



Doctoral Thesis

## Untersuchungen zu Wasserstoffspeicherung in ausgewählten anorganischen Materialien

**Author(s):**

Reinoso, Juan Matías

**Publication Date:**

2005

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004945659> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 15781

# **Untersuchungen zu Wasserstoffspeicherung in ausgewählten anorganischen Materialien**

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels  
**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von  
Juan Matías Reinoso  
Dipl. Chem. ETH  
geboren am 9. April 1974  
von Kilchberg (ZH) und Zürich

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. R. Nesper, Referent  
Prof. Dr. A. Wokaun, Korreferent

Zürich, 2005

## Zusammenfassung

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung und dem Bau einer Apparatur zur Bestimmung von Wasserstoff-Speicherdichten, sowie der Durchführung erster systematischer Untersuchungen mit derselben.

Die entwickelte Messapparatur arbeitet nach dem volumetrischen Prinzip nach Sieverts und besteht aus einem beheizbaren Hochdruckautoklaven mit einem Reservoirgefäß. Die zulässigen Arbeitsgrenzen der Apparatur liegen bei ca. 200 bar und 205 °C.

Im Zuge der Arbeit wurden Vertreter folgender Substanzklassen mit Fokus auf Schichtstrukturen in Gruppenmessungen bezüglich einer allfälligen Speicherfähigkeit hin getestet:

- **Boride und Boridcarbide:**  $\text{LiB}_x$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ ,  $\text{LiBC}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_2\text{C}_2$
- **Silicide:**  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CaLiSi}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiSi}_3$ ,  $\text{YbSi}$ ,  $\text{YbSi}_{1.4}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  und  $\text{NbSi}_2$
- **Nanostrukturen:**  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{VO}_x$ - Nanoröhren,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{VO}_x$ -,  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -,  $\text{MoO}_3$ - und  $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_3$ -Nanofasern
- **Diverse:** Graphitoxid,  $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$  (ein Clathrat), Keramiken (auch Li- und Fe-dotiert) und  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$

Dabei erwiesen sich die Phasen  $\text{LiB}_x$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ,  $\text{CaSi}$  und  $\text{YbSi}_{1.4}$  als speichertechnisch interessant und wurden weiterführend untersucht:

**$\text{LiB}_x$ :** Die Phase ( $x = 1$ ) vermag unter den gewählten Bedingungen (Beladung: 65 bar / RT, Entladung: 1 bar / 92 °C) ca. 0.1 Gew.% bzw. ca. 0.8 Mol% Wasserstoff zu speichern. Die Struktur erfährt dabei eine unter diesen Bedingungen irreversible Expansion der Zelle um ca. 3.7% in c-Richtung. Mit dieser Expansion geht eine Abnahme des Lithiumgehalts einher ( $x = 1.13$ ).

**Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>:** Die als luftempfindlich bekannte Phase zeigt eine reversible Speicherkapazität von 0.41(3) Gew.% bzw. 103(8) Mol% Wasserstoff (Beladung: 70 bar / 90 °C, Entladung: 1.2 bar / 140 °C). Wird Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> mit entgastem Wasser gewaschen, so kann das Produkt an Luft gelagert werden und ihre Speicherfähigkeit erhöht sich auf 0.73(6) Gew.% bzw. 172(14) Mol%. Durch den Waschvorgang erfährt die Zelle eine leichte Zunahme in den Gitterkonstanten infolge Veränderungen in den Kanälen des in diesem Prozess invarianten Borgerüsts. Die Phasen verlieren jedoch ihre Speicherfähigkeit schon nach der zweiten Beladung fast vollständig.

**Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>:** Die Phase speichert unter den gewählten Bedingungen (Beladung: 70 bar / 90 °C, Entladung: 1.2 bar / 140 °C) 0.43(6) Gew.% bzw. 59(8) Mol% Wasserstoff reversibel. Dabei entspricht die Desorption jedoch nur ca. 30% der beobachteten Mengen an sorbiertem Wasserstoff. Es wurde im Anschluss an die Beladungszyklen wiederholt die Phase Li<sub>14</sub>Si<sub>6</sub> in der Probe gefunden. Inwieweit die irreversible Sorption von Wasserstoff und die Entstehung von Li<sub>14</sub>Si<sub>6</sub> in Zusammenhang steht, konnte auch mit umfangreichen strukturellen Untersuchungen nicht geklärt werden.

**K<sub>8</sub>Zn<sub>x</sub>Ge<sub>46-x</sub>:** Das Clathrat vermag unter vollständigem Erhalt seiner Struktur 0.24(3) Gew.% bzw. 440(33) Mol% Wasserstoff zu speichern (Beladung: 70 bar / 90 °C, Entladung: 1.2 bar / 140 °C). Das Mass an Beladung ist dabei fast ausschliesslich eine Funktion des Druckes, wobei vor allem Physisorption aufzutreten scheint.

**CaSi:** Für CaSi wurde eine Speicherkapazität von 1.12(6) Gew.% bzw. 38(2) Mol% Wasserstoff gefunden (Beladung: 70 bar / 90 °C, Entladung: 1.2 bar / 140 °C). Dabei wurde keine bleibende Änderung der Struktur beobachtet. Die gefundene Speicherdichte könnte allenfalls nur die erste Stufe einer weiter möglichen Beladung von CaSi darstellen.

**YbSi<sub>1,4</sub>**: Das Ytterbiumsilicid vermag ca. 0.11 Gew. % bzw. ca. 11.5 Mol% Wasserstoff reversibel zu speichern (Beladung: 70 bar / 90 °C, Entladung: 1.2 bar / 140 °C). Wird die Entladungstemperatur bis auf 500 °C erhöht, so steigt die reversible Speicherdichte auf ca. 0.25 Gew.% bzw. ca. 26.3 Mol%. Die beladene Phase weist die gleiche Grundstruktur der Ausgangsphase auf, besitzt hingegen in b- und c-Richtung um 4.1% bzw. 1.0% grössere Gitterkonstanten, während jene in a-Richtung um 2.3% kleiner ausfällt. Die Fähigkeit zur Wasserstoffspeicherung ist jedoch nicht allen untersuchten Proben eigen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen lassen einen Einfluss der strukturellen Fernordnung vermuten; besitzt eine Probe schlechte Fernordnung, so könnte dies die Speicherfähigkeit ermöglichen.

## Abstract

The aim of the work presented here was the development and construction of an apparatus for measuring hydrogen storage capacities as well as performing first systematic investigations with this new apparatus.

The volumetric apparatus based on the "Sieverts method" consists of a heatable, high pressure autoclave and a pressure reservoir. Working boundaries of the apparatus are about 200 bar and 205 °C.

The following substances have been investigated in scanning experiments (two to eight substances each) to determine a possible storage capacity.

- **Borides and Borocarbides:**  $\text{LiB}_x$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ ,  $\text{LiBC}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_2\text{C}_2$
- **Silicides:**  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{CaLiSi}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiSi}_3$ ,  $\text{YbSi}$ ,  $\text{YbSi}_{1.4}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  and  $\text{NbSi}_2$
- **Nanostructured materials:**  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{VO}_x$ - Nanotubes,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{VO}_x$ -,  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -,  $\text{MoO}_3$ - and  $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_3$ -Nanofibres
- **Various:** Graphite oxide,  $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$  (a clathrate), ceramics (also Li- and Fe-doped) and  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$

As a result of the scanning experiments, the following substances seemed to have interesting storage capacities and were further investigated:  $\text{LiB}_x$ ,  $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ,  $\text{CaSi}$  and  $\text{YbSi}_{1.4}$ .

**$\text{LiB}_x$ :** Under the selected conditions (sorption: 65 bar / RT, desorption: 1 bar / 92 °C) this phase ( $x = 1$ ) stores in a reversible way about 0.1 wt.%, 0.8 mol.% hydrogen respectively. An irreversible expansion of the cell in c-direction of about 3.7% and a reduction of the lithium content ( $x = 1.13$ ) was observed as a consequence of the treatment with hydrogen.

**Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>:** This phase shows a reversible hydrogen storage capacity of 0.41(3) wt.% / 103(8) mol.% (sorption: 70 bar / 90 °C, desorption: 1.2 bar / 140 °C). Washing of Li<sub>6</sub>B<sub>18</sub>(Li<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> with water and subsequent drying enhances the reversible hydrogen storage to 0.73(6) wt.% / 172(14) mol.% hydrogen. The lattice constants increase slightly due to changes in the channels of the invariant boron framework. Both phases lose their storage capacities almost completely after the second sorption.

**Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>:** A reversible hydrogen storage capacity of 0.43(6) wt.% / 59(8) mol.% has been found for Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> (sorption: 70 bar / 90 °C, desorption: 1.2 bar / 140 °C). The desorbed amount of hydrogen corresponds to only 30% of the sorbed amount. After hydrogen treatment, a second phase, Li<sub>14</sub>Si<sub>6</sub>, has been found in the sample. The occurrence of Li<sub>14</sub>Si<sub>6</sub> seems to be associated with the observed irreversible sorption of hydrogen.

**K<sub>8</sub>Zn<sub>x</sub>Ge<sub>46-x</sub>:** The clathrate reversibly stores hydrogen with capacities of 0.24(3) wt.% / 440(33) mol.% with complete preservation of its structure (sorption: 70 bar / 90 °C, desorption: 1.2 bar / 140 °C). The amount of stored hydrogen is almost completely a function of pressure, which strongly indicates the occurrence of physisorption.

**CaSi:** A reversible hydrogen storage capacity of 1.12(6) wt.% / 38(2) mol.% has been found for CaSi (sorption: 70 bar / 90 °C, desorption: 1.2 bar / 140 °C). No structural changes have been observed. The storage capacity found may present only the first level of a further possible charging of CaSi with hydrogen.

**YbSi<sub>1.4</sub>**: The ytterbiumsilicide reversibly stores hydrogen with capacities of about 0.11 wt.% / 11.5 mol.% (sorption: 70 bar / 90 °C, desorption: 1.2 bar / 140 °C). An increase in the desorption temperature to 500 °C leads to an increase in reversible storage capacity to about 0.25 wt.% / 26.3 mol.%. The charged sample is of the same structure type as the uncharged one, but lattice constants increase in the b- and c-direction about 4.1% and 1.0% respectively. The a-axis decreases by 2.3%. Not all of the investigated samples showed storage abilities. Investigations by transmission electron microscopy revealed a slightly better long range order of the inactive samples. Therefore defects might be a requirement for storage ability.