren des reinen Ti-Kolloid ( $\text{Ti}_{13}\cdot \text{THF}$ ) und von Ti-Metall (Ti) gezeigt. Die gestrichelte Linie bei 4966 eV gibt die Lage des ersten Wendepunktes im Ti-K-XANES-Spektrum von Ti-Metall an.

und/oder die lokale Ordnung der Nachbarn innerhalb der ersten Koordinationsschale mit der Anzahl der Wasserstoff-Zyklen zunimmt. Der entsprechende Vergleich für das mit Ti-Kolloiden dotierte Na-Alanat in Abb. 7 zeigt, dass hier der Übergang von einer Zweischalen- zu einer Einschalen-Struktur als Folge der Wasserstoff-Zyklierungen stattfindet. In der reinen Kolloidprobe ( $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$ ) entsprechen die Resonanzen bei 1.65 Å und 2.5 Å der Rückstreuung vom Sauerstoff der THF-Hülle bzw. der nächsten Ti-Nachbarn. In den Proben (da) und (a2a) nimmt die Intensität des Sauerstoff-Peaks ab und ist bei (a8a) völlig verschwunden. Dies kann nur bedeuten, dass die über den Sauerstoff gebundene THF-Hülle als Folge der Wasserstoff-Zyklierung von den metallischen Zentren der Kolloide abgetrennt wird. Die Reduzierung des Titans ist ebenfalls in den XANES-Spektren sichtbar. Der verbleibende Peak gewinnt wie im Fall der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Probe mit der Zahl der Wasserstoff-Zyklen (a8a) an Intensität und lässt wieder auf eine Zunahme der lokalen Ordnung schließen.

Eine detaillierte EXAFS-Analyse zeigt, dass die sich im Fall der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Alanate nach einem Zyklus ausbildende lokale Struktur einer gestörten hexagonal dichtesten Packung (ähnlich wie in metallischem Titan) entspricht, während nach acht Zyklen eine Struktur vorliegt, bei der man Titan- und Aluminium-Nachbarn in der lokalen Umgebung findet. Ein Vergleich der EXAFS-Daten mit den Strukturdaten der

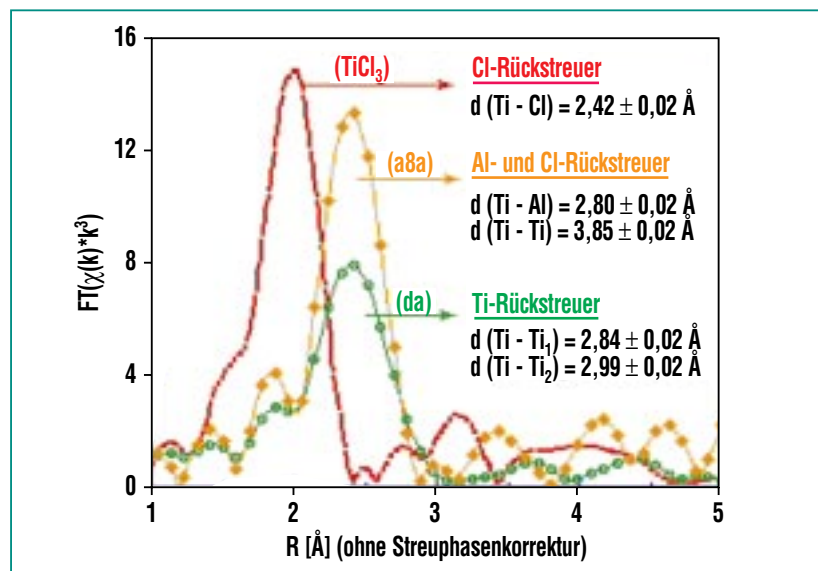


Abb. 7: Fouriertransformationen der  $k^3$ -gewichteten EXAFS  $\chi(k)$ -Funktionen von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{TiCl}_3$  dotiertem Na-Alanat zu verschiedenen Stadien der Dehydrogenierungs-/Rehydrogenierungsreaktion.

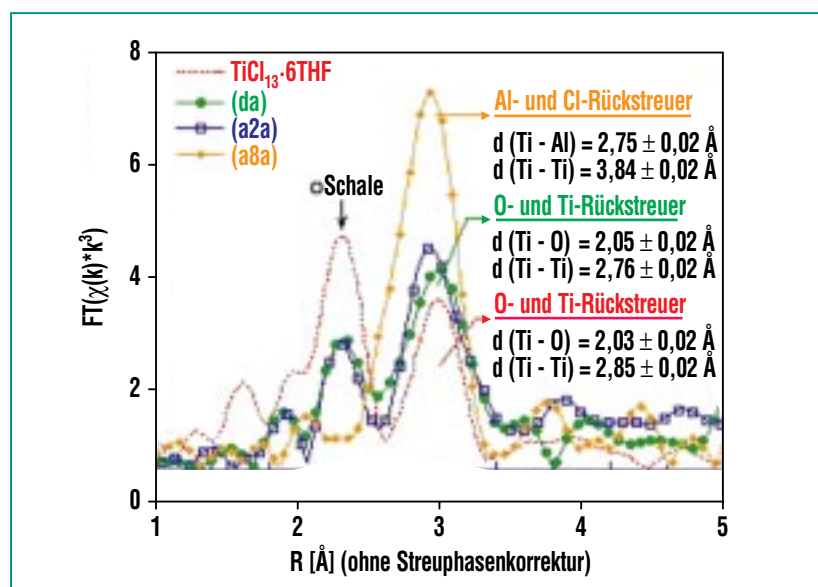


Abb. 8: Fouriertransformationen der  $k^3$ -gewichteten EXAFS  $\chi(k)$ -Funktionen von mit 5 mol.% Ti auf der Basis von  $\text{Ti}_{13}\cdot 6\text{THF}$  dotiertem Na-Alanat zu verschiedenen Stadien der Dehydrogenierungs/Rehydrogenierungsreaktion.

Legierungsphase  $\text{TiAl}_3$  lässt vermuten, dass sich im Laufe der Wasserstoff-Zyklierungen nanoskalige Ti-Al-Legierungspartikel

ausbilden. Die im Fall der Kolloid-dotierten Probe nach acht Zyklen vorliegende lokale Struktur ist der  $\text{TiCl}_3$ -dotierten Probe nach

acht Zyklen überraschend ähnlich. Die Bildung dieser neuen Ti-Al-Legierungsphase scheint verantwortlich zu sein für die mit der Zeit immer unvollständigere Rückreaktion bei der Zyklisierung

des Na-Alanats und hat somit eine Abnahme der Wasserstoffbeladungskapazität mit der Zahl der Zyklen zur Folge. Die Abnahme der Reaktionsrate der Desorptions-/Absorptionsreaktion muss

somit auch als direkte Folge der Ausbildung dieser lokalen Störstellen innerhalb der Alanat-Struktur erklärt werden.

## Literatur

- [1] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mat.*, 7 (2005) 443
- [2] F. Schüth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, *Chem. Commun.*, 20 (2004) 2243
- [3] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, 253-254 (1997) 1.
- [4] K. Gross, G. Sandrock, G. Thomas, *J. Alloys Compd.*, 330-322 (2002), 691
- [5] C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff, B. Bogdanovic, F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 5149
- [6] B. Hauback, H. Brinks, C. Jensen, K. Murphy, A. Maeland, *J. Alloys Compd.*, 358 (2003), 142
- [7] V. Ozolins, E. Majzoub, T. Udovic, *J. Alloys Compd.*, 375 (2004) 1
- [8] G. Thomas, K. Gross, N. Yang, C. Jensen, *J. Alloys Compd.*, 330-332 (2002) 702
- [9] A. Léon, O. Kircher, H. Rösner, B. Décamps, E. Leroy, M. Fichtner, A. Percheron-Guégan, *J. Alloys Compd.*, (2005), doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.212
- [10] D. Sayers, B. Bunker, *In X-ray Absorption: Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Koningsberger, D. C.; Prins, R. Eds.; Wiley New York (1988)
- [11] M. Felderhoff, K. Klementiev, W. Grünert, B. Spielthoff, B. Tesche, J. Bellosta von Colbe, B. Bogdanovic, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 4369
- [12] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 16372
- [13] J. Graetz, J. Reilly, J. Johnson, A. Ignatov, T. Tyson, *A. Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 500
- [14] A. Léon, D. Schild, M. Fichtner, *J. Alloys Compd.*, (2005), 404-406 (2005), 766
- [15] A. Léon, O. Kircher, M. Fichtner, J. Rothe, D. Schild, *J. Phys. Chem. B*, (2005), <http://dx.doi.org/10.1021/jp055100b>