

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

Le cœur a ses raisons que la raison ne connaît point.

Pascal

Für Karin

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:** LiB_x , $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, LiBC , MgB_2 , MgB_2C_2
- **Silicide:** $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, CaSi , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2 , CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 , YbSi , $\text{YbSi}_{1.4}$, Yb_3Si_5 , Nb_5Si_3 und NbSi_2
- **Nanostrukturen:** TiO_2 - und VO_x - Nanoröhren, TiO_2 -, VO_x -, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -, 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 LiB_x , $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$, CaSi und $\text{YbSi}_{1.4}$ als speichertechnisch interessant und wurden weiterführend untersucht:

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 ($x = 1.13$).

Li₆B₁₈(Li₂O)_x: 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 Li₆B₁₈(Li₂O)_x 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.

Li₁₂Si₇: 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 Li₁₄Si₆ in der Probe gefunden. Inwieweit die irreversible Sorption von Wasserstoff und die Entstehung von Li₁₄Si₆ in Zusammenhang steht, konnte auch mit umfangreichen strukturellen Untersuchungen nicht geklärt werden.

K₈Zn_xGe_{46-x}: 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_{1,4}: 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:** LiB_x , $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, LiBC , MgB_2 , MgB_2C_2
- **Silicides:** $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, CaSi , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2 , CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 , YbSi , $\text{YbSi}_{1.4}$, Yb_3Si_5 , Nb_5Si_3 and NbSi_2
- **Nanostructured materials:** TiO_2 - and VO_x - Nanotubes, TiO_2 -, VO_x -, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -, 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: LiB_x , $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$, CaSi and $\text{YbSi}_{1.4}$.

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.

Li₆B₁₈(Li₂O)_x: 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 Li₆B₁₈(Li₂O)_x 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.

Li₁₂Si₇: A reversible hydrogen storage capacity of 0.43(6) wt.% / 59(8) mol.% has been found for Li₁₂Si₇ (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, Li₁₄Si₆, has been found in the sample. The occurrence of Li₁₄Si₆ seems to be associated with the observed irreversible sorption of hydrogen.

K₈Zn_xGe_{46-x}: 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_{1.4}: 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.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Vorwort	1
2 Einleitung	5
2.1 Zur Geschichte des Wasserstoffs	5
2.2 Vorkommen, Eigenschaften und Gewinnung des Wasserstoffs	6
2.3 Wasserstoff als Sekundärenergieträger	7
2.4 Das Speicherproblem	8
2.5 Transport und Sicherheit bei mobilen Anwendungen	10
3 Theoretische Grundlagen	13
3.1 Messprinzip	13
3.2 Vom Verhalten realer Gase	15
4 Experimentelles	19
4.1 Synthese der Proben	19
4.1.1 Ampullen und allgemeines Vorgehen	19
4.1.2 Chemikalien	20
4.1.3 LiBC	21
4.1.4 LiB _x	21
4.1.5 Li ₆ B ₁₈ (Li ₂ O) _x	22
4.1.6 Li ₁₂ Si ₇	22
4.1.7 LiMn _{0.5} Ni _{0.4} Al _{0.1} O ₂	23
4.1.8 Graphitoxid	24
4.1.9 MgB ₂ C ₂	25
4.1.10 MgB ₂	25
4.1.11 Keramiken (SiBN ₂ C ₂ , Li _{0.2} SiBN ₂ C ₂ und Fe _{0.03} SiBN ₂ C ₂)	26
4.1.12 K ₈ Zn _x Ge _(46-x)	26
4.1.13 CaSi	26
4.1.14 CaSi ₂	27
4.1.15 CaLiSi ₂	27
4.1.16 Ca ₂ LiSi ₃	28
4.1.17 TiO ₂ -Nanoröhren	28
4.1.18 H ₂ V ₃ O ₈ -Fasern	29
4.1.19 VO _x -Nanoröhren	29
4.1.20 VO _x -Nanostäbchen	29

4.1.21	MoO ₃ -Nanostäbchen	30
4.1.22	(NH ₄) _{0.25} WO ₃ -Nanostäbchen	30
4.1.23	Nb ₅ Si ₃ und NbSi ₂	30
4.1.24	YbSi _{1.4}	31
4.2	Charakterisierungen der Substanzen	31
4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	31
4.2.2	Neutronenpulverdiffraktometrie	32
4.2.3	Einkristalluntersuchungen	33
4.2.4	Elektronenmikroskopie	34
4.2.5	Thermogravimetrie	34
4.3	Messroutinen der Wasserstoff- Be- und Entladungen	34
4.3.1	Befüllen und Entleeren des Reaktors	35
4.3.2	Messvorbereitung	35
4.3.3	Wasserstoff Be- und Entladungen	36
4.4	Relatives Messverfahren (Blindmessungen)	37
4.5	Auswertung der Messdaten	37
5	Versuchsanlage und Datenerfassung	39
5.1	Apparaturen	39
5.1.1	Modell 1	39
5.1.2	Modell 2.x	40
5.1.3	Modifikationen und Endaufbau der Apparatur	41
5.1.4	Leckrate der Apparatur	48
5.2	Bestimmung der Apparatevolumina	49
5.3	Kalibrierung der Apparatur	52
5.4	Artefakte der Apparatur	54
5.5	Verstärker, Dateninterface und Computer	60
5.6	Messprogramm	61
6	Wasserstoffbeladungen von Substanzgruppen – Mehrkomponenten - Messungen	63
6.1	Die Phasen LiBC, LiB _x , MgB ₂ , MgB ₂ C ₂	64
6.1.1	Substanzen	64
6.1.2	Diskussion	69
6.1.3	Veränderungen der Substanzen	70
6.1.4	Resultate	72

6.2	Die Phasen $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, SiBN_2C_2 , $\text{Li}_{0.2}\text{SiBN}_2\text{C}_2$ und $\text{Fe}_{0.03}\text{SiBN}_2\text{C}_2$	72
6.2.1	Substanzen	72
6.2.2	Diskussion	74
6.2.3	Veränderungen der Substanzen	76
6.2.4	Resultate	77
6.3	TiO_2 -Fasern und VO_x -Nanoröhren	77
6.3.1	Substanzen	77
6.3.2	Diskussion	79
6.3.3	Veränderungen der Substanzen	80
6.3.4	Resultate	81
6.4	VO_x -, MoO_3 - und $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_3$ -Nanostäbchen, V_2O_5 , Graphitoxid	82
6.4.1	Substanzen	82
6.4.2	Diskussion	83
6.4.3	Veränderungen der Substanzen	84
6.4.4	Resultate	85
6.5	TiO_2 -Röhren, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern, $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	85
6.5.1	Substanzen	85
6.5.2	Diskussion	87
6.5.3	Veränderungen der Substanzen	89
6.5.4	Resultate	89
6.6	Die Phasen $\text{YbSi}_{1.4}$, YbSi , Yb_3Si_5 , CaSi , CaSi_2	89
6.6.1	Substanzen	89
6.6.2	Diskussion	91
6.6.3	Veränderungen der Substanzen	95
6.6.4	Resultate	97
6.7	Die Phasen CaSi , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, CaSi_2 , CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Nb_5Si_3 und NbSi_2	97
6.7.1	Substanzen	98
6.7.2	Diskussion	100
6.7.3	Veränderungen der Substanzen	103
6.7.4	Resultate	105
6.8	Übersicht zu den untersuchten Substanzen der Mehrkomponenten-Messungen	106

7	Untersuchungen zum Speicherverhalten ausgewählter Substanzen	107
7.1	LiB _x	107
7.1.1	Zur Struktur	107
7.1.2	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	108
7.1.3	Strukturelle Untersuchungen	111
7.1.4	Zusammenfassung	118
7.2	Li ₆ B ₁₈ ·(Li ₂ O) _x	118
7.2.1	Zur Struktur	118
7.2.2	Untersuchungen zum Verhalten gegenüber Wasser und Wasserstoff	120
7.2.3	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	124
7.2.4	Strukturelle Untersuchungen	127
7.2.5	Zusammenfassung	136
7.3	Li ₁₂ Si ₇	136
7.3.1	Zur Struktur	136
7.3.2	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	138
7.3.3	Synthetische Untersuchungen	142
7.3.4	Strukturelle Untersuchungen	145
7.3.5	Zusammenfassung	151
7.4	K ₈ Zn _x Ge _{46-x}	152
7.4.1	Zur Struktur	152
7.4.2	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	153
7.4.3	Strukturelle Untersuchungen	154
7.4.4	Zusammenfassung	155
7.5	CaSi	155
7.5.1	Zur Struktur	155
7.5.2	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	156
7.5.3	Morphologische und strukturelle Untersuchungen	162
7.5.4	Zusammenfassung	171
7.6	YbSi _{1.4}	172
7.6.1	Zur Struktur	172
7.6.2	Untersuchungen zur Speicherfähigkeit	174
7.6.3	Thermische, strukturelle und morphologische Untersuchungen	177
7.6.4	Zusammenfassung	193

8	Vorschläge zur Weiterentwicklung der Apparatur	195
8.1	Temperaturmessung Reservoir	195
8.2	Manometer	196
8.3	Thermostatisierung	197
8.4	Reaktorvolumen	198
9	Anhang	199
9.1	Abkürzungen und Symbole	199
9.2	Technische Daten und Lieferanten	201
9.3	Konfigurationen Lorenz-Verstärker und FieldPoint Dateninterface	202
9.4	LabView Programmcode	205
9.4.1	Das Messfenster (front panel)	205
9.4.2	Der Programmcode (diagram window)	206
9.5	Messprotokoll	223
9.6	Nachweisgrenzen und Fehlerabschätzung	227
9.7	Hilfreiche Literatur	229
10	Literatur	231
11	Dank	237
	Lebenslauf	239

1 Vorwort

Oft hört man, die Welt sei kleiner geworden. Wohl kein Bedürfnis des modernen Menschen ist so zentral wie sein Verlangen nach Mobilität. Wir gehen nicht mehr im Quartier einkaufen, sondern fahren in die nächste Stadt oder gar in andere Länder; wir fliegen ferienhalber um die halbe Erde und lassen uns aus allen Herren Länder Güter liefern. Die Welt wurde kleiner - denn auch die Weltbevölkerung wächst rasant und immer mehr Menschen wollen sich entwickeln - entwickeln zum modernen Menschen mit seinem Drang nach Mobilität.

Sich fortzubewegen, sich zu entwickeln braucht Energie. Der Energieverbrauch der Menschheit ist über die letzten hundert Jahre massiv gestiegen und hat sich z. B. in Deutschland nahezu verdoppelt: Der Energieverbrauch pro Kopf und Jahr betrug dort im Jahr 1900 ca. 3.6 kW, 1990 schon 6.5 kW - anno 1400 rechnet man zum Vergleich mit einem Wert von 1.2 kW. Im Jahre 1990 variierte der Energiebedarf in den Industrienationen zwischen 3.5 kW (Japan) und 10 kW (USA) pro Kopf und Jahr. Der Mittelwert über alle Nationen lag bei ca. 2 kW. Die Weltbevölkerung betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 5.4 Milliarden Menschen. Die Prognosen zum Bevölkerungswachstum für das Jahr 2050 bewegen sich zwischen acht und zwölf Milliarden Menschen [1]. Was dies für den Energieverbrauch bedeutet, ist nur schwer abschätzbar.

Dieser stetig steigende Bedarf lässt die Energieressourcen der Erde schrumpfen und die Umweltprobleme wachsen. Als Folge sucht der Mensch nach Alternativen - nach alternativen Energieformen, die erneuerbar sind und seine Umwelt schonen. Als universeller Energieträger fasziniert und motiviert der Wasserstoff den Menschen seit Dekaden. Der Wasserstoff lässt Ballone steigen, unterhält wärmende Flammen und trägt den Menschen zum Mond. Wasserstoff - ein Stoff, aus dem Träume sind. Träume vom Fortschritt, hin zu einer problemloseren Mobilität im Einklang mit der Natur.

Wird Wasserstoff als Energieträger eingesetzt, so entsteht bei der Energiefreisetzung als Produkt einzig Wasser. Dieses Wasser, das rund 71% unseres Planeten bedeckt, kann unter Energieaufwand wieder in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden - ein Kreislauf entsteht, in dem Wasserstoff den Energieträger darstellt. Würde die zur Spaltung des Wassers eingesetzte Energie aus einer nachhaltigen Energiequelle

gewonnen, z. B. Wind-, Sonnen- oder Wasserkraft, so stellt der Kreislauf mit dem erneuerbaren Energieträger Wasserstoff auch einen umweltfreundlichen Zyklus dar.

Die Menschheit hat teilweise die Umweltprobleme erkannt und setzt zu ersten Massnahmen an, sowohl global (siehe z. B. Kyoto Protokoll [2]), wie auch lokal. So wurde in Kalifornien eine Vorgabe erlassen, dass der Ausstoss von Kohlendioxid durch Fahrzeuge bis 2006 um 25% und bis 2010 um 34% reduziert werden muss. In verschiedenen europäischen Städten laufen Pilotprojekte mit wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen und neuen Tankstellensystemen.

Einen grossen Einfluss auf die Ökobilanz eines Energieträgers haben neben seinen chemischen Eigenschaften bei der Nutzung auch seine Produktion und Verteilung. Die Aussage, dass Wasserstoff per se eine bessere Umweltbilanz besitzt als z. B. Benzin ist falsch, wie ein Blick in Tabelle 1.1 zeigt.

Tabelle 1.1: Gesamtbilanz der Emissionen verschiedener Energieträger auf dem ganzen Pfad von der Herstellung bis zum Verbrauch im Fahrzeug in CO₂-Äquivalenten (negative Werte beinhalten Gutschriften für Kohlenstoffinput der Biomasse im Treibstoff) [3].

Energieträger	Treibhausgasemissionen bei: [g CO ₂ -Äqv. / MJ]			
	Bereitstellung	Fahrzeug ^{j)}	CH ₄ & N ₂ O ^{k)}	Total
Benzin	13.2	73.4	2.4	89.0
Diesel	10.4	72.8	1.7	84.9
Diesel aus Erdgas ^{a)}	28.0	71.0	0.0	99.0
Diesel aus Biomasse ^{a)}	-62.0	71.0	0.0	9.0
Biodiesel ^{b)}	-48.0	76.7	0.0	28.7
Erdgas (250 bar)	14.0	56.4	2.4	72.8
Erdgas (flüssig)	16.0	56.4	2.4	74.8
Methan ^{c)} (250bar)	-56.7	56.9	0.0	0.2
Wasserstoff ^{d)} (700 bar)	103.0	0.0	0.0	103.0
Wasserstoff ^{e)} (700 bar)	21.7	0.0	0.0	21.7
Wasserstoff ^{f)} (700 bar)	7.0	0.0	0.0	7.0
Wasserstoff ^{g)} (flüssig)	124.0	0.0	0.0	124.0
Wasserstoff ^{h)} (700 bar)	0.0	0.0	0.0	0.0
Wasserstoff ⁱ⁾ (flüssig)	2.0	0.0	0.0	2.0

^{a)} Fischer-Tropsch-Verfahren, ^{b)} Rapsmethylester, ^{c)} aus Bioabfallvergärung, ^{d)} aus Erdgas (Europa), ^{e)} aus Holzanbau und Vergasung, ^{f)} aus Vergasung von Holzresten, ^{g)} Reformierung von Erdgas, ^{h)} dezentrale Elektrolyse (Windstrom), ⁱ⁾ zentrale Elektrolyse (Windstrom), ^{j)} CO₂-Gehalt des Treibstoffs, ^{k)} lokale Emissionen konventioneller Antriebe

Wird Wasserstoff aus fossilen Quellen gewonnen so ist seine Bilanz an Treibhausgasen infolge der aufwendigen Verarbeitung weit schlechter als jene von Benzin. Aus der Tabelle 1.1 ist auch ersichtlich, dass neben Wasserstoff manch andere Energieträger bei ökologischer Produktion ebenfalls gute Bilanzen aufweisen können. Grundsätzlich weisen jene Energieträger die besseren Bilanzen auf, die zur Herstellung statt fossile Quellen Biomasse nutzen. Zudem sind gasförmige Energieträger den flüssigen tendenziell überlegen.

Oft wird in der Diskussion um alternative Energieträger der Wasserstoff als Fernziel genannt, da er eine CO₂-neutrale Nutzung ermöglicht und einen universell einsetzbaren Energieträger darstellt (vergleiche Kapitel 2.3, S.7). Der Systemwechsel von den herkömmlichen fossilen und meist flüssigen Energieträgern auf Wasserstoff ist jedoch kompliziert, aufwendig und teuer, insbesondere was die Produktion und die Verteilung des Wasserstoffs anbelangt. Aus diesem Grund könnten gasförmige organische Energieträger wie Erdgas bzw. Methan eine wichtige Rolle als Zwischenlösung beim Systemwechsel auf Wasserstoff einnehmen [3], da ihre Produktion einfacher ist und bei ihrem Vertrieb schon weit mehr Know-how besteht. Grundsätzlich kann zudem jeder Erdgasmotor auch mit Wasserstoff betrieben werden, was beim zweiten Schritt hin zu einem System mit Wasserstoff eine weitere Erleichterung bedeutet. Dass das Fernziel jedoch stets Wasserstoff bleiben muss, ergibt sich neben der neutralen CO₂-Bilanz dieses Gases und seinen universellen Verwendungszwecken auch aus dem Umstand, dass Wasserstoff im Gegensatz zu Methan auch in Brennstoffzellen direkt eingesetzt werden kann.

Im Hinblick auf eine Mobilität auf der Basis von Wasserstoff als Energieträger sind noch manche technischen Hürden zu überwinden. Insbesondere stellt die Speicherung im Bereich der mobilen Anwendungen eine grosse Herausforderung dar. Wie kann der unter Normalbedingungen gasförmige Energieträger Wasserstoff am effizientesten in einem Fahrzeug mitgeführt werden? Neben den physikalischen Speicherformen als komprimiertes Gas oder gekühlte Flüssigkeit stellen chemische Speichermedien eine interessante und durchaus auch konkurrenzfähige Alternative dar. In der vorliegenden Arbeit begab man sich auf die Suche nach geeigneten chemischen Speichermedien. Von den daraus gewonnenen Erkenntnissen sei hier nun berichtet - in der Hoffnung, damit einen kleinen Beitrag leisten zu können im Hinblick auf eine nicht nur kleinere, sondern auch etwas grünere Welt.

2 Einleitung

2.1 Zur Geschichte des Wasserstoffs

1671 beschrieb der englische Naturforscher Robert Boyle (1627-1691) die Bildung eines „leichtbrennbaren Dampfes“ beim Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf Eisenpulver. Damit hatte er wohl als erster Mensch bewusst Wasserstoff beobachtet. Jedoch erst im Jahre 1766 wurde diese aus Metallen und Säure erzeugte „brennbare Luft“ vom englischen Privatgelehrten Henry Cavendish (1731-1810) isoliert, sorgfältig charakterisiert und eingehend untersucht. Deshalb wird die Entdeckung des Wasserstoffs Cavendish zuerkannt.

Der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) gab 1783 dem neu entdeckten Stoff den Namen *Hydrogen* (= Wasserbildner; von *hydro* (griech.) = Wasser), wovon sich auch das Elementsymbol des Wasserstoffs ableitet.

Die weiteren wissenschaftlichen Untersuchungen am Wasserstoff trugen wesentlich zur Entwicklung des Atom- und Molekülbegriffs bei. Man entdeckte, dass der Wasserstoff das leichteste und am einfachsten aufgebaute Element ist. Zusätzlich ebneten diese Untersuchungen den Weg zum Verständnis des Atombaus und der Umwandlungen von Molekülen. Im Zuge dieser Forschungsarbeiten entstand auch die Hypothese, dass alle Elemente aus Wasserstoff, oder genauer aus seinen Bestandteilen, aufgebaut sind.

Diese Idee war nicht nur chemisch-analytisch von grosser Bedeutung, sondern auch im Bezug auf die Entstehung des Universums von enormer Wichtigkeit. So gesteht die Urknall-Theorie dem Wasserstoff die zentrale Rolle zu, sei doch bei der Entstehung des Weltalls nach dieser gewaltigen Explosion fast ausschliesslich Wasserstoff gebildet worden. In der Folge sind durch kernchemische Reaktionen aus ihm teilweise die übrigen Elemente entstanden. So gesehen gehen all die unendlich vielseitigen Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur letztlich auf den Wasserstoff zurück.

2.2 Vorkommen, Eigenschaften und Gewinnung des Wasserstoffs

In der unteren Erdatmosphäre kommt der Wasserstoff nur in Spuren vor. Mit steigender Höhe nimmt sein Gehalt zu, bis in einigen 100 km Höhe die Atmosphäre fast ausschliesslich aus Wasserstoff besteht. Im Weltall ist er das weitaus häufigste Element; so besteht z. B. die Sonne aus 80 At.% Wasserstoff [4].

In gebundener Form ist der Wasserstoff auf unserer Erde weit verbreitet. Im Durchschnitt ist jedes sechste Atom aller am Aufbau der Erdkruste, der Wasser- und Lufthülle beteiligten Atome ein Wasserstoffatom.

Einige physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Wasserstoff ($^1\text{H}_2$) unter Normalbedingungen [4, 5].

Molekulargewicht [g / mol]	2.0158
Schmelzpunkt am Tripelpunkt ^{a)} [°C]	-259.193
Druck am Tripelpunkt [bar]	0.704
Siedepunkt (bei 1 bar Druck) [°C]	-252.76
Dissoziationsenergie bei 298 K [kJ / mol]	436.2
Kernabstand [Å]	0.7417
Natürliche Isotopenverteilung:	^1_1H : 99.9855%, ^2_1H : 0.0145%, ^3_1H : $10^{-15}\%$
Kritischer Druck [bar]	13.15
Kritische Temperatur [°C]	-239.96

^{a)} Wasserstoff kristallisiert als hexagonal-dichtest gepackter Festkörper aus

Wasserstoff brennt als Luftgemisch bei Volumenanteilen zwischen 4% und 76%, wobei die höchste Brenntemperatur bei einem Mischungsverhältnis von 29% Wasserstoff erreicht wird.

Wasserstoff bildet mit den meisten anderen Elementen Hydride. Er kommt rein oder in Verbindungen bei verschiedensten Anwendungen zum Einsatz: Als Brennstoff, bei Veredelung und Verarbeitung von Rohölprodukten, bei der Härtung von Speisefetten oder in Ammoniak bei der Herstellung von Schiess-, Spreng- oder Düngemitteln.

Wasserstoff wird heute noch zu rund 90% aus fossilen Brennstoffen hergestellt. Dies geschieht grosstechnisch mittels katalytischer Umsetzung von Methan und Wasser zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Dieser Prozess ist aufgrund des entstehenden Kohlenmonoxids und dem Verbrauch von begrenzten Ressourcen im Sinne einer umweltneutralen und nachhaltigen Energiegewinnung bedenklich.

Ein weiterer wichtiger Prozess zur Herstellung von Wasserstoff stellt die Wasserelektrolyse dar. Die ökologische Bilanz dieser Methode hängt direkt mit der Herkunft des verwendeten Stromes zusammen. Wird der Strom auf umweltfreundliche Art gewonnen, z. B. mittels Wind-, Solar-, Wasser- oder Gezeitenkraftwerken, so stellt die Wasserelektrolyse eine weitgehend umweltschonende Produktionsweise für Wasserstoff dar.

Die biologische Gewinnung stellt eine dritte Quelle für Wasserstoff dar. Diese Methoden stecken noch weitgehend im Forschungsstadium und verfolgen zwei verschiedene Strategien. Die erste erforscht die Produktion von Wasserstoff aus Biomasse durch Mikroorganismen, die zweite die biochemische Produktion von Wasserstoff mittels Photosynthese [1].

2.3 Wasserstoff als Sekundärenergieträger

Wasserstoff ist im Gegensatz zu Erdöl, Uran oder Holz ein sekundärer Energieträger, d. h. er muss unter Energieaufwand produziert werden (siehe Kapitel 2.2, S.6). Im Fall von Wasserstoff ist die Herstellung direkt aus seinem Verbrennungsprodukt möglich, wodurch ein Kreislauf und somit die Möglichkeit für ein nachhaltiges Energiesystem entsteht [1].

Wasserstoff stellt zudem einen universellen Energieträger dar, weil er in vielen Anwendungsbereichen herkömmliche Energieträger zu ersetzen vermag. So kann er problemlos als Treibstoff für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Die Triebwerke müssen dabei nur geringfügig verändert werden und können sogar auf einen Betrieb mit wahlweise Benzin oder Wasserstoff hin konstruiert werden [6]. Wasserstoff kommt grosstechnisch schon bei Strahltriebwerken von Raketen und Flugzeugen, sowie in Gasturbinen zum Einsatz. Er kann zudem in Brennstoffzellen zur Stromerzeugung genutzt werden und somit auch Elektrofahrzeuge und -Geräte betreiben.

Bei der sogenannten „kalten Verbrennung“ wird die Zündtemperatur von Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren von 585 °C auf unter Raumtemperatur gesenkt und es erfolgt eine spontane Entzündung („Döbereinersches Feuerzeug“). Die Verbrennungstemperatur liegt dann unter 500 °C, wodurch die Bildung von Stickoxiden weitgehend unterdrückt wird. Eine kalte Verbrennung ist auch leichter zu löschen, wodurch sie sicherer sind und sich für Haushaltherde und -heizungen eignen.

2.4 Das Speicherproblem

Wasserstoff besitzt eine hohe gewichtsbezogene Energiedichte von 120 MJ / kg (Ethanol: 20 MJ / kg, Oktan: 47 MJ / kg) [1, 7]. Ein grosser Nachteil ist jedoch seine als Gas geringe volumenbezogene Energiedichte von 11 kJ / l (Oktan: 32 MJ / l), was ihn für mobile Anwendungen benachteiligt. Ein zentrales Problem bei der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger stellt somit seine Speicherung auf möglichst kleinem Raum und bei geringem Systemgewicht dar. Eine mögliche Speicherform ist die Lagerung in Druckbehältern. Üblicherweise wird der Wasserstoff dabei unter einen Druck von 200 bar gesetzt. Neuere Bestrebungen namentlich der Autoindustrie streben Drucke bis 700 bar an. Der grosse Nachteil dieser Methode ist das Gewicht der Druckbehälter. So ergibt sich eine Gewichtsbeziehung zwischen Inhalt und Tank von 1:10 bis 1:100 je nach Druck und verwendeten Tankmaterialien. Zudem resultieren infolge des Kompressionsvorganges Energieverluste, die sich bis auf 10-15% des Brennwertes vom gespeicherten Wasserstoff belaufen [1].

Die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form ist eine weitere in neuerer Zeit dank Fortschritten in den Materialwissenschaften vermehrt praktizierte physikalische Speicherart. Dabei wird das Gas vor der Befüllung des Tankes bei -253°C verflüssigt. Der Tank stellt ein stark perfektioniertes isoliertes Gefäss, einen sogenannten Kryotank dar. Dessen gekühlter Inhalt erwärmt sich über 80 Tage hinweg nur um knapp 10 °C bzw. kompensiert leichte Erwärmungen durch eine entsprechende Verdampfung [6]. Bei dieser Speicherform müssen jedoch, je nach der Grösse und Effizienz der verwendeten Anlage, Energieverluste und -investitionen von 10-50% des Brennwertes vom gespeicherten Wasserstoff in Kauf genommen werden.

Infolge der oben erwähnten Nachteile der physikalischen Speicherformen werden grosse Anstrengungen unternommen, energetisch günstigere Speichermöglichkeiten

zu entwickeln, von denen chemische wohl das grösste Potenzial besitzen. Es können dabei grob die Speicherung mittels Metallhydriden, die Speicherung durch Hydrierung von organischen Molekülen und diejenige durch Interkalation unterschieden werden.

Die Speicherung von Wasserstoff durch Hydrierung von organischen Molekülen (z. B. Toluol / Methylcyclohexan oder Naphthalin / Dekalin) stellt eine Methode für den stationären Betrieb dar [1], da die involvierten Reaktionen relativ langsam ablaufen.

Für den mobilen Betrieb eignen sich die Metallhydridspeicher weit besser. Ein grosser Pluspunkt dieser Methode ist die hohe Sicherheit (vergleiche Kapitel 2.5) und die relativ hohen Speicherdichten. So sind mit Metallhydriden volumenbezogene Speicherdichten möglich, die bis zu 40% über jener von flüssigem Wasserstoff liegen. Dieses Paradoxon erklärt sich aus dem relativ geringen Platzbedarf der Wasserstoffatome im Kristall verglichen mit demjenigen der Wasserstoffmoleküle in der Flüssigkeit. Die Hydridanionen besetzen im Gastmetall die Zwischengitterplätze der Metallatome und füllen so vor allem ein Totvolumen auf; es erfolgt somit keine Addition der beiden Stoffvolumina, sondern es entstehen zwei interpenetrierende Teilstrukturen, deren Gesamtvolumen nur um ca. 10-20% über jenem des Gastmetalls liegt. Im Vergleich mit einem Druckbehälter benötigt ein Metallhydridspeicher nur etwa 20% des Volumens für die Speicherung derselben Menge Wasserstoff [7]. Die Nachteile der Metallhydridspeicher sind oft das Gewicht und der Preis. Zudem erleiden sie infolge der Volumenexpansion bei der Wasserstoffaufnahme Umwandlungen der Kristallstrukturen, wodurch die Speicherleistung abnehmen kann. Oft stellt auch die diffusionskontrollierte Aufnahme bzw. Abgabe des Gases ein Zeitproblem dar für die Anwendung in Fahrzeugen.

Mittels Speicherung durch Interkalation in Schicht- und Hohlraumstrukturen arbeitet eine weitere Klasse von chemischen Speichern. In die Gruppe der Interkalationsspeicher gehören neben der relativ jungen Klasse der Nanostrukturen vor allem Schichtstrukturen, die mit Graphit verwandt sind. Im Gegensatz zu den Metallhydridspeichern liegen in den Schichtstrukturen nur in zwei Dimensionen kovalente Bindungen vor. In der dritten Dimension senkrecht zu den Schichten wirken einzig π -Wechselwirkungen. Sie ermöglichen eine Aufnahme von Gästen in die Zwischenschichtbereiche, ohne dass die Volumenarbeit zum Aufbrechen der Bindungsstrukturen führt. Es erfolgt einzig eine Aufweitung des Schichtabstandes. Bei der Auslagerung der Gastsubstanz vermindert sich der Schichtanstand und es liegt wieder die Struktur der Ursprungssubstanz vor. Dieses Prinzip vermeidet so weitgehend den Nachteil des Kristallitzerfalls bei den Metallhydridspeichern. Kommen bei den Materialien zudem leichte Elemente zum Einsatz, so reduziert sich auch der Nachteil bezüglich gewichtsbezogener Speicherdichte. Auf die Gruppe der Schichtstrukturen richtete sich das Augenmerk in dieser Arbeit bei der Suche nach neuen Speichermedien.

2.5 Transport und Sicherheit bei mobilen Anwendungen

Für den Transport von kleineren Mengen an Wasserstoff, zum Beispiel in Fahrzeugen, kommen die in Kapitel 2.4 beschriebenen Speichersysteme zum Einsatz. Der Transport von grösseren Mengen mittels Speichern ist aufgrund der geringen Energiedichten jedoch nicht sinnvoll und sollte stattdessen durch Pipelines erfolgen.

Ein zentraler Aspekt beim Transport von Wasserstoff ist die Sicherheit. Um herkömmliche Energieträger mit Wasserstoff ersetzen zu können, muss dessen Handhabung auch für Laien so sicher sein wie z. B. jene von Benzin. Wasserstoff hat in fast allen sicherheitstechnischen Kenngrössen wie Zündgrenze, Zündenergie oder Detonationsgrenze gegenüber anderen Brennstoffen ungünstigere Eigenschaften. Deswegen auf ein höheres Gefahrenpotential zu schliessen, wäre hingegen voreilig. So beträgt z. B. die Brandzeit aufgrund der höheren Verbrennungsgeschwindigkeit nur ein Bruchteil jener anderer Brennstoffe, wenn gleiche Energiemengen umgesetzt werden. Zudem besitzt Wasserstoff einen starken Auftrieb, wodurch bei einer Leckage die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches

gering bleibt. Dass auch die technischen Gegebenheiten einen grossen Einfluss auf das Gefahrenpotenzial besitzen, zeigt eine kürzlich durchgeführte Untersuchung von Swain et al. [8] zu den Folgen eines Treibstofflecks an Fahrzeugen.

Zwei Autos, eines mit einem Wasserstoffdrucktank und ein zweites mit einem konventionellen Benzintank wurden in der Treibstoffversorgung leckgeschlagen. Im Fall des benzinbetriebenen Autos wurde in die Treibstoffleitung ein Loch gebohrt. Ein solches Leck hätte beim Wasserstofffahrzeug aufgrund seines sechsstufigen Sicherheitssystems einen automatischen Verschluss des Tanks zur Folge gehabt, weshalb als einziger Schwachpunkt die Druckreduktionsstufe der Einfüllereinheit sabotiert wurde. Beide Fahrzeuge wurden zeitgleich in Brand gesteckt. Die Folgen sind im Bild 2.1 eindrücklich festgehalten.



Bild 2.1: Direktvergleich zweier Fahrzeugbrände dreissig Sekunden (linkes Bild) und eine Minute nach Feuerausbruch (rechtes Bild); links im Bild jeweils ein Fahrzeug mit Wasserstofftank, rechts ein solches mit Benzintank [8].

Das benzinbetriebene Auto stand schon nach kurzer Zeit in Vollbrand, da sich der flüssige Treibstoff unter dem ganzen Fahrzeug verteilte. Im Fall des mit Wasserstoff betriebenen Fahrzeuges schoss aufgrund des hohen Druckes einzig eine Stichflamme aus dem Tank nach oben. Die Verbrennung war weit schneller als jener des Benzins und schon nach knapp zwei Minuten erloschen. Das Fahrzeug präsentierte sich nach dem Brand weitgehend unversehrt und die Temperatur im Innern war nie über 20 °C gestiegen.

Dieser Versuch zeigte neben den grundsätzlich unterschiedlichen Charakteristiken der ablaufenden Brände auch den Stellenwert der (material-) technischen Rahmenbedingungen auf. Im Fall der Wasserstoffspeicher ergeben sich zwischen den verschiedenen Speicherformen zusätzlich grosse sicherheitstechnische Unterschiede. So bergen die physikalischen Speicherformen (Druck- und Kryotank) als grösste Gefahr jene einer Leckage (siehe Bild 2.1). Diesem Szenario kann mittels konstruktiven und materialtechnischen Massnahmen begegnet werden, es ist jedoch nie vollständig auszuschliessen. Die chemischen Speicher weisen in diesem Bezug einen grossen Vorteil auf. Der Betriebsdruck dieser Systeme liegt mit 5-30 bar weit tiefer als jener der Drucktanks und da der Wasserstoff im Speicher material gebunden ist, liegen nur geringe Mengen als Gas vor. Eine Leckage des Tankes hat somit nur die Freisetzung einer geringen Menge an Wasserstoff zur Folge. Daher können chemische Speicher als weit sicher angesehen werden als Druck- oder Kryotanks.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Messprinzip

Die in dieser Arbeit konstruierte Apparatur bedient sich eines Messprinzips, das auf Arbeiten von Sieverts gründet [9, 10].

Die Grundidee ist vergleichbar mit jener einer Titration. Ein Gefäß P mit bekanntem Volumen enthält die zu untersuchende Probe. Gefäß P ist über eine Leitung mit einem zweiten Gefäß R verbunden. Dieser zweite Behälter R dient als Gasreservoir und besitzt ebenfalls ein bekanntes Volumen:

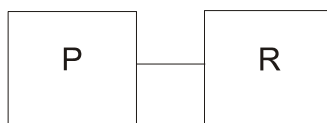


Bild 3.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Aus dem Reservoir R wird im Zuge der Messung eine bekannte Gasmenge in das Probengefäß P eingelassen. Dabei gilt für die Gasmenge n zu jedem Zeitpunkt i :

$$n_{\text{total}}(i) = n_{\text{P}}(i) + n_{\text{R}}(i) \quad (3.1)$$

Sorbiert die Probe im Gefäß P nun eine gewisse Gasmenge n_{PS} , so gilt im Probengefäß P:

$$n_{\text{P}}(i) = n_{\text{PS}}(i) + n_{\text{PF}}(i) \quad (3.2)$$

Dabei handelt es sich bei n_{PF} um die freie Gasmenge im Probengefäß. Da der Drucksensor einzig den Druck der freien Gasmenge detektiert, wird die sorbierte Gasmenge bestimmt nach:

$$n_{\text{PS}}(i) = n_{\text{P}}(i) - n_{\text{PF}}(i) \quad (3.3)$$

Zusammen mit Gleichung (3.1) erhält man nach dem Umformen:

$$n_{\text{PS}}(i) = n_{\text{total}}(i) - n_{\text{R}}(i) - n_{\text{PF}}(i) \quad (3.4)$$

Ist nun zu Zeitpunkt Null noch kein Gas vom Gefäss R ins Gefäss P transferiert worden, so gilt:

$$n_P(0) = 0 \quad (3.5)$$

Aus den Gleichungen (3.1) und (3.5) folgt somit:

$$n_{\text{total}}(0) = n_R(0) \quad (3.6)$$

Ist das System abgeschlossen, d. h. wird während der ganzen Messung kein Gas zugeführt oder abgelassen, so gilt zudem:

$$n_{\text{total}}(i) = \text{konstant} \quad (3.7)$$

Da Gleichung (3.7) zu jedem Zeitpunkt, also auch für den Zeitpunkt Null gilt, folgt:

$$n_{\text{total}}(i) = n_R(0) \quad (3.8)$$

Da andererseits im Gefäss R keine Sorption stattfindet, gilt:

$$n_R(i) = n_{RF}(i) \quad (3.9)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.8) und (3.9) folgt somit aus Gleichung (3.4):

$$n_{PS}(i) = n_R(0) - n_{RF}(i) - n_{PF}(i) \quad (3.10)$$

Zusammenfassend gilt:

Die sorbierte Menge an Gas ergibt sich aus der gesamten Anfangsmenge an Gas abzüglich der aktuellen freien Gasmengen in den Gefässen P und R!

3.2 Vom Verhalten realer Gase

Ein wichtiger Punkt bei der Bestimmung der Gasmenge aus den gemessenen Temperatur- und Druckwerten ist die Art der verwendeten Gasgleichung.

Das Verhalten von Wasserstoff kann bis zu einem Druck von ca. 5 bar in erster Näherung gut mit der idealen Gasgleichung beschrieben werden. Bei höheren Drucken (und tiefen Temperaturen) erlaubt die ideale Gasgleichung jedoch keine gute Beschreibung des jeweiligen Zustandes mehr.

Um das Verhalten von realen Gasen zu beschreiben, verwendet man sogenannte Realgasgleichungen. Es handelt sich dabei um empirische Formeln, die mit einer grossen Zahl von Termen das reale Verhalten eines Gases möglichst genau zu beschreiben versuchen. In dieser Arbeit wurde eine modifizierte Zustandsgleichung nach Benedict-Webb-Rubin (BWR) verwendet [11]. Sie besteht aus 32 Termen der folgenden Form:

$$\begin{aligned}
 P = R\rho T & \\
 & + \rho^2(G(1)T + G(2)T^{1/2} + G(3) + G(4)/T + G(5)/T^2) \\
 & + \rho^3(G(6)T + G(7) + G(8)/T + G(9)/T^2) \\
 & + [...] \\
 & + \rho^{13}(G(30)/T^2 + G(31)/T^3 + G(32)/T^4)\exp(-\rho^2/\rho_c^2)
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

Diese Realgasgleichung erlaubt Berechnungen mit Drucken bis 1210 bar sowie Temperaturen zwischen -259.19 °C ($T_p(\text{H}_2)$) und 126.85 °C . Werden Molzahlen für höhere Temperaturen gerechnet, so verlässt man den Bereich, für welchen die Linearkoeffizienten $G(i)$ bestimmt wurden. Eine Extrapolation auf die in dieser Arbeit behandelten leicht höheren Temperaturwerte (bis ca. 170 °C) ist jedoch ohne grössere Fehler möglich [12].

Ein graphischer Vergleich (siehe Bild 3.2) zeigt die Diskrepanz zwischen der Idealgasgleichung und der Realgasgleichung nach Benedict-Webb-Rubin (BWR).

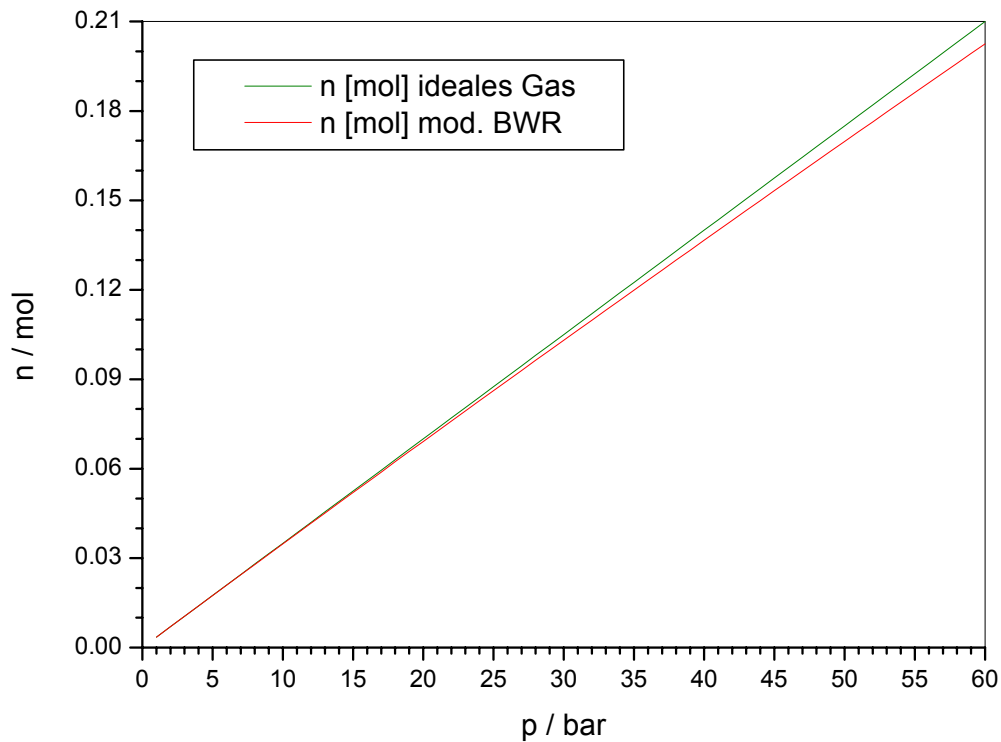


Bild 3.2: Vergleich von berechneten Molzahlen nach dem idealen Gasgesetz und nach einer modifizierten Realgasgleichung (3.11) gemäss Benedict-Webb-Rubin (BWR) [5]; (bei einem Volumen von 85.3 ml und einer Temperatur von 20 °C).

Die Differenz zwischen dem idealen und dem realen Fall ist eine Funktion des Druckes und steigt exponentiell mit diesem an. Schon ab 5 bar ist eine klare Differenz ersichtlich (vergleiche Bild 3.3) und bei 60 bar beträgt die Differenz sogar 4 % des Absolutwertes gemäss BWR.

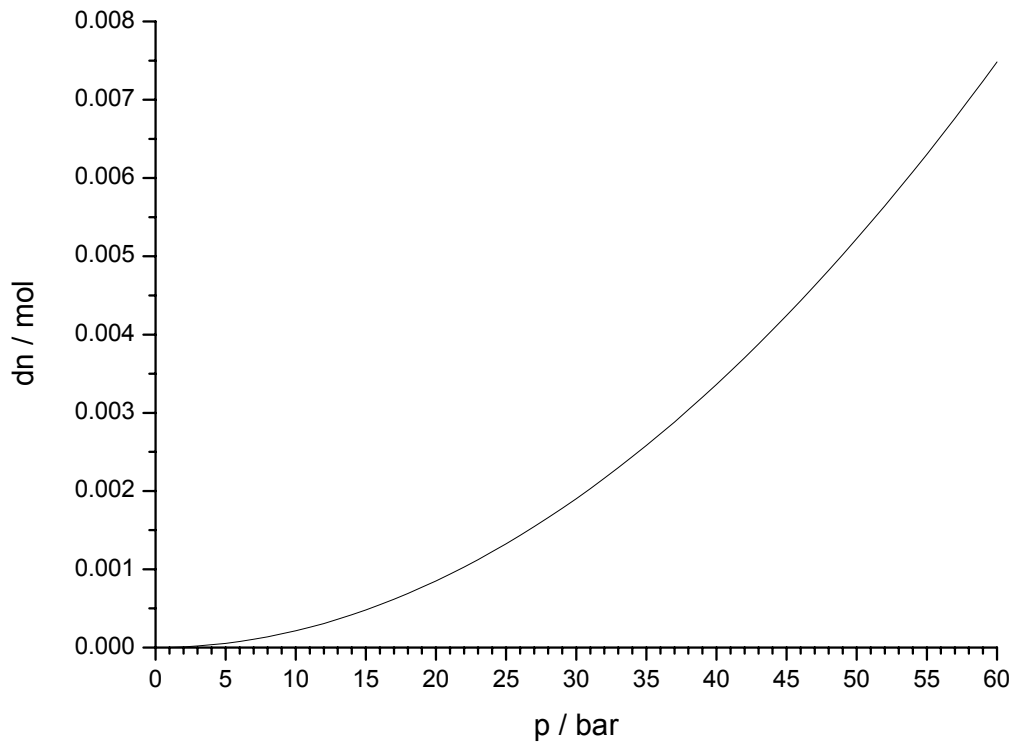


Bild 3.3: Differenz zwischen den Molzahlen gemäss Ideal- und Realgasgleichung (nach BWR) (siehe Bild 3.2); (bei einem Volumen von 85.3 ml und einer Temperatur von 20 °C).

Das National Institute of Standards and Technology (NIST) hat die linearen Koeffizienten für diverse Gase in einer Datenbank erfasst. Das Programm REFPROP [5] ermöglicht eine einfache Handhabung dieser Gleichungen und erlaubt die Berechnung von Molzahlen aus grossen Datensätzen (bis 17'000 Datenpunkte).

4 Experimentelles

4.1 Synthese der Proben

4.1.1 Ampullen und allgemeines Vorgehen

Die meisten Synthesen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen erfolgten in Niob-Ampullen von typischerweise 0.8 cm Innendurchmesser und 5 cm Länge. Einzig die Synthesen im System Li / B erfolgten in Stahl- und die Synthese von CaLiSi_2 in Tantalampullen in analoger Weise.

Die Niobrohre wurden vor dem Befüllen und Verschweissen mit Spülmittel gut vorgereinigt, anschliessend für ca. 30 min in Essigsäuremethylester im Ultraschallbad vollständig entfettet und zum Schluss im Trockenschrank bei 100 °C für eine halbe Stunde getrocknet. Nach dieser Reinigung wurden die Niobrohre nur noch mit Handschuhen berührt.

Mit Hilfe eines Schraubstockes wurde an einem Ende der Rohr eine ca. 1 cm Lasche gepresst und ca. im 45°-Winkel abgeknickt. Die Lasche wurde anschliessend unter Argon-Atmosphäre (ca. 400 mbar) im Lichtbogen zugeschweisst. An den mit Edukten befüllten Ampullen presste man mit einer Zange orthogonal zur ersten eine zweite Lasche und verschweisste diese ebenfalls.

Das Befüllen und Entleeren aller Ampullen erfolgte in einem Handschuhkasten (Braun MB200G) unter Argonatmosphäre. Das verwendete Argon (99.998 At.%) wurde ständig über Reinigungseinheiten zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren geführt. Die Atmosphäre im Handschuhkasten enthielt so weniger als 0.1 ppm Wasser und Sauerstoff.

Ein allfälliger eingesetzter Überschuss an Metallen dient einerseits als Flux, andererseits als Vorrat, um den bei Hochtemperatursynthesen nicht zu vernachlässigenden Verlust durch Reaktionen mit der Ampullenwand auszugleichen.

Die Ampullen wurden in ein Quarzrohr (Synthesen bis 1000 °C) oder Korundrohr (Synthesen über 1000 °C) gegeben, dieses evakuiert und in einem entsprechenden Ofen erhitzt.

4.1.2 Chemikalien

Die verwendeten Ausgangsstoffe sind hinsichtlich ihrer Herkunft und ihrer wichtigsten Charakteristika in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien, ihre Herkunft sowie Schmelz- und Siedepunkte.

	Lieferant	Reinheit ^{a)}	Form	Smp. [°C]	Sdp. [°C]
H ₂	PanGas	6.0	200 bar	-259.13	-252.88
He	PanGas	6.0	200 bar	-272.20 ^{b)}	-268.94
Li ^{c)}	Alfa Aesar	99.9%	Stäbe	180.7	1342
LiH	Alfa	99.4%	Pulver	686.5 (Zers.)	-
LiD	Aldrich	98%	Pulver	~ 680 (Zers.)	-
Li ₂ O ₂	Alfa	95.3%	Pulver	195 (Zers.)	-
B	Fluka	95-97%	Pulver	2027	4002
C	Fluka	99.9%	Pulver	3827	4197
C ₁₂ H ₂₇ N	Fluka	≥ 98%	Pulver	~ 29	~ 248
Mg	Fluka	99.8%	Griess	649	1090
Si	Aldrich	6.0	Splitter	1412	3267
Ca ^{c)}	Alfa Aesar	99.5%	Stücke	839	1484
TiO ₂	Sustec	-	Fasern	-	-
V ₂ O ₅	Fluka	≥ 98%	Pulver	690	1750 (Zers.)
Nb	Johnson Matthey	99.8%	Pulver	2467	4744
Yb ^{c)}	Aldrich	99.9%	Pulver	824	1194

^{a)} Metall basierend, ^{b)} bei 26 bar, ^{c)} unter Hochvakuum destilliert bzw. sublimiert.

4.1.3 LiBC

Zur Synthese des luftstabilen, goldglänzenden LiBC [13, 14] wurden 0.104 g (8.659 mmol) Graphit und 0.096 g (8.881 mmol) Bor in einem Achatmörser unter Argon gut vermischt, in eine Niob-Ampulle gefüllt und mit 0.172 g (24.784 mmol) Lithium bedeckt. Das Lithium wurde mit einem Glasstab festgepresst, die Ampulle anschliessend gasdicht verschweisst und in einem evakuierten Korundrohr dem im Bild 4.1 dargestellten Temperaturprogramm unterworfen. Ein vorhandener Überschuss an Lithium wurde im Anschluss an die Synthese am Hochvakuum abdestilliert (550 °C, 1h, 10^{-6} mbar).

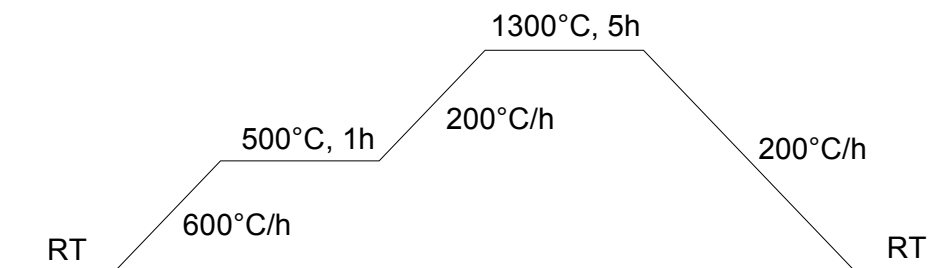


Bild 4.1: Temperaturprogramm bei der Synthese von LiBC.

4.1.4 LiB_x

Äquimolare Einwaagen von Bor und Lithium, typischerweise 0.422 g (39 mmol) Bor und 0.271 g (39 mmol) Lithium, wurden in Stahlpullen gegeben [13, 15]. Dabei füllte man erst das Bor ein und presste anschliessend das Lithium mit einem Glasstab fest. Die verschweisste Stahlpulle wurde in einem evakuierten Quarzrohr nach untenstehendem Temperaturprogramm erhitzt:

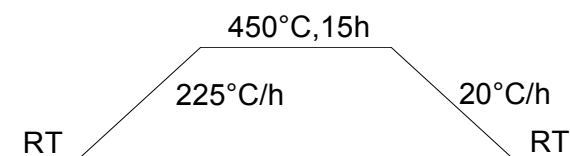


Bild 4.2: Temperaturprogramm bei der Synthese von LiB_x.

Man erhält so einen dunkelgrauen Regulus. LiB_x weist eine Phasenbreite von ca. $0.82 < x < 1.0$ auf.

4.1.5 $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$

0.366 g (33.858 mmol) Bor und 0.056 g (1.9 mmol) Lithiumoxid wurden unter Argon gut vermischt und in eine Stahllampulle gefüllt [13, 16]. 0.235 g (33.9 mmol) Lithium presste man anschliessend mit einem Glasstab auf die B / Li_2O -Mischung. Das verwendete Lithiumoxid wurde aus Lithiumperoxid Li_2O_2 durch achtstündiges Erhitzen am Hochvakuum bei 300 °C hergestellt.

Die Stahllampulle wurde in ein Quarzrohr gegeben und dieses evakuiert. Die Synthese führte man nach folgendem Temperaturprogramm durch:

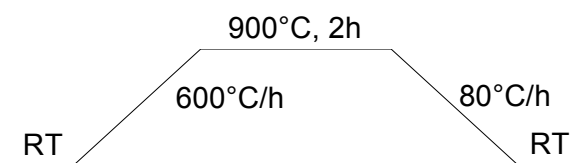


Bild 4.3: Temperaturprogramm bei der Synthese von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$.

$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ besitzt eine braun-beige Farbe und muss unter Schutzgas gehandhabt werden. Wird die Substanz unter Argon mit entgastem Wasser gewaschen, so ändert sich die Farbe sofort nach Grün-Grau. Das gewaschene Produkt kann an Luft gelagert werden, zersetzt sich jedoch bei ca. 75 °C oder teilweise auch beim Zerreiben unter Feuererscheinung. Die Ursache dieser Änderungen in Farbe und Reaktivität sind noch nicht verstanden.

4.1.6 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$

Bei der Synthese von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [17-19] erwies sich die Bildung der violetten Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ bei stöchiometrischen Ansätzen und solchen mit Lithiumüberschüssen als hartnäckigstes Nebenprodukt. Um der Bildung von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ zu entgehen, wurde die Synthese im Gegensatz zur Vorschrift in [18] mit einem Überschuss an Silicium durchgeführt.

0.176 g (6.266 mmol) Silicium und 0.065 g (9.366 mmol) Lithium wurden in eine Niobampulle gegeben und das Lithium mit einem Glasstab auf das Silicium gepresst. Die Ampulle erhitze man als Vorreaktion in einem evakuierten Quarzrohr nach folgendem Temperaturprofil:

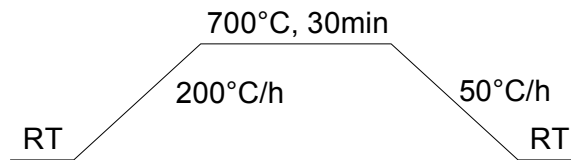


Bild 4.4: Temperaturprogramm der Vorreaktion zur Herstellung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$.

Nach der Vorreaktion wurde das erhaltene Gemenge in einem Achatmörser unter Argon zerrieben und das Pulver zu einer Pille gepresst. Diese schweisste man in eine Niobampulle ein. Die Ampulle wurde in einem evakuierten Quarzrohr folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

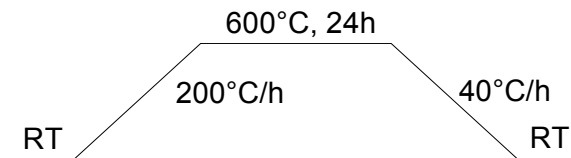


Bild 4.5: Temperaturprogramm der Hauptreaktion zur Herstellung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$.

So konnte weitgehend phasenreines $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ erhalten werden, welches gemäss röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen nur mit Spuren von elementarem Silicium verunreinigt ist. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist stark luftempfindlich und reagiert heftig mit Wasser unter der Bildung von LiOH und Silanen, die unter Feuererscheinung spontan zu einem schwarzen Rückstand verbrennen.

4.1.7 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$

Die verwendeten Proben wurden von Andrea Piotta Piotta [20] nach folgendem Verfahren hergestellt:

Zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung (12.50 g (297.9 mmol) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 200 g Wasser und 11.47 g (71.8 mmol) Br_2) wurde unter starkem Rühren während 1-2 Stunden eine zweite Lösung (8.660 g (34.4 mmol) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 8.000 g (27.5 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.588 g (6.9 mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 135 g Wasser) zugetropft. Nach Abschluss der Zugabe liess man die resultierende Lösung noch für weitere fünfzehn bis zwanzig Minuten intensiv rühren. Das Produkt wurde mittels Glasfritte am Vakuum abfiltriert und mit 100-150 ml Wasser gewaschen.

Anschliessend wurde das Produkt in 100-150 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension tropfte man unter kräftigem Rühren bei 100 °C eine LiOH-Lösung (3.46 g (82.5 mmol) LiOH·H₂O in möglichst wenig Wasser gelöst) zu und liess weiterrühren bis alles Wasser verdampft war. Das erhaltene Pulver wurde in einem Mörser homogenisiert und bei 180 °C während zwei bis drei Stunden weiter getrocknet.

Anschliessend wurde das trockene Pulver in einem offenen Korundschiffchen für zehn Stunden in einem Quarzrohr bei 800 °C belassen (Aufheiz- und Abkühlrate: 100 °C / h). Während der ganzen Zeit wurde ein Sauerstoffstrom (ca. 5 cm³ / min) über die Substanz geleitet, der als Oxidationsmittel und zur Entfernung flüchtiger Edukte wie Brom, Wasser und LiOH diente. Das gewünschte Produkt blieb anschliessend als braunes, luftstabiles Pulver zurück.

4.1.8 Graphitoxid

Die verwendeten Proben wurden von Anton Ivantchenko nach der Staudenmaier-Methode hergestellt [21-31]:

In einem Glaskolben (300 ml) wurden 50 ml Schwefelsäure (97%) und 25 ml rauchende Salpetersäure mittels Eisbad auf 5 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 1 g (83.3 mmol) Graphitpulver wurden unter Rühren 2 g (16.3 mmol) KClO₃ zugegeben. Die Zugabe von KClO₃ wurde jede Stunde wiederholt, insgesamt acht Mal pro Tag während dreier Tage. Anschliessend gab man die Graphitsuspension zu einem Liter Wasser und filtrierte sogleich ab. Das Graphitoxid wurde mit Methanol gewaschen bis der pH-Wert des Filtrats über 5 lag. Das Graphitoxid wurde am Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) bei 80 °C über Nacht getrocknet.

4.1.9 MgB_2C_2

Zur Herstellung des anthrazitfarbenen MgB_2C_2 [13, 32] wurden 0.316 g (12.989 mmol) Magnesium, 0.104 g (8.659 mmol) Graphit und 0.094 g (8.659 mmol) Bor in einem Achatmörser unter Argon gut vermischt und in eine Niobampulle eingeschweisst. Die Ampulle wurde in ein Korundrohr gegeben, dieses evakuiert und nach dem in Bild 4.6 dargestellten Temperaturprogramm erhitzt. Im Anschluss an die Synthese wurden allfällige Reste von Magnesium im Hochvakuum absublimiert (600 °C, 2 h, 10^{-6} mbar).

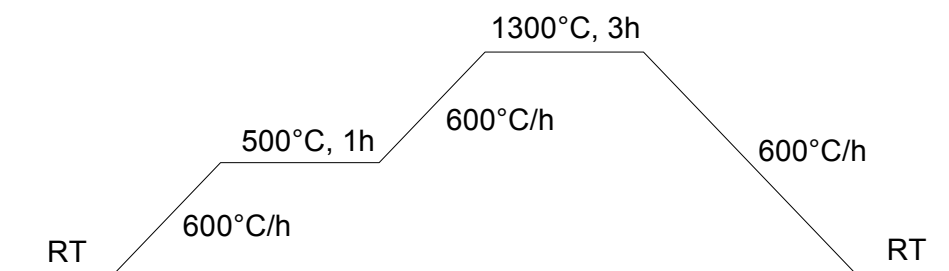


Bild 4.6: Temperaturprogramm bei der Synthese von MgB_2C_2 .

4.1.10 MgB_2

Um das grau-schwarze MgB_2 [33] zu synthetisieren, wurden 0.250 g (23.127 mmol) Bor und 0.250 g (10.028 mmol) Magnesium in einem Achatmörser unter Argon gut vermischt und anschliessend in eine Niob-Ampulle gegeben. Die verschweisste Ampulle wurde in einem evakuierten Quarzrohr folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

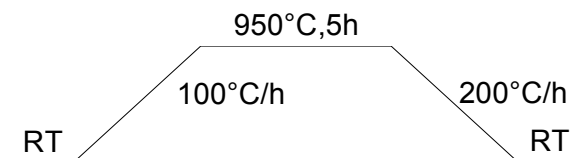


Bild 4.7: Temperaturprogramm bei der Synthese von MgB_2 .

4.1.11 Keramiken (SiBN_2C_2 , $\text{Li}_{0.2}\text{SiBN}_2\text{C}_2$ und $\text{Fe}_{0.03}\text{SiBN}_2\text{C}_2$)

Die Proben wurden von Dr. Jörg Haberecht hergestellt [34-36]. Bei der Synthese der mit Lithium bzw. Eisen dotierten Proben wurde dem Polymer vor der Pyrolyse zusätzlich $\text{LiHB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beigemischt. Die resultierenden Keramiken sind allesamt amorph und luftstabil.

4.1.12 $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{(46-x)}$

Die Proben wurden von Qinxing Xie [37] nach folgendem Verfahren hergestellt:

Eine stöchiometrische Mischung ($x = 4$) aus Kalium, Zink und Germanium wurde in eine Niobampulle eingeschweisst und diese in einem evakuierten Quarzrohr für 48 Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ belassen (Aufheizrate: $200\text{ }^\circ\text{C/h}$). Anschliessend liess man mit $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ abkühlen.

Das phasenreine Produkt besteht aus grauen Kristallen von metallischem Glanz. $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ist stabil an Luft und in verdünnter Säure.

4.1.13 CaSi

0.213 g (5.314 mmol) Calcium und 0.149 g (5.304 mmol) frisch gemörseres Silicium wurden in eine Niobampulle eingeschweisst [38]. In einer Vorreaktion belies man diese in einem evakuierten Quarzrohr während einer Stunde bei $920\text{ }^\circ\text{C}$ (Aufheizrate: $200\text{ }^\circ\text{C/h}$, Abkühlrate: $100\text{ }^\circ\text{C/h}$).

Das resultierende Gemenge wurde unter Argon in einem Achatmörser zerrieben, das Pulver zu einer Pille gepresst und in eine weitere Niobampulle eingeschweisst. Diese erhitze man in einem evakuierten Quarzrohr nach folgendem Temperaturprogramm:

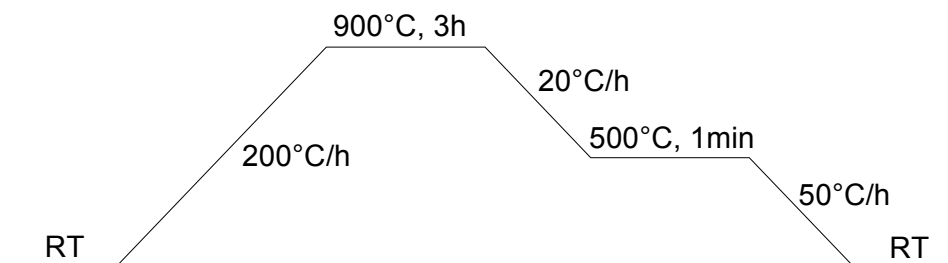


Bild 4.8: Temperaturprogramm der Hauptreaktion zur Herstellung von CaSi.

4.1.14 CaSi_2

Zur Herstellung von CaSi_2 wurden 0.238 g (5.938 mmol) Calcium und 0.337 g (11.997 mmol) Siliciumsplitter in eine Niobampulle eingeschweisst [39]. In einer Vorreaktion erhitze man diese in einem evakuierten Quarzrohr für eine Stunde auf 900 °C (Aufheiz- und Abkühlrate: 200 °C / h).

Das resultierende Gemenge wurde unter Argon in einem Achatmörser zerrieben und das Pulver zu einer Pille gepresst. Diese schweisste man in eine weitere Niobampulle ein und erhitze sie in einem evakuierten Quarzrohr nach folgendem Temperaturprogramm:

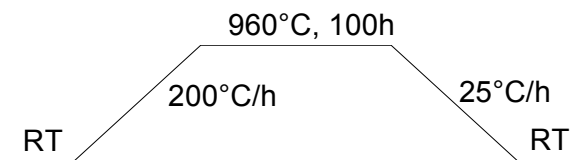


Bild 4.9: Temperaturprogramm der Hauptreaktion zur Herstellung von CaSi_2 .

4.1.15 CaLiSi_2

Bei der Synthese von CaLiSi_2 erhielt man wie schon von Zürcher beschrieben stets Ca_2LiSi_3 , CaSi , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ oder auch Niobsilicide als Nebenprodukte [40, 41]. Die besten Ausbeuten an CaLiSi_2 wurden abweichend von Zürchers Vorgehen mit einem Überschuss an Lithium und folgendem Verfahren erhalten:

0.194 g (4.840 mmol) Calcium und 0.272 g (9.683 mmol) Siliciumsplitter wurden unter Argon in eine Tantalampulle eingefüllt und mit 0.034 g (4.899 mmol) Lithium überschichtet. Das Lithium wurde mit einem Glasstab festgepresst und die Ampulle gasdicht verschweisst. Diese gab man in ein Quarzrohr und belies sie unter Vakuum für eine Stunde bei 870 °C (Aufheiz- und Abkühlrate: 200 °C / h). Man erhielt im Produktgemenge neben CaLiSi_2 noch CaSi und Ca_2LiSi_3 als Nebenprodukte.

4.1.16 Ca_2LiSi_3

Ebenso wie CaLiSi_2 konnte auch Ca_2LiSi_3 nicht phasenrein erhalten werden [41, 42]. Die höchste Ausbeute an Ca_2LiSi_3 ergab folgendes Verfahren unter Lithiumüberschuss:

0.204 g (5.090 mmol) Calcium, 0.035 g (5.043 mmol) Lithium und 0.286 g (10.182 mmol) Siliciumsplitter wurden in einer Niobampulle eingeschweisst. Diese wurde in einem evakuierten Quarzrohr dem in Bild 4.10 dargestellten Temperaturprogramm unterworfen. Neben Ca_2LiSi_3 bildeten sich CaSi und NbSi_2 als Nebenprodukte.

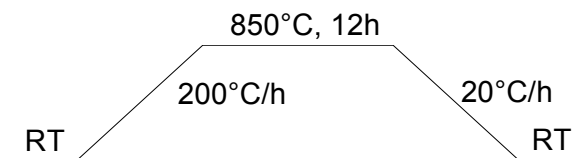


Bild 4.10: Temperaturprogramm bei der Herstellung von Ca_2LiSi_3 .

4.1.17 TiO_2 -Nanoröhren

Die Proben wurden von Michael Stalder nach folgendem Verfahren hergestellt:

In einem 1L Zweihalskolben wurden 400 mg $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern (siehe Kapitel 4.1.18, S.29) in 800 ml absolutem Ethanol unter N_2 im Ultraschallbad aufgeschlämmt und mit 4.8 ml H_2O und 2.4 ml Tetraethylorthotitanat versetzt. Die Suspension wurde unter Rühren während 90 Minuten am Rückfluss destilliert, danach heiss über eine Fritte ($\text{N}^\circ 4$) gefiltert und schliesslich mit Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt rührte man in 150 ml NaOCl_{aq} (5%) während zweier Stunden, filtrierte es anschliessend wieder mit einer Fritte ($\text{N}^\circ 4$) ab und wusch es abschliessend mit Wasser, Ethanol und Diethylether. Die Nanoröhren fallen so als ein weisses, luftstabiles Pulver an und besitzen einen Durchmesser von ca. 100 nm und eine Länge von einigen Mikrometern.

4.1.18 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern

Die Proben wurden von Michael Stalder nach dem in [43] beschriebenen Verfahren hergestellt:

Eine wässrige Lösung von VO_2 (1.5 M) wurde in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz bei 220 °C für 2 Tage hydrothermal umgesetzt. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und an Luft getrocknet. Das Produkt besteht aus Fasern von grüner Farbe und mit Dimensionen von ca. 20 nm im Durchmesser und einigen Mikrometern in der Länge.

4.1.19 VO_x -Nanoröhren

Die luftstabilen Nanoröhren wurden von Dr. Fabian Bieri nach folgendem Verfahren hergestellt [44-48]:

Eine Suspension von 35 g (0.192 mol) Vanadiumpentoxid und 35.6 g (0.192 mol) Dodecylamin in 175 ml Wasser wurde während 2 Stunden an Luft gerührt. Die Mischung wurde mit 450 ml Wasser versetzt und für weitere 72 Stunden gerührt. Anschliessend unterzog man die Mischung während zehn Tagen einer hydrothermalen Umsetzung bei 180 °C (750 ml Stahlautoklav mit Tefloneinsatz (Parr Acid Digestion Bombs) in Venticell-Ofen (MMM Medcenter)). Das so erhaltene schwarze Pulver wurde abfiltriert, an Luft mit Ethanol und Hexan gewaschen und am Vakuum (10^{-3} mbar) bei 80 °C getrocknet. Man erhält 45 g VO_x -Nanoröhren.

4.1.20 VO_x -Nanostäbchen

Die VO_x -Nanostäbchen wurden von Alexej Michailovski nach folgendem Verfahren hergestellt:

0.117 g (1 mmol) NH_4VO_3 wurden mit 3 ml Essigsäure (10%) in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (23 ml) gegeben und dieser für zwei Tage in einem Ofen bei 180°C gehalten. Die Stäbchen sind luftstabil und besitzen Dimensionen von ca. 100 nm im Durchmesser und 30-100 μm in der Länge.

4.1.21 MoO₃-Nanostäbchen

Die MoO₃-Nanostäbchen wurden von Alexej Michailovski nach folgendem Verfahren hergestellt [49-51]:

0.180 g (1 mmol) MoO₃*2H₂O (Herstellung: [49]) wurden mit 2 ml einer wässrigen LiCl-Lösung (1M) in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (23 ml) gefüllt und dieser für zwei Tage in einem Ofen bei 180 °C gehalten. Die Stäbchen sind luftstabil und ca. 100 nm dick und einige Mikrometer lang.

4.1.22 (NH₄)_{0.25}WO₃-Nanostäbchen

Die (NH₄)_{0.25}WO₃-Nanostäbchen wurden von Alexej Michailovski nach folgendem Verfahren hergestellt [52]:

0.246 g (0.08 mmol) (NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂ wurden mit 2 ml Essigsäure (25%) in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz (23 ml) gegeben und dieser für zwei Tage in einem Ofen bei 180 °C gehalten. Die Nanostäbchen sind luftstabil und besitzen Ausdehnungen von ca. 30 nm x 100-300 nm.

4.1.23 Nb₅Si₃ und NbSi₂

Um eine Mischung aus Nb₅Si₃ mit wenig NbSi₂ zu erhalten, wurde nach folgendem Verfahren vorgegangen [53, 54]:

0.342 g (3.681 mmol) Niob und 0.062 g (2.207 mmol) frisch gemörseretes Silicium wurden im Achatmörser vermischt, zu einer Pille gepresst und diese in eine Niobampulle eingeschweisst. Die Ampulle wurde in einem Quarzrohr nach folgendem Temperaturprogramm erhitzt:

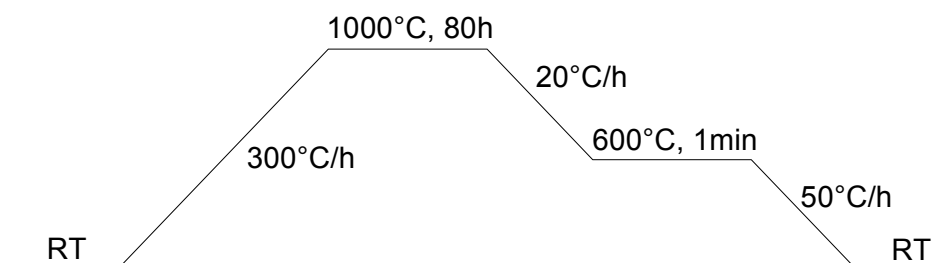


Bild 4.11: Temperaturprogramm bei der Synthese zur Herstellung eines Gemisches aus Nb₅Si₃ und NbSi₂.

4.1.24 YbSi_{1.4}

Das YbSi_{1.4} wurde von Dr. Christof Kubata [55] und Markus Armbruster nach folgendem Verfahren hergestellt und von diesen bezogen:

0.8867 g (5.124 mmol) Ytterbium und 0.193 g (6.871 mmol) Silicium wurden unter Argon in eine Niobampulle eingeschweisst und diese im evakuierten Quarzrohr in einer Vorreaktion während 18 Stunden bei 890 °C belassen (Aufheiz- und Abkühlrate: 200 °C / h). Die Ampulle wurde anschliessend unter Argon geöffnet, das Produktgemenge im Achatmörser verrieben und zu einer Pille gepresst. Die Pille wurde in eine weitere Niobampulle eingeschweisst und im evakuierten Quarzrohr folgendem Temperaturprogramm unterworfen:

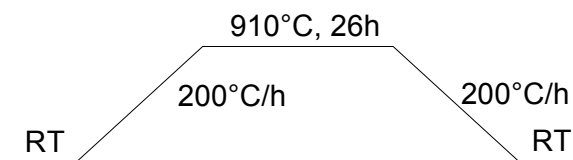


Bild 4.12: Temperaturprogramm der Hauptreaktion zur Herstellung von YbSi_{1.4}.

Um Reinsubstanzen zu erhalten, hat sich ein zusätzliches Tempern der Proben für etwa 26 Stunden bei 500 °C (Aufheiz- und Abkühlrate: 200 °C / h) als erfolgreich erwiesen [56].

YbSi_{1.4} fällt in Form von metallisch glänzenden Kristallen mit unregelmässiger Form an. YbSi_{1.4} ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit mehrere Wochen stabil. Mit konzentrierter Salzsäure reagiert es an Luft heftig unter Bildung von Wasserstoff und Silanen, die sich an Luft spontan entzünden.

4.2 Charakterisierungen der Substanzen

Zur Charakterisierung der Substanzen wurden folgende Methoden angewandt:

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) diente als Standardcharakterisierungsmethode, um qualitative Phasenanalysen vorzunehmen und strukturelle Änderungen zu erfassen.

Die Diffraktogramme wurden auf einem STOE Pulverdiffraktometer (STADI-P2, Germanium-Monochromator; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$) unter Verwendung der Debye-

Scherrer-Geometrie aufgenommen. Für die qualitativen Phasenanalysen kam ein gebogener Detektor (PSD, $2\theta_{\text{eff}} = 40^\circ$) zum Einsatz. Zur Bestimmung von Gitterkonstanten und für Rietveld-Verfeinerungen wurden die Messungen mittels linearem Detektor (PSD, $2\theta_{\text{eff}} = 8^\circ$) durchgeführt.

Die Proben wurden hierfür unter Inertgasbedingungen in einem Achatmörser gemahlen und in ausgeheizte Glaskapillaren (Fa. Hilgenberg; Glas Nr. 14, Länge = 80 mm, Innendurchmesser = 0.1 mm oder 0.3 mm; 180°C , 8 h) eingeschmolzen.

Zur Auswertung der Pulverdaten wurden das STOE Programmpaket WinXPOW [57] und Comparis [58] verwendet. Die Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdaten erfolgten auf Windows mit GSAS / EXPGUI [59-61]. Die Verfeinerungstechnik dieses Programms basiert auf dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate, wobei aufgrund der Nichtlinearität des Minimalisierungsproblems iterativ vorgegangen wird. In Tabelle 4.2 sind die Definitionen der verschiedenen durch GSAS verwendeten Gütefaktoren (R-Werte) zusammengestellt. Für allfällig vorhandene Minderheitskomponenten wurden Literaturwerte (ICSD) verwendet und nicht weiter verfeinert.

Tabelle 4.2: Definitionen der vom Programm GSAS verwendeten Gütefaktoren (R-Werte).

Gütefaktor	$R_p = \frac{\sum I_b - I_c }{\sum I_b}$
Gewichteter Gütefaktor ^{a)}	$\omega R_p = \sqrt{\frac{F_m}{\sum \omega I_b^2}}$
Güte der Verfeinerung	$\chi^2 = \frac{F_m}{(N_b - N_p)}$
Minimalisierungsfunktion ^{a)}	$F_m = \sum \omega (I_b - I_c)^2$

^{a)} Die Gewichtungsfaktoren ω werden im Zuge der Minimierung mittels Fehlerfortpflanzung abgeleitet und als nicht korreliert betrachtet.

4.2.2 Neutronenpulverdiffraktometrie

Die Messungen wurden an der SINQ (Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) am HPRT [62] bei ca. -271.55°C (Kryostat) durchgeführt.

4.2.3 Einkristalluntersuchungen

Für röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen wurden geeignete Exemplare im Handschuhkasten mit einem in Fett (Lithelen, Fa. Leybold) getauchten Markröhrchen aufgenommen und in einem zweiten Markröhrchen eingeschweisst.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten kam ein mit Flächendetektor ausgestattetes Diffraktometer (IPDS, Fa. STOE) zum Einsatz.

Für die Aufklärung der Strukturen und die Darstellung derselben bediente man sich folgender Programme:

- XPREP: Zellreduktion und Raumgruppenbestimmung [63]
- SHELXS97: Strukturlösung [64]
- SHELXL97: Strukturverfeinerung auf Basis von F_o^2 -Daten [65]
- ATOMS: Graphikprogramm zur Darstellung von Kristallstrukturen [66]

Die Definitionen der bei den Strukturverfeinerungen verwendeten Gütefaktoren (R-Werte) sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Definitionen der bei Verfeinerungen von Einkristalldaten verwendeten Gütefaktoren.

Gütefaktor	$R_1 = \frac{\sum F_b - F_c }{\sum F_b }$
Gewichteter Gütefaktor	$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum (\omega(F_b^2 - F_c^2)^2)}{\sum \omega(F_b^2)^2}}$
Gewichtungsfaktor	$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_b^2) + (fP)^2 + jP}$ <p>f, j = Wichtungsfaktoren</p> $P = \frac{F_b^2 (\geq 0) + 2F_c^2}{3}$
Goodness of Fit	$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum (\omega(F_b^2 - F_c^2)^2)}{N_b - N_p}}$
Gütefaktor des Datensatzes	$R_{\text{int}} = \frac{\sum F_b^2 - \bar{F}_c^2 }{\sum F_b^2}$

4.2.4 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Als Mikroskop kam ein Gemini 1530 Feldemissionsmikroskop (ZEISS, Oberkochen) zum Einsatz, wobei mit einer Beschleunigungsspannung von 1.0 kV gearbeitet wurde.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für weiterführende strukturelle Untersuchungen bediente man sich der Transmissionselektronenmikroskopie. Dazu benutzte man ein CM30ST Mikroskop (Philips; LaBa6-Kathode, Beschleunigungsspannung: 300 kV). Die gemörsterten Proben wurden für die Untersuchung in Wasser / Ethanol aufgeschlämmt und so auf eine Kohle-Lochfolie aufgetragen, die ihrerseits von einem Kupfernetzchen getragen wurde.

EDX-Analysen

Die elementspezifischen Abbildungen wurden ebenfalls mit dem CM30ST Mikroskop (siehe TEM) erhalten.

4.2.5 Thermogravimetrie

Für thermogravimetrische Untersuchungen (TG) stand ein Gerät der Firma NETSCH (STA 409 cell (Waage) und TASC 413/3 (Controller)) zur Verfügung. Die Proben wurden unter Argon in einen offenen Korundtiegel eingewogen, auf welchen man ein Korunddeckel legte. Die feine Bohrung in der Deckelmitte (Bohrung: ca. 0.1 mm) erlaubte den Gasaustritt bei der Messung, schützte die Probe aber beim Montieren in der Waage (vergl. Knudsen-Zelle). Die Korundtiegel wurden vorgängig für die zugehörige Korrekturmessungen verwendet, waren somit also mehrfach unter Messbedingungen ausgeheizt. Bei der Messung wurde ein konstanter Argonstrom (30 ml / min) durch die Waage geleitet. Die Heizraten betragen stets 10 °C / min.

4.3 Messroutinen der Wasserstoff- Be- und Entladungen

Für einen detaillierten Ablauf der Messung sei auf das Messprotokoll im Anhang verwiesen (siehe Kapitel 9.5, S.223)

4.3.1 Befüllen und Entleeren des Reaktors

Die Befüllung des Reaktors mit Proben erfolgte im Allgemeinen in einem Handschuhkasten unter Argon. Einzig bei drei Messungen mit luftstabilen Proben (Kapitel 1.1, S.72, Kapitel 6.3, S.77, Kapitel 6.5, S.85) wurde sie an Luft durchgeführt. Die Proben wurden vor der Beladung getrocknet und lagerten im Handschuhkasten. Der Reaktor wurde für jede Messung mit einer neuen Dichtung verschlossen, was jeweils mit Hilfe einer Blattleere in 0.1 mm-Schritten geschah, um ein Verkanten der Dichtung zu vermeiden. Nachdem der Reaktor auf Kontakt verschlossen worden war, wurden die Schrauben mit 80 Nm nachgezogen. Falls die Befüllung im Handschuhkasten geschah, wurde der Reaktor innerhalb des Handschuhkastens bis auf Kontakt verschlossen und die Schrauben handfest angezogen. Ausserhalb des Handschuhkastens zog man die Schrauben mit 80 Nm nach. Nach erfolgter Messung wurden die Schrauben leicht angelöst und der Reaktor zum Öffnen stets in den Handschuhkasten eingeschleust.

4.3.2 Messvorbereitung

Der befüllte Reaktor wurde an die Messapparatur angeschlossen. Sowohl der Reaktor, wie auch das Reservoir, wurden daraufhin je dreimal evakuiert und mit Helium gespült.

Anschliessend bedrückte man die gesamte Apparatur mit ca. 115 bar Helium, verschloss das Ventil zwischen Reaktor und Reservoir und testete so die Dichtigkeit der beiden Teilsysteme Reaktor bzw. Reservoir plus Zuleitung während mindestens einem Tag.

Wurde das System als dicht befunden (vergleiche Kapitel 5.4, S.54), so evakuierte man die gesamte Apparatur für ca. zwölf Stunden und heizte den Reaktor während fünf Stunden bei 180 °C (Standardtemperaturprogramm der Desorption) aus. In der Messung mit den VOx-Nanoröhren (Kapitel 6.3, S.77) führte man das Ausheizen aufgrund der geringen thermischen Stabilität der Nanoröhren bei 100 °C durch.

Nachdem der Reaktor wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die beiden Sensoren am Vakuum auf Null abgeglichen und so auf Absolutdruck eingestellt. Anschliessend bedrückte man die gesamte Apparatur mit ca. 1 bar Helium und liess die Sensoren während einer Stunde ausgleichen (siehe Kapitel 5.4, S.54).

4.3.3 Wasserstoff Be- und Entladungen

Im Sinne einer Vereinheitlichung wurden alle Messungen nach demselben Standardmessverfahren durchgeführt. Somit können die einzelnen Messungen direkt miteinander verglichen und das relative Messverfahren (siehe Kapitel 4.4, S.37) mit möglichst geringem Aufwand durchgeführt werden. Die exakten Messprotokolle sind im Anhang als Checklisten aufgeführt (siehe Kapitel 9.5, S.223).

Beladung (Sorptionsteil)

Zu Beginn bedrückte man das Reservoir mit ca. 95 bar Wasserstoff und liess es anschliessend während einer Stunde äquilibrieren. Anschliessend öffnete man das Ventil zwischen Reservoir und Reaktor, liess den Druck ausgleichen ($p(\text{Rea}) \approx p(\text{Res}) \approx 64 \text{ bar}$) und schloss das Ventil wieder. Nun wurde das im Bild 4.13 dargestellte Standardtemperaturprogramm der Sorption gestartet. Nach Ablauf des Temperaturprogramms liess man den Reaktor auf Raumtemperatur abkühlen.

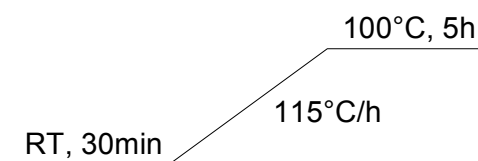


Bild 4.13: Standardtemperaturprogramm der Sorption.

Entladung (Desorptionsteil)

Das Reservoir wurde auf ca. 1 bar entlastet, nachdem der Reaktor auf Raumtemperatur ausgekühlt war. Man liess die Apparatur äquilibrieren und entlastete anschliessend den Reaktor in das Reservoir (Druckausgleich zwischen Reaktor und Reservoir). Nachdem die Apparatur wiederum äquilibriert war, entlastete man das Reservoir erneut. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis der Reaktor noch unter einem Druck von 1.2 bar Wasserstoff stand - üblicherweise benötigte man hierfür sechs Entlastungen des Reservoirs. Anschliessend startete man das folgende Standardtemperaturprogramm der Desorption und liess den Reaktor nach Ablauf desselben wieder auf Raumtemperatur abkühlen.

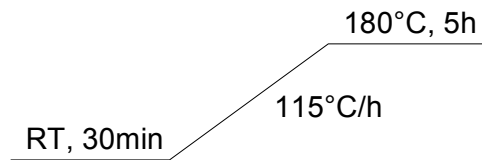


Bild 4.14: Standardtemperaturprogramm der Desorption.

Eine Messserie endete üblicherweise mit einer Beladung, um die Substanzen im beladenen Zustand untersuchen zu können. Nach Abschluss der letzten Beladung wurde der Druck im Reaktor auf ca. 1 bar gesenkt und der Reaktor nach dem oben beschriebenen Vorgehen geöffnet (siehe Kapitel 4.3.1, S.35)

4.4 Relatives Messverfahren (Blindmessungen)

Da die Apparatur, insbesondere der Reaktor, gewisse Artefakte aufweist, verhält sich das System nicht ideal (siehe Kapitel 5.4, S.54). Da die Artefakte jedoch sehr gut reproduzierbare Effekte bewirken, kann auf der Basis von Blindmessungen ohne Probe eine Korrektur dieser Artefakte erreicht werden. Um die Einflüsse der Artefakte von jenen der untersuchten Proben zu trennen, wurde ein relatives Messprinzip gewählt. Dazu ermittelte man mit leerem Reaktor das Verhalten der Apparatur unter Messbedingungen. Subtrahiert man nun von den Messungen die Beiträge der entsprechenden Blindmessung, so erhält man das Verhalten der untersuchten Proben. Eine grundlegende Voraussetzung für dieses Verfahren ist ein möglichst exakt reproduzierbares Standardmessverfahren (siehe Kapitel 4.3.3, S.36).

4.5 Auswertung der Messdaten

Im Zuge der Messungen wurden jeweils die Druck- und Temperaturdaten des Reaktors und des Reservoirs sowie die von Dateninterface gemessene Raumtemperatur aufgezeichnet. Die Messintervalle betragen für die eintägige Standardmessungen eine Sekunde, wurden für längere Messungen hingegen entsprechend auf bis zu acht Sekunden erhöht.

Das Messprogramm generiert am Ende einer Messung eine Textdatei der Daten (ASCII-Format). Diese Dateien wurden in einem ersten Auswertungsschritt in Origin [67] eingelesen. Dort wurden aus den Datenverläufen die relevanten Änderungen extrahiert. Dies geschah anhand der Druckdaten von Reaktor und Reservoir. Extrahiert wurden alle Datenpunkte, die sich für den Reaktor oder das Reservoir im

Druckwert vom Vorgängerwert um mindestens 0.005 bar unterscheiden; d.h. ein Datenpunkt $Dp(i)$ mit dem Inhalt $[p(\text{Rea}), T(\text{Rea}), p(\text{Res}), T(\text{Res})]$ wird dann extrahiert, wenn gilt:

$$|p(B)(i) - p(B)(i+1)| \geq 0.005 \text{ bar} \quad (4.1)$$

Wobei die Variable B entweder für Rea oder für Res steht.

Mit diesem Vorgehen konnte ein Datensatz üblicherweise auf 10% der Ursprungsgröße reduziert werden, ohne relevante Informationen über den Kurvenverlauf zu verlieren.

Von diesem reduzierten Datensatz wurden aus den Druck- und Temperaturwerten mit Hilfe des Programms REFPROP [5] die jeweiligen Molvolumina berechnet, die so erhaltenen Daten erneut in eine Textdatei geschrieben und zur weiteren Verarbeitung in ein Excel-Templat [68] eingelesen.

Im Excel-Templat erfasste man die Massen und kristallographischen Dichten der Proben und berechnete daraus das kristallographische Volumen der Proben. Das Reaktorvolumen wurde um diesen Betrag korrigiert und man erhielt so das für den Wasserstoff zur Verfügung stehende freie Gasvolumen im Reaktor. Anhand dieses Volumens und der Molvolumina aus der Messung liessen sich nun die Molzahlen im Reaktor und im Reservoir und somit die Gesamtmolzahl an freiem Gas im System berechnen (siehe Kapitel 3.1, S.13).

5 Versuchsanlage und Datenerfassung

5.1 Apparaturen

5.1.1 Modell 1

Für erste Vorversuche zu Beginn dieser Arbeit bediente man sich eines einfachen 316SS - Stahlgefäßes, welches in der hauseigenen Werkstatt hergestellt wurde. Es handelte sich dabei um eine T-förmige Apparatur, deren Schaft aus einem ca. 13 cm langen Rohr bestand. Dieses hatte einen Aussendurchmesser von 1.61 cm und war mit einer Swagelock-Verschraubung an ein T-Stück montiert. An den Queranschlüssen dieses T-Stücks befanden sich, je über eine 3 cm lange Leitung ($\varnothing = 0.6$ cm) angeschlossen, zwei Ventile. Durch Öffnen der Swagelock-Verschraubung am Schaft wurde jeweils die zu untersuchende Substanz in einem ca. 1.5 cm hohen Tiegel in den Schaft eingebracht. An den Queranschlüssen wurde einerseits eine Turbopumpe (TPU 240, Pfeiffer Balzers), andererseits eine Druckgasflasche mit Wasserstoff angeschlossen. Die Turbopumpe war ihrerseits mit einem Massenspektrometer (Prisma 80, Pfeiffer Vacuum, Endvakuum ca. 10^{-7} mbar) ausgerüstet. Die Beladung der Proben wurde nun unter Wasserstoff-Druck durchgeführt; der Schaft des Gefäßes konnte dabei beheizt werden. Die Entladung erfolgte am Vakuum, wobei mittels Massenspektrometer die freigesetzte Menge Wasserstoff als Funktion der Temperatur verfolgt wurde.

Da infolge der geringen Wandstärke des Gefäßes (ca. 1.5 mm) nur Beladungsdrucke von maximal 4 bar zulässig waren und auch die Quantifizierung der Wasserstoff-Mengen mittels Massenspektrometrie nur schwer möglich war, erlaubte diese Messanordnung nur Untersuchungen in stark eingeschränktem Rahmen mit geringer Präzision. Aus diesen Gründen wurde nach einer besseren Lösung gesucht.

5.1.2 Modell 2.x

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine weitere Apparatur entwickelt, die sowohl Messungen in einem weit grösseren Druckbereich erlaubt, als auch mittels Druckmessungen präzisere Angaben über die involvierten Wasserstoff-Mengen zulässt.

Um in einem grösseren Druckbereich arbeiten zu können, wählte man einen Hochdruckautoklaven (100 ml, 316L-Stahl, Autoclave France) als Probegefäss. Wird der Autoklav mit einer Metallringdichtung (316SS-Stahl) verschlossen, so sind Drucke bis 350 bar bei Temperaturen zwischen -17 °C und $+350\text{ °C}$ zulässig.

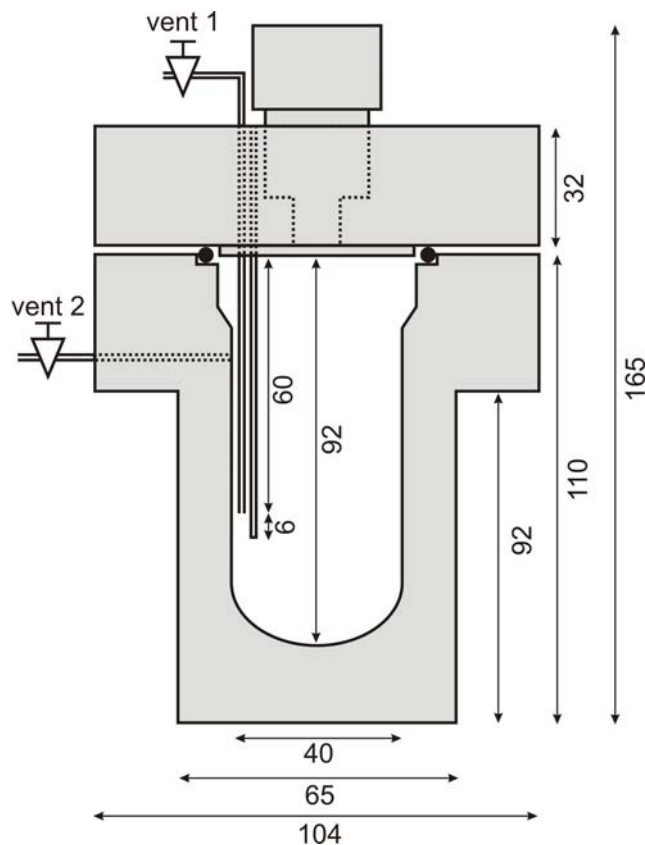


Bild 5.1: Plan des Autoklaven mit Abmessungen in Millimetern (100ml, 316L-Stahl, Autoclave France).

Der Autoklav verfügt über diverse Anschlüsse. Am Deckel befinden sich:

- die Ablassleitung mit Nadelventil (Vent 1)
- ein Röhrenschacht für das Thermoelement
- ein zentraler Blindstopfen für den Anschluss eines Rührwerkes

Weitere Anschlüsse am Körper des Autoklaven sind:

- die Einlassleitung mit Nadelventil (Vent 2)
- die Anschlussleitung für das Manometer und den Drucksensor (nicht eingezeichnet)
- die Berstscheibenhalterung (nicht eingezeichnet)

Der Reaktor ist standardmässig mit einem Manometer ausgerüstet und erlaubt so jederzeit eine Überwachung des Druckes. Diese Anzeige ist im Hochdrucklabor aus Sicherheitsgründen Pflicht, bringt aber aus messtechnischer Sicht Probleme mit sich (vergl. Kapitel 5.4, S.54). Zur Temperaturmessung innerhalb des Autoklaven wird ein Thermoelement (K-Typ) in den Röhrenschacht im Deckel eingeführt. Dieses ermöglicht die Messung der Temperatur mit einer Auflösung von ca. 0.06 °C (siehe Kap. 5.5, S.60). Das Aufzeichnen der Druck- und Temperaturwerte ermöglicht zu jedem Zeitpunkt eine Bestimmung der freien Gasmenge im Gefäss.

Zur Stabilisierung der Temperaturwerte wurde der Reaktor während den eigentlichen Messungen mit Steinwollematten isoliert, um so Schwankungen in der Temperatur auszugleichen.

5.1.3 Modifikationen und Endaufbau der Apparatur

Druckmessung

Um die Druckmessung präziser zu gestalten, wie auch eine elektronische Datenerfassung zu ermöglichen, wurde der Autoklav mit einem Drucksensor (sensotec A-205, TRANSMETRA) ausgerüstet. In Kombination mit dem Dateninterface (siehe Kapitel 5.5, S.60) erlaubt dieser Sensor eine Auflösung von ca. 0.008 bar, was unter Berücksichtigung des Reaktorvolumens eine Auflösung in der Molzahl von 0.02 mmol Wasserstoff ergibt.

Der Sensor wurde mit einer optionalen Temperaturkompensation geordert, um einen direkten Anbau des Sensors an den Reaktor zu ermöglichen. Auf diese Weise sollte im Sinne einer guten Dichtigkeit die Zahl zusätzlicher Verschraubungen am Autoklaven so gering wie möglich gehalten werden.

Die auf temperaturabhängigen Widerständen beruhende Temperaturkompensation erwies sich in diversen Testläufen jedoch als zu grob und ungenau. Aus diesem Grund wurde der Sensor an der Leitung zum Manometer montiert, um ihn möglichst weit vom beheizten Autoklaven zu platzieren und so einer Temperaturkompensation zu entgehen.

Dichtung

Das ganze Messprinzip steht und fällt mit der Dichtigkeit des Messsystems. Da die Menge an sorbiertem Wasserstoff aufgrund der Abnahme der freien Gasmenge erfolgt, muss zwingend eine Leckage im System ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden grosse Anstrengungen unternommen, um die Dichtigkeit des Systems zu gewährleisten.

Standardmässig wurde der Autoklav mit einer Stahlringdichtung geliefert. Für Hochdrucksynthesen sind diese Dichtungen von grosser Bedeutung, da sie einen grossen Temperaturbereich erlauben. Mit Stahlringdichtungen wird eine für Synthesen ausreichende Dichtigkeit erzielt. Diese Metall-auf-Metall Dichtung bringt jedoch eine Prägung der Dichtflächen mit sich, was bei häufigem Öffnen und Schliessen des Reaktors bald zu kleineren Leckagen führt. Dies konnte auch in dieser Arbeit trotz grösster Vorsicht nicht verhindert werden.

Aus diesem Grund suchte man nach alternativen Dichtmöglichkeiten, um die erforderlichen Dichtigkeit des Systems stets gewährleisten zu können. Zur Diskussion standen sowohl weichere Metalledichtungen wie Kupfer, Silber oder Aluminium, als auch Kunststoffdichtungen. Da auch die weicheren Metalledichtungen das Problem der Prägung der Dichtflächen nicht lösen und teilweise auch mit Interaktionen der Metalle mit dem Wasserstoff zu rechnen war, verzichtete man auf diese Varianten.

Bei der Auswahl von Kunststoffdichtungen musste einerseits auf die chemische Verträglichkeit mit Wasserstoff, wie auch auf eine möglichst weitreichende thermische Stabilität geachtet werden. Da viele Messungen geplant waren, sollte auch der Preis bzw. die Beständigkeit mit in die Bewertung einfließen. Die zur Auswahl gestandenen Materialien sind mit Ihren Eigenschaften in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 5.1: Übersicht zu möglichen Kunststoffdichtungen.

Abkürzung	Handelsname (Werkstoff)	T-Bereich [°C]	Preis / Stück [SFr.]
FPM	Viton (Fluor-Elastomer)	-60 bis 205	3-6
PTFE	Teflon (Fluor-Polymer)	-70 bis 280	~20
FFKM	Kalrez (Perfluor-Elastomer)	bis 315	160-250

Erste Versuche mit Teflondichtungen ergaben, dass PTFE infolge seiner fehlenden Elastizität zu wenig gut dichtete und bei höheren Temperaturen auch gefährlich zu fließen begann.

Die Kalrez-Dichtungen wurden aufgrund ihres Stückpreises nicht in Betracht gezogen und so konzentrierte man sich auf die Viton-Dichtungen.

Der für Metaldichtungen gestaltete Dichtraum weist einen rechteckigen Querschnitt (5.42 mm x 2.30 mm) auf und ist somit für O-Ring-Dichtungen nicht optimal, da ein Volumenspiel ermöglicht werden könnte.

So wurden in ersten Testläufen zwei konzentrische O-Ringe eingesetzt mit Schnurdurchmessern von jeweils 3 mm und Innendurchmessern von 40.3 mm bzw. 50 mm. Es wurden gute Dichtigkeiten erzielt, doch scherte der Deckel beim Verschliessen des Reaktors jeweils den inneren O-Ring ab. In der Folge verzichtete man auf den inneren O-Ring und dichtete einzig mit einem Viton-O-Ring der Masse 3 mm x 50 m. Diese Dichtungen bewährten sich hervorragend und ermöglichen Leckraten von <0.05 bar / d bei Drucken von 115 bar Helium.

Probenträger

Um mehrere Substanzen gleichzeitig im Autoklaven platzieren zu können, liess man zylindrische Glasträger fertigen. Diese Probenträger wurden so dimensioniert, dass gleichzeitig elf Stück im Reaktor platziert werden können (siehe Bild 5.2).

Da der Boden des Autoklaven gewölbt ist, wird zur einfacheren Anordnung der Probenträger zusätzlich ein Kugelsegment aus Glas (Höhe: 14 mm, \varnothing : 40 mm) in den Autoklaven gelegt.

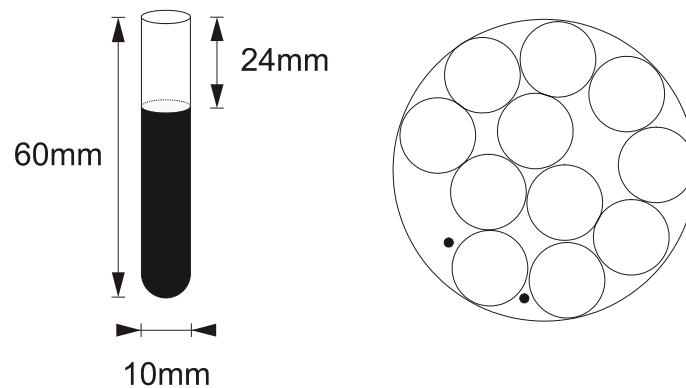


Bild 5.2: Abmessungen der elf Probenträger (links) und deren Anordnung im Autoklaven in der Aufsicht (rechts), die schwarz gefüllten Kreise stellen das Einlassrohr bzw. den Thermoelementschacht dar.

All diese Glaskörper erfüllen neben der Aufgabe als Probenträger eine weitere Funktion: Sie verkleinern das Volumen der freien Gasmenge im Autoklaven. Dadurch wird die Empfindlichkeit der Apparatur erhöht, da die Aufnahme einer bestimmten Gasmenge relativ zur gesamten freien Gasmenge an Gewicht gewinnt und dadurch die resultierende Druckänderung grösser ausfällt. Somit können auch kleinere Sorptionen mit dem Drucksensor noch erfasst werden.

Reservoir

Wird der mit Substanzen beladene Reaktor direkt mit Wasserstoff bedrückt, so kann in dieser Phase keine Aussage über allfällige Sorptionen getätigt werden, da über die zugeführte Gasmenge keine Kontrolle besteht und so eine Bilanz nicht möglich ist. Eine Möglichkeit zur Bilanzierung der zugeführten Gasmenge besteht in der Verwendung eines Reservoirs (vergl. Kapitel 3.1, S.13). Wird nun zuerst das Reservoir mit Wasserstoff befüllt und erst anschliessend der Reaktor aus dem Reservoir heraus bedrückt, so besteht schon in der Aufdruckphase die Möglichkeit, eine Aussage zum druckabhängigen Sorptionsverhalten der Substanzen zu erhalten.

Beim verwendeten Reservoir handelt es sich um ein Edelstahlgefäss (150 ml, 316SS-Stahl, Swagelok), welches mit einem Drucksensor des gleichen Fabrikates wie jener am Autoklaven ausgerüstet wurde. Das Reservoir wurde ebenfalls mit einem Thermoelement (K-Typ) versehen. Dieses musste aber im Gegensatz zum Reaktor an der Aussenwand angebracht werden, da das Reservoir nicht über einen entsprechenden Schacht verfügt.

Diese Anordnung des Thermoelementes hat zur Folge, dass die Temperaturmessung für das Reservoir eine kleine Zeitverzögerung besitzt. Diese Verzögerung liegt jedoch im Bereich von einigen wenigen Sekunden. Da das Reservoir zudem nicht beheizt wird, erfolgen auch keine grossen Temperaturveränderungen und die Tragweite der Messfehler ist demzufolge klein.

Um die Temperaturschwankungen im Reservoir klein zu halten, wurde das Reservoir zudem im unteren Bereich mit Steinwolle isoliert. Zusätzlich sollten Temperaturveränderungen, z. B. infolge des Joule-Thomson-Effektes beim Entlasten und Bedrücken, abgefangen werden, was durch eine einfache Thermostatisierung mittels Raumluft erreicht wird. Zu diesem Zweck wurde ein Ansaugstutzen der Abluftventilation direkt über dem Reservoir angeordnet und so ständig Raumluft über das Reservoir geführt. Bei den Messungen wurde als Reservoir jeweils das Volumen des Stahlgefässes und das Volumen der Leitung zwischen Reaktor und Reservoir genutzt (siehe Kapitel 5.2, S.49).

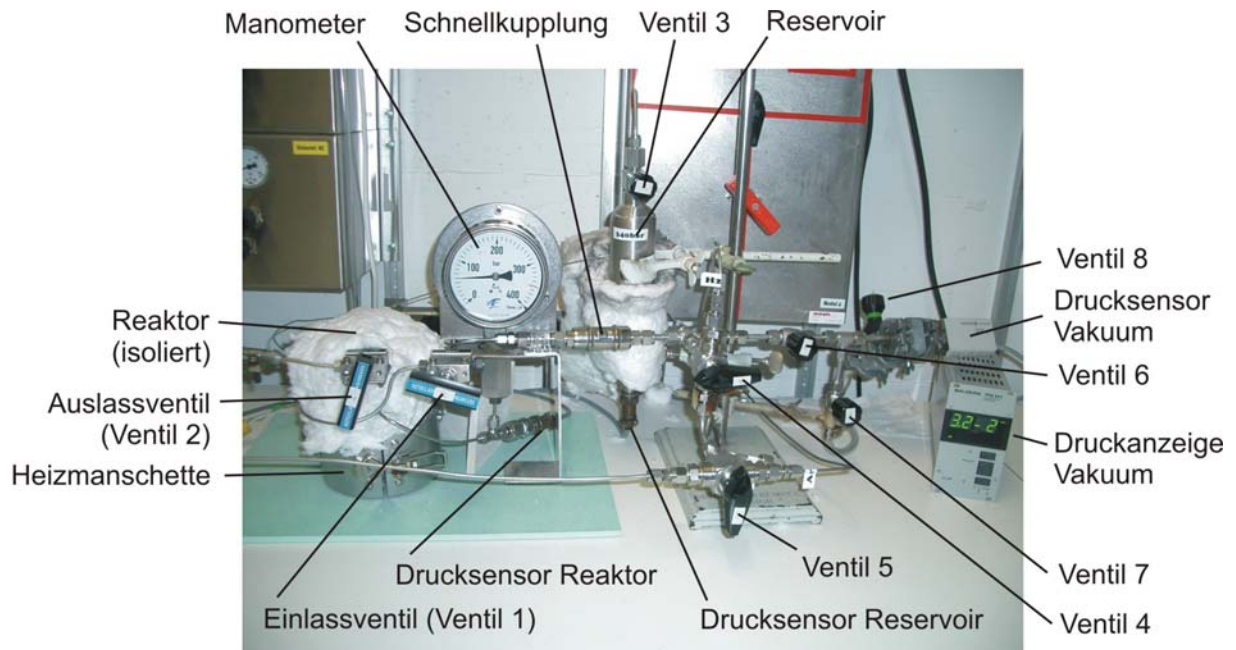
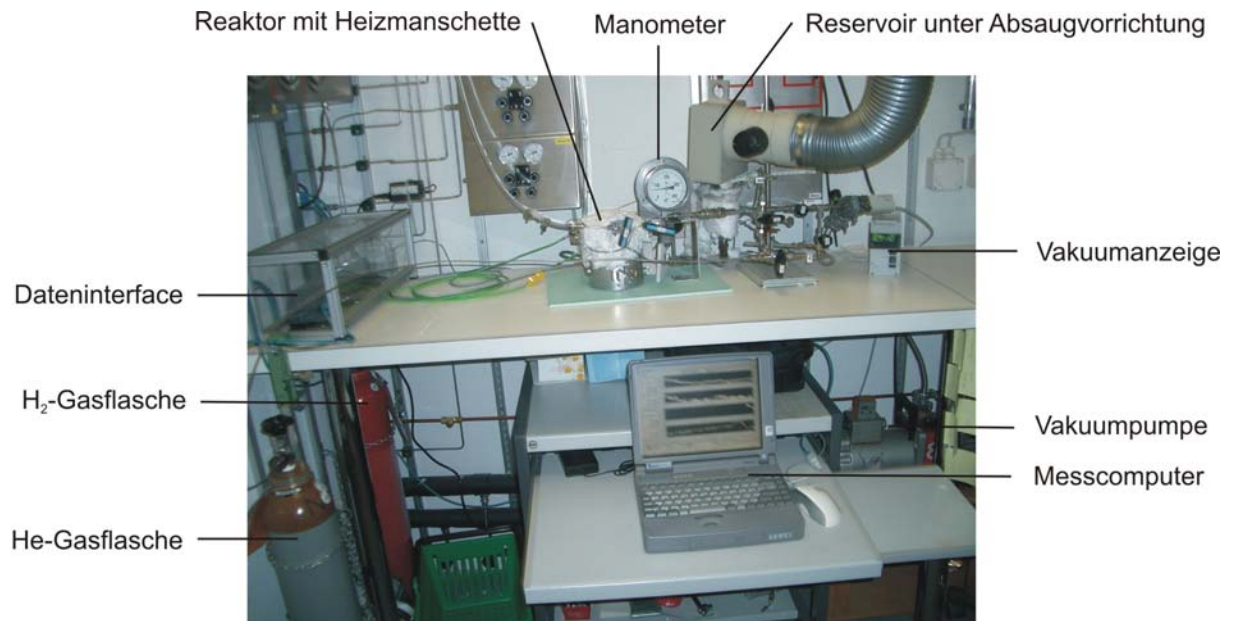


Bild 5.4: Photographien der Apparatur: Übersichtsaufnahme der Gesamtapparatur (oben), Detailansicht der Druckbehälter mit Armaturen (unten).

5.1.4 Leckrate der Apparatur

Infolge der aussergewöhnlich hohen Diffusionsraten von Wasserstoff ist es bis heute auch mit grossem technischen Aufwand nicht möglich, einen gegenüber Wasserstoff 100%ig dichten Behälter zu bauen. In der Literatur findet man für 316SS-Stahl Permeabilitäten für Wasserstoff im Bereich von typischerweise $6 \cdot 10^{-19} \text{ mol} / (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2})$ [69-72]. Für den annähernd zylindrischen Reaktor mit einer Raumhöhe von 9.2 cm ergibt sich so bei 60 bar Wasserstoff-Druck eine Diffusionsrate von $1.3 \cdot 10^{-17} \text{ mol/s}$ bzw. $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/d}$ - ein verschwindend kleiner Betrag bezogen auf die Zeitdauer einer Messung von 1-14 Tage.

Nicht zu vernachlässigen sind jedoch verschiedene Leckmöglichkeiten an mechanischen Verschlüssen wie Verschraubungen und Dichtungen. Aus diesem Grund wurde die minimale Leckrate der Apparatur unter Helium bestimmt und vor jeder Messung mit der aktuellen Leckrate in der Dichtigkeitsmessung verglichen. Lag die aktuelle Leckrate deutlich über der minimalen Leckrate, so deutete dies auf eine lecke Dichtung hin und der Reaktor wurde nochmals neu verschlossen.

Die minimale Leckrate der Apparatur unter ca. 115 bar Heliumdruck bei Raumtemperatur wurde mittels linearer Anpassung gemäss

$$p(t) = p_0 + r \cdot t \quad (5.1)$$

zu einem Wert von

$$r = 0.14(4) \text{ bar} / \text{d} \quad (5.2)$$

bestimmt.

Da mit Kunststoffdichtungen gearbeitet wurde, ist die Leckrate auch eine Funktion der Temperatur (siehe z. B. die erhöhte Leckrate infolge der höheren Sorptionstemperatur in den Beladungen mit Siliciden, Kap 6.6, S.89). Somit ergibt sich während einer Messung für die Leckrate eine komplizierte Funktion in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur. Diese Abhängigkeit genau zu bestimmen, hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Dieser Umstand konnte aber aufgrund seiner fundamentalen Tragweite nicht einfach ausser Acht gelassen werden. Eine elegante Lösung für dieses Dilemma bot wiederum das relative Messprinzip mit Blindmessungen an (vergl. Kapitel 4.4, S.37).

5.2 Bestimmung der Apparatevolumina

Um überhaupt aus den gemessenen Druck- und Temperaturdaten die Gasmengen berechnen zu können, muss das Volumen der einzelnen Gefässe bekannt sein. Diese Werte wurden mit folgendem Vorgehen ermittelt [73]:

Messaufbau

Das Auslassventil (Vent 1) des Reaktors wurde mittels PVC-Schlauch an das obere Ende einer Gasbürette (100 ml) angeschlossen. Das untere Ende der Gasbürette wurde über einen zweiten PVC-Schlauch an einen als Vorratsgefäss und Niveaubirne dienenden Tropftrichter (100 ml) angeschlossen. Die Bürette, der Tropftrichter und der dazwischen liegende Schlauch wurden sodann mit 250 ml entmineralisiertem Wasser gefüllt. Die Wassertemperatur wurde neben der Reaktortemperatur ebenfalls mittels Thermoelement aufgezeichnet.

Messgas

Das Messgas zur Ermittlung der Volumina sollte folgende Kriterien erfüllen:

- möglichst ideales Verhalten
- geringe Löslichkeit in Wasser
- falls möglich: ähnliche Molekülgrösse wie Wasserstoff und vergleichbares Sorptionsverhalten an Stahl

In der engeren Auswahl standen folgende Gase:

Tabelle 5.2: Kandidaten als Messgase für die Volumenbestimmung.

Gas	Kugelradius ^{a)} [nm]	Wasserlöslichkeit ^{b)} [g / cm ³]	
		Kaltes Wasser	Warmes Wasser
Wasserstoff	6.4	2.14	0.85
Helium	9.3	0.94	1.05
Argon	9.8	5.6	3.01
Stickstoff	15	2.33	1.42

^{a)} entspricht dem doppelten kovalenten Radius bei diatomaren Molekülen, bzw. dem einfachen kovalenten Radius bei den Edelgasen; ^{b)} gemäss [74]

Von diesen vier Gasen schied Stickstoff aufgrund seiner im Vergleich zu Wasserstoff weit grösseren Ausdehnung aus. Wasserstoff selbst ist für die Messung auch nur mässig geeignet, da in kaltem Wasser beträchtliche Mengen gelöst werden. Als Gas der Wahl präsentierte sich Helium, da es einerseits in Wasser am schlechtesten löslich ist und andererseits seine Grösse jener des Wasserstoffs am nächsten kommt.

Vorgehen

Der Reaktor wurde zu Beginn via Einlassventil (Vent 2) mit einigen Bar Helium (6.0) bedrückt und dieses durch das Auslassventil (Vent 1), die Gasbürette und den Topftrichter entlassen. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt, um so die Apparatur zu spülen und andere Gase zu verdrängen.

Für die Bestimmung des Reaktorvolumens wurde dieser wiederum mit einigen Bar Helium bedrückt. Bei geschlossenem Einlassventil (Vent 2) wurden nun via Auslassventil (Vent 1) jeweils Portionen von ca. 80 ml Helium in die Gasbürette entlassen und die zugehörige Druckänderung im Reaktor notiert. Die Niveaubirne wurde vor der Bestimmung des exakten Gasvolumens auf das Niveau des Wassermeniskus gebracht, um so innerhalb der Gasbürette Atmosphärendruck sicherzustellen. Diese Schritte wurden solange wiederholt, bis der Reaktor entlastet war. Aus fünf Serien solcher Messreihen wurden insgesamt 90 Datenpunkte gesammelt. Mit Hilfe der Datenbank REFPROP [5] wurde daraus mittels statistischer Auswertung das Reaktorvolumen bestimmt.

In gleicher Weise wurde anschliessend das Volumen der Leitung zwischen dem Reaktor und dem Reservoir bestimmt. Dabei wurde das Einlassventil (Vent 2) offen gelassen. Von den so erhaltenen Volumina subtrahierte man das Reaktorvolumen, um das Leitungsvolumen zu erhalten.

Die Bestimmung des Reservoirvolumens in gleicher Weise lieferte Werte mit sehr grosser Streuung bzw. sehr grossen Standardabweichungen, da das Gesamtvolumen der Apparatur im Bezug zur Bürette zu gross war und so die zu messenden Druckdifferenzen an der Auflösungsgrenze der Drucksensoren lagen. Somit wurde das Reservoirvolumen ohne Bürette mittels „Titrationsexperiment“ bestimmt: Das Reservoir wurde jeweils mit ca. 95 bar Helium (6.0) bedrückt. Der Reaktor inklusive das Leitungsvolumen wurden evakuiert. Anschliessend entlastete man das Reservoir via Ventil 3 in kleinen Schritten in das Volumen des Reaktors (inklusive Leitung) hinein. Aus den Druckzunahmen von jeweils ca. 2 bar in den bekannten Volumina des Reaktors und der Leitung konnte mittels REFPROP [5] die abgelassene Gasmenge bestimmt werden. In Kombination mit der Druckabnahme im Reservoir war nun das Reservoirvolumen zugänglich. Aus insgesamt neun solcher „Titrationen“ mit insgesamt 111 Datenpunkten wurde das Reservoirvolumen ermittelt.

Die so bestimmten Volumina der Teilgefäße sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst und im Schemata farblich dargestellt:

Tabelle 5.3: Volumina der Teilbereiche.

Volumen des Reaktors	Volumen der Zwischenleitung	Volumen des Reservoirs
0.0853(6) l	0.0159(6) l	0.1695(11) l

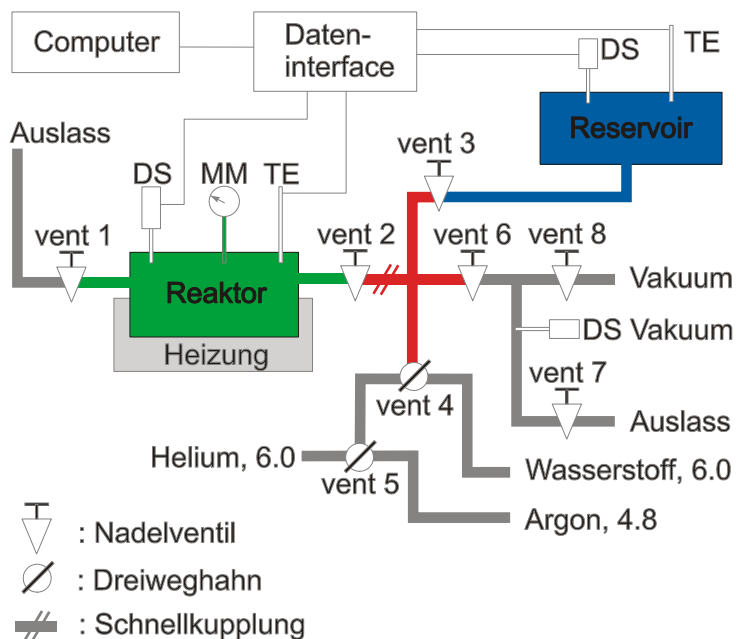


Bild 5.5: Volumina der Teilgefäße: Volumen des Reaktors (grün), Volumen der Zwischenleitung (rot) und Volumen des Reservoirs (blau).

5.3 Kalibrierung der Apparatur

Nachdem die physikalischen Dimensionen der Apparatur bestimmt waren, sollte die Apparatur anhand von Literaturdaten geeicht werden, d.h. ein bekanntes Speichermedium sollte untersucht und die gemessene Speicherdichte mit jener in der Literatur verglichen werden.

Als Referenzsubstanz wurde Kaliumgraphit (KC_8) gewählt, da dieses eine klar definierte Stöchiometrie besitzt und andererseits schon seit langem bekannt und dementsprechend gut untersucht ist [75-77]. Die Testmessungen mit Kaliumgraphit ergaben eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten wie der Tabelle 5.4 zu entnehmen ist.

Tabelle 5.4: Vergleich der Speicherdichten von KC_8 .

Quelle	Bedingungen	Mole H pro KC_8
Diese Arbeit	RT / 5-7 bar	0.71(7)
[75]	RT / 0.4-60 bar	0.667(4)
[76]	200 °C / ca. 0.9 bar	0.67
[77]	120°C / ca. 0.7 bar	0.75

Die Messbedingungen der verschiedenen Quellen sind sehr unterschiedlich, doch scheint dies im Falle von Kaliumgraphit keinen wesentlichen Einfluss auf den gemessenen maximalen Gehalt an Wasserstoff zu haben. Alle Quellen berichten übereinstimmend, dass KC_8 schon bei geringem Druck bzw. mässiger Temperatur mit Wasserstoff gesättigt wird. Somit entsprechen die in Tabelle 5.4 angegebenen Werte dem voll beladenen Zustand von KC_8 und stellen einen relativ gut definierten Messpunkt dar.

5.4 Artefakte der Apparatur

Bei der Entwicklung der Apparatur zeigte sich, dass Messungen mit der oben beschriebenen Apparatur Artefakte aufweisen. So wird z. B. für die Molzahl als Funktion der Temperatur nicht wie theoretisch erwartet eine Konstante gefunden, sondern typischerweise ein Verlauf wie in folgender Graphik dargestellt:

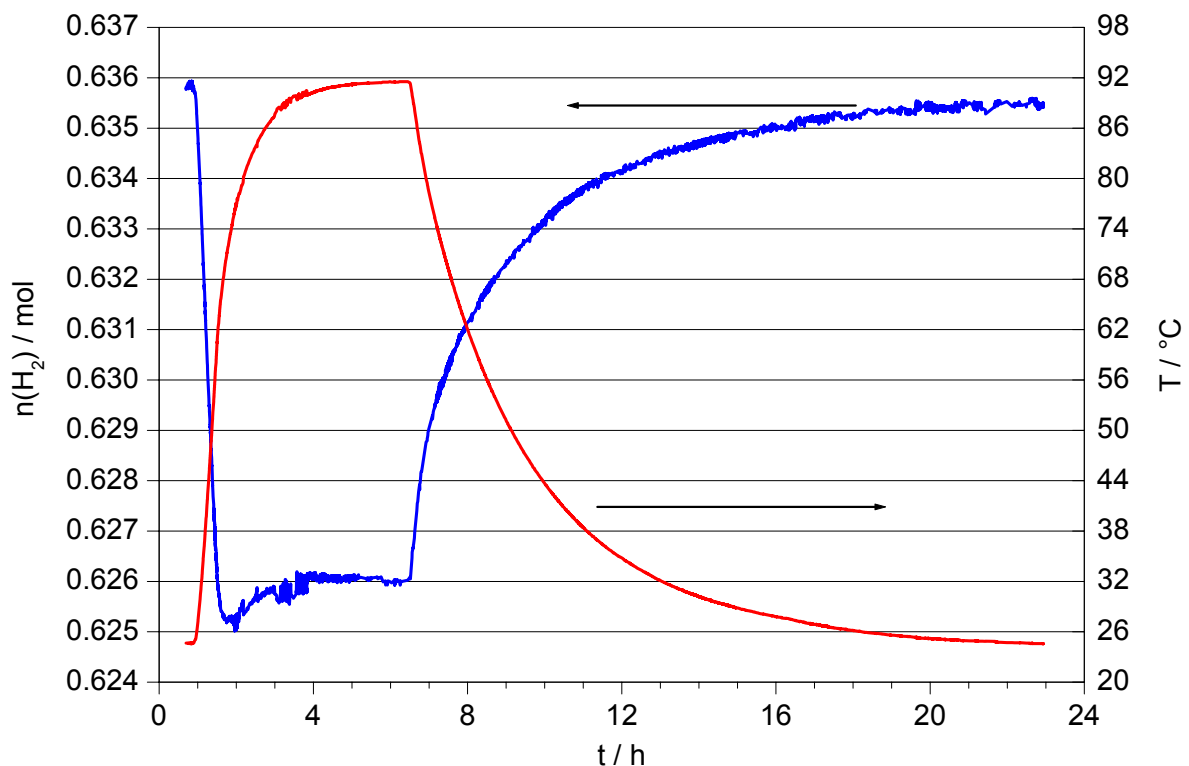


Bild 5.6: Typischer Verlauf der Molzahlkurve (blau) als Funktion der Temperatur: dargestellt ist eine Blindmessung mit einem Startdruck von 60 bar Wasserstoff, das Temperaturprofil (rot) entspricht dem Standardverlauf für eine Sorption.

Die Molzahl sinkt scheinbar im Verlauf des Temperaturanstiegs und liegt bei der Plateautemperatur ca. 1.6 % unter dem Startwert. Worauf dieses Phänomen gründet, konnte nicht restlos geklärt werden. Manche getestete Faktoren zeigten jedoch einen Einfluss auf den Molzahlverlauf. Von ihnen sei hier kurz berichtet.

Manometer

Diese mechanische Druckanzeige funktioniert über eine sogenannte Bourdonfeder. Dabei handelt es sich um ein Metallröhrchen, das zu einem Kreis gerollt ist. Wird nun der Druck im Röhrchen erhöht, so rollt sich der Kreis leicht ab und erzeugt im Mittelpunkt eine Drehbewegung, deren Ausmass über einen Zeiger im Zentrum

aufgenommen wird. Diese Auslenkung des Zeigers ergibt auf der entsprechenden Skala Auskunft über den Druckanstieg im Röhrchen (siehe auch [78]):

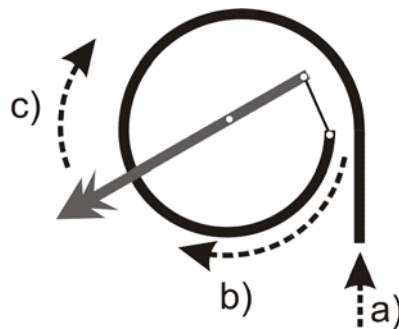


Bild 5.7: Schematische Funktionsweise einer Bourdonfeder; a) Druck in der Feder wird erhöht, b) Feder streckt sich, c) der im Zentrum fixierte Zeiger schlägt aus.

Dieses Verhalten der Bourdonfeder trägt zu einem wichtigen Teil zum beobachteten Verlauf der Molzahl als Funktion der Temperatur bei, wie in Testversuchen ohne Manometer gezeigt werden konnte:

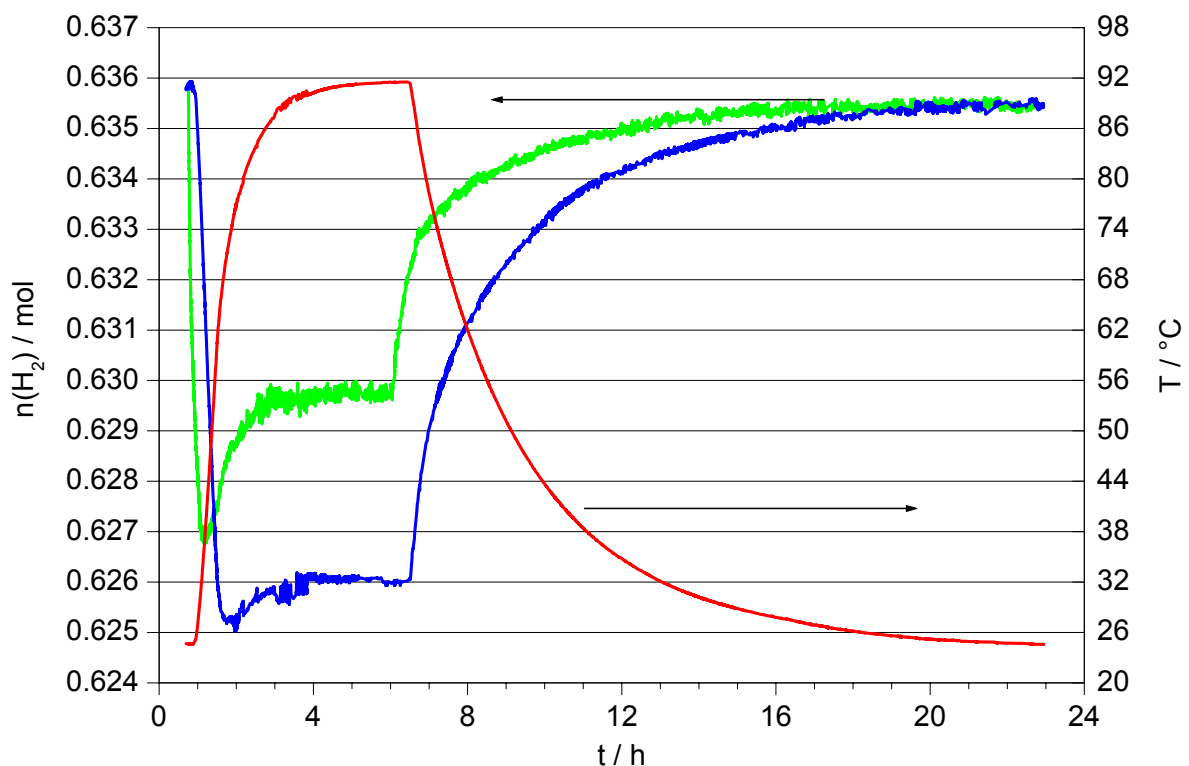


Bild 5.8: Vergleich der Molzahlverläufe: Reaktor mit Manometer ausgerüstet (blau), Reaktor ohne Manometer betrieben (grün); in rot ist der zugehörige Temperaturverlauf dargestellt (Standardprogramm für die Sorption).

Ohne Manometer sackt der Molzahlverlauf weit weniger stark ein und liegt bei Plateautemperatur nur knapp 1 % unter dem Startwert. Dies ist wohl auf eine

Volumenänderung der Bourdonfeder zurückzuführen. Wird die Feder infolge Druckanstieg gestreckt, so steigt ihr Volumen leicht an. Da die Feder mit zum Volumen des Reaktors beiträgt, ändert sich somit auch das Volumen des Reaktors und dadurch ergibt sich bei der Berechnung der Molzahl (bei konstantem Volumen) eine nominelle Abnahme. Wird die Volumenzunahme aus der beobachteten Abnahme der Molzahl abgeschätzt, so erhält man einen Wert von etwas unter 2 ml.

Laut obiger Graphik (Bild 5.8) trägt das Manometer knapp 50 % zum beobachteten Phänomen bei. Somit ist aber auch klar, dass mehrere Effekte diesen ungewöhnlichen Molzahlverlauf bewirken.

Als einfachste Massnahme gegen dieses Phänomen würde sich ein Entfernen des Manometers präsentieren. Dies ist jedoch aus Sicherheitsgründen nicht zulässig. Ein konstruktiver Kompromiss im Sinne einer Weiterentwicklung der Apparatur wäre, ein Ventil vor das Manometer zu schalten und dieses so während der Messung vom Reaktorvolumen zu trennen (siehe Kap 8.2, S.196).

Eine rechnerische Modellierung wäre eine zweite Lösung. Da jedoch nicht alle Einflussfaktoren gefunden bzw. quantifizierbar waren, wurde das relative Messprinzip mit Blindmessungen als exakteres und einfacheres Vorgehen beibehalten.

Volumenausdehnungen

Ein materialtechnischer Einflussfaktor ist die thermische Volumenausdehnung der Werkstoffe. Diese kann rechnerisch abgeschätzt werden:

$$dV \approx \gamma V_0 dT \quad (5.3)$$

In erster Näherung kann der Volumenausdehnungskoeffizient γ mit dem Dreifachen des Längenausdehnungskoeffizienten α beschrieben werden:

$$\gamma \approx 3\alpha \quad (5.4)$$

Der verwendete Edelstahl 316SS entspricht in etwa dem DIN-Stahl X6CrNiMoTi17222 (Stoff-Nr. 1.4571). Für diesen Werkstoff beträgt der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient α zwischen 20 °C und 100 °C $16.5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ [79]. Mit dem Volumen V_0 bei Raumtemperatur von 85.3 ml und einer Temperaturdifferenz von ca. 66°C ergibt sich eine Volumenzunahme von 0.28 ml. Im Vergleich zum

Einfluss des Manometers ist dieser Beitrag weit bescheidener, jedoch klar feststellbar.

Sorption an Apparatur

Ein weiterer Faktor die verwendeten Werkstoffe betreffend ist eine allfällige Sorption durch die Apparatur selbst. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Stählen gegenüber Wasserstoff. Meist handelt es sich um materialtechnische Untersuchungen, die sich der Versprödung oder anderen Materialermüdungen infolge Wasserstoffeinwirkung widmen. Quantifizierende Untersuchungen betreffend der Menge an aufgenommenen Wasserstoff sind rar. Zudem sollte sich die Untersuchung exakt mit dem gewünschten Stahl auseinandersetzen, da eine kleine Änderung in der Zusammensetzung des Stahles grosse Änderungen betreffend der Wechselwirkung mit Wasserstoff haben kann. Infolge der enormen Vielzahl an Stahlsorten erschwert dies das Auffinden geeigneter Literaturdaten zusätzlich.

Diverse Stellen attestieren den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen jedoch einen vernachlässigbaren Einfluss des Stahles auf die Sorption [80-82].

So werde Wasserstoff von Stahl nur in atomarer Form sorbiert [69, 80]. Der Anteil dissoziierter Wasserstoff-Atome („atom fraction“) in Eisen im Gleichgewicht mit gasförmigem Wasserstoff mit Druck p (in atm) bei einer Temperatur T (in K) wird gemäss [81] berechnet nach:

$$c_0 = 0.00185\sqrt{p} \exp(-3440/T) \quad (5.5)$$

Bei einem Druck von 60 bar (59.22 atm) und einer Temperatur von 90 °C (363.15 K) (Höchstwerte während der Sorptionsphase einer Messung) erhält man so einen Anteil dissoziierten Wasserstoffs von $1.1 \cdot 10^{-6}$! Dieses Gleichgewicht wird natürlich ständig von der Diffusion von Wasserstoff-Atomen in den Stahl hinein gestört. Die Kinetik dieser Diffusion des gesamten Prozesses stellt somit den zentralen Punkt in der Betrachtung einer allfälligen Sorption. Die kinetischen Berechnungen an Oberflächen sind jedoch nur wenig verstanden und gerade für legierte Stähle sehr komplex (siehe z. B. [69]).

Die oben erwähnte sehr geringe Permeabilität von Stahl (siehe Kapitel 5.1.4, S.48) in Kombination mit der hier abgeschätzten Dissoziation deutet jedoch auf eine Sorption

von vernachlässigbarem Ausmass hin. Diese Vermutung wird auch von vielen Autoren gestützt, die bei ihren Messungen mit Stahlapparaturen keine Sorption festgestellt hatten (siehe z. B. [75]).

Zusätzlich wurde eine Blindmessung mit Probenträgern aus Stahl durchgeführt und somit die für Wasserstoff zugängliche Oberfläche aus Stahl im Reaktor gut verdoppelt:

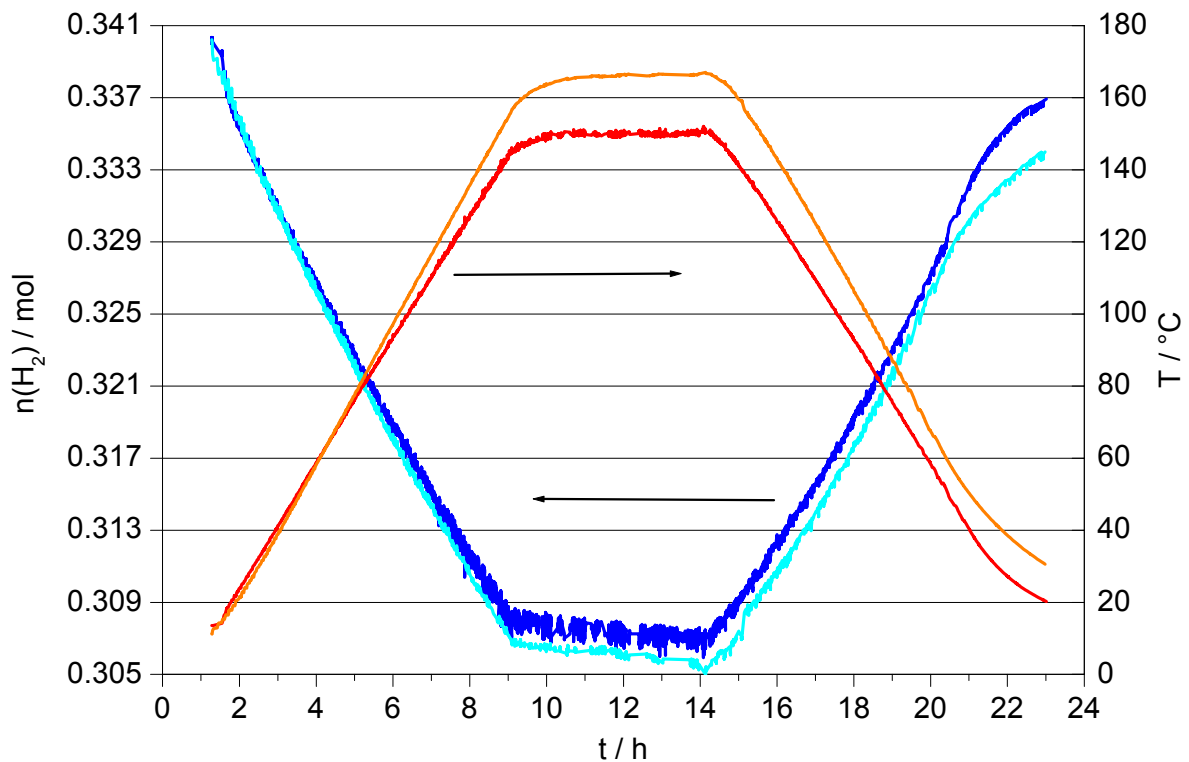


Bild 5.9: Vergleich von Blindmessungen mit Stahl- bzw. Glasprobenträgern bei ca. 100 bar Wasserstoff (kein Standardmessverfahren): Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in dunklen Strichtönen die Messung mit Probenträgern aus Stahl, in hellen Strichtönen jene mit gläsernen Probenträgern.

Die Messkurven zeigten dabei keine nennenswerten Unterschiede zu der Messung mit Probenträgern aus Glas. Somit konnte die Vernachlässigung einer Sorption von Wasserstoff an Stahl im Rahmen dieser Arbeit auch experimentell gutgeheissen werden.

Temperaturkompensation der Sensoren

Wie schon weiter oben (siehe Kapitel 5.1.3, S.41) erwähnt, sind die Drucksensoren mit einer einfachen Temperaturkompensation ausgerüstet. Diese Kompensation beruht auf der Temperaturabhängigkeit elektrischer Widerstände und ist dementsprechend nur eine grobe Kompensation. Aus diesem Grund wurde der Sensor am Reaktor möglichst weit von den beheizten Teilen entfernt montiert, um einer Verfälschung der Messung durch die grobe Temperaturkompensation zu entgehen.

Inwieweit nun aber innerhalb des Reaktors eine bis zum Sensor reichende Konvektion des erwärmten Wasserstoffs stattfindet, kann nicht beantwortet werden. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass die Temperaturkompensation dennoch einen Anteil am beobachteten Verlauf der Molzahl hat.

Sensoren angleichen

Eine im Verlauf der ersten Messungen gemachte Beobachtung betrifft eine weitere Eigenheit der Drucksensoren. Vor jeder Messung wird der Reaktor nach dem Dichtetest standardmässig für gut fünf Stunden am Vakuum ausgeheizt und insgesamt während knapp einem Tag am Vakuum belassen. Diese Prozedur dient dem Ausheizen sowohl der Substanzen als auch dem Reaktor selbst, um allfällige Reste von Wasser oder sorbierter Gase zu entfernen.

In der Anfangsphase der Messungen wurde nach dem Evakuieren der Wasserstoff aufgedrückt und unmittelbar mit der Messung begonnen. Es zeigte sich dabei, dass das Sensorsignal erst etwa nach Ablauf einer Stunde einen stabilen Wert erreichte, unabhängig von Druck oder Temperatur!

Diese „Angewöhnungsphase“ der Sensoren wird auf ihr Messprinzip zurückgeführt, welches auf sogenannten Dehnungsmessstreifen (DMS) beruht. Dieses Messverfahren bedient sich des physikalischen Phänomens, dass sich der elektrische Widerstand des DMS bei einer Dehnung ändert. Wird der DMS auf einen Druckaufnehmer (Druckmembran des Sensors) montiert, so ergibt sich die Dehnung und somit der Widerstand als Funktion des Druckes. Der DMS misst somit relativ zum rückseitigen Referenzdruck. Im Falle der verwendeten Sensoren ist dies der Atmosphärendruck. Dies ergibt im Falle von länger dauernden Messungen und in

dieser Zeit erfolgenden Schwankungen des Atmosphärendrucks einen kleinen Messfehler.

Es scheint nun, dass die lange Dauer eines Unterdruckes den Druckaufnehmer reversibel verändert, z. B. durch ein „Durchklappen“ des Druckaufnehmers infolge des nun grösseren Referenzdruckes. Gibt man nach dem Evakuieren wieder Überdruck auf die Apparatur, so wird der Referenzdruck relativ gesehen wieder kleiner. Bei diesem Wechsel der Dominanz zwischen Mess- und Referenzdruck muss sich der Sensor offensichtlich wieder äquilibrieren, was eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt.

5.5 Verstärker, Dateninterface und Computer

Verstärker

Die Sensoren liefern einen maximalen Messstrom von 2 mV pro Volt Referenzspeisespannung. Der Sensor wird in dieser Arbeit vom Verstärker (Hutschienen DMS-Messverstärker GM 40, Lorenz Messtechnik) mit einer Spannung von 5 V gespeist, was einen maximalen Messstrom von 10 mV bei 200 bar Druck (obere Arbeitslast) ergibt. Der Verstärker erzeugt daraus einen Signalstrom von maximal 10 V, d.h. verstärkt linear um einen Faktor 1000. Die Versorgungsspannung des Verstärkers ist dabei galvanisch vom Mess- und Ausgangskreis getrennt und wird vom Dateninterface gestellt. Für die Konfiguration des Verstärkers sei auf den Anhang verwiesen (Kapitel 9.3, S.202).

Dateninterface

Das Erfassen der Daten und das Bereitstellen derselben für das Netzwerk erfolgt mit einem Dateninterface (FieldPoint FP-1600, National Instruments). Dieses bestand für die vorliegende Arbeit aus den drei Modulen Ethernet Netzwerk Kontrollmodul (FP-1601), Analog Input Modul (FP-AI-110) und Thermoelement Input Modul (FP-TC-120). Die Konfiguration der Module ist im Anhang vermerkt (siehe Kapitel 9.3, S.202).

In Kombination mit den Einstellungen des Verstärkers ergibt sich mit dem Dateninterface eine Auflösung für die Drucksensoren von ca. 0.008 bar und für die Thermoelemente eine solche von ca. 0.06 °C, wobei die Thermoelemente direkt an das Dateninterface angeschlossen werden.

Computer

Das Aufzeichnen der Daten erfolgte mit einem Laptop (Tecra 720CDT, Toshiba). Dies hat den Vorteil, dass bei einem möglichen Stromunterbruch die Messung dank dem Akku nicht unterbrochen wird. Zur Überwachung der Messung und Aufzeichnung der Daten wurde ein Programm in LabView [83] geschrieben (siehe Kapitel 5.6, S.61).

5.6 Messprogramm

Die Überwachung und die Aufzeichnung der Messdaten erfolgten mit einem eigens geschriebenen Messprogramm in LabView [83]. Es handelt sich dabei um eine graphische Programmiersprache, die speziell zur Steuerung und Überwachung von technischen Vorgängen entwickelt wurde. Es ist zudem möglich, einen Screenshot des Messfensters von anderen Rechnern aus abzurufen, was die Überwachung weiter vereinfacht.

Der Ablauf des Messprogramms sei hier schematisch vorgestellt, für den detaillierten Programmcode wird auf den Anhang verwiesen (siehe Kapitel 9.4, S.205). Die ebenfalls im Programmcode enthaltene Zeitgeberfunktion (z. B. um Messwerte in definierten Zeitabständen manuell zu notieren), sowie kleinere Hilfsfunktionen für die Darstellung im Messfenster werden der Übersicht halber hier nicht behandelt. Sie sind im Anhang erläutert.

Tabelle 5.5: Schematischer Ablauf des Messprogramms.

Schritt	Vorgang
1	Initialisierung (Öffnen der Verbindung zum Dateninterface, Adressieren der Messquellen)
2	Erstellen der binären Messdatei
3	Messzeit definieren
Messroutine:	
4	Abfrage der Druckmesswerte, Umrechnung der Spannungswerte in entsprechende Druckwerte, Speicherung der Werte in der binären Datei und Darstellung derselben in einem Diagramm
5	Abfrage der Temperaturwerte, Umrechnung der Kelvin-Werte in Celsius-Werte, Speicherung der Werte in einer binären Datei und Darstellung derselben in einem Diagramm
6	Überprüfung auf Fehlermeldungen oder Stoppbefehl
Ende Messroutine; (Routine wird bis zum Eintritt des Stoppbefehls repetiert)	
7	Konvertieren der binären Datei in eine Textdatei mit Spaltenbeschriftung und Datum
8	Schliessen der Verbindung zum Dateninterface

6 Wasserstoffbeladungen von Substanzgruppen – Mehrkomponenten - Messungen

In diesem Teil der Arbeit wird von Übersichtsmessungen - sogenannte Mehrkomponenten - Messungen (MK-Messungen) - berichtet. In diesen Messungen wurde der Reaktor mit mehreren verschiedenen Substanzen beladen. Der Grund für dieses Vorgehen war, mit einer geringen Zahl an Messungen eine grosse Menge an verschiedenen Substanzen zu untersuchen. Selbstverständlich liefern solche Experimente keine Aussage über einzelne Substanzen, sondern geben nur Auskunft, ob sich speicherfähige Substanzen in dieser Gruppe befinden. Im Kapitel 7 (S.107) werden die in den MK-Messungen als interessant befundenen Substanzen eingehend behandelt.

Bei der Auswahl der zu messenden Substanzen wurde auf einige für die Wasserstoffspeicherung möglicherweise relevante Merkmale geachtet. Es sind dies einerseits strukturelle Eigenschaften, andererseits die chemische Zusammensetzung. Konkret wurden Substanzen ausgewählt, die eine oder gar mehrere der folgenden Kriterien erfüllen:

- Schicht-, Hohlraum- oder Defektstrukturen
- Substanzen, deren enthaltene Elemente mit Wasserstoff nur mässig starke Wechselwirkungen eingehen, um so beides, Sorption und Desorption, zu ermöglichen
- Substanzen aus möglichst leichten Elementen, um die massenbezogene Speicherdichten im Hinblick auf mobile Anwendungen relativ hoch zu halten.

In vielen chemischen Wasserstoff-Speichermedien (z. B. Metallhydriden) erfolgt die Wasserstoff-Aufnahme nicht unter Erhalt der dimensionalen Integrität. Infolge der Volumenarbeit bei Aufnahme und Abgabe des Wasserstoffes erleiden viele Substanzen ein Aufbrechen der Partikel. Dabei ändern zwar die physikalischen Eigenschaften der Substanz nicht. Die kleineren Partikel führen jedoch zu einer dichteren Schüttung, was für den Speichervorgang ein Nachteil darstellt.

In Schichtstrukturen könnte eine Volumenarbeit infolge Wasserstoff-Aufnahme durch eine Aufweitung der Schichtabstände erfolgen. Da so keine kovalenten Bindungen gelangt oder gar gekappt werden, ist eine Relaxation der Struktur bei Wasserstoff-

Abgabe weit besser möglich. Somit würden diese Strukturen weniger unter einem Zerfall der Partikel leiden. Aus diesem Grunde galt den Schichtstrukturen ein besonderes Augenmerk.

6.1 Die Phasen LiBC, LiB_x, MgB₂, MgB₂C₂

In einer ersten MK-Messung wurden Substanzen mit Schicht- und Defektstrukturen aus den Systemen Li / B / (C) und Mg / B / (C) untersucht. Diese waren aus verschiedenen Gründen besonders interessant: Erstens bestehen sie nur aus leichten Elementen. Zweitens besitzen sie mit der Heterographitebene eine stabile strukturelle Einheit, die unter den Lade-Entlade-Zyklen als „strukturelles Gedächtnis“ gegen eine schnelle Desintegration wirken sollte und drittens müssten die Metallgerüstbindungen (hier Li- / Mg-BC-Gerüst) in etwa Li-H und H-(B,C)-Wechselwirkungen energetisch kompensieren können.

6.1.1 Substanzen

LiBC:

Diese erstmals von Wörle et al. [13, 14] vollständig beschriebene komplett interkalierte Graphitstruktur kristallisiert in einer Variante des AlB₂-Types (RG: *P6₃ / mmc*, Nr. 194, $a = 2.752 \text{ \AA}$, $c = 7.058 \text{ \AA}$). Lithiumkationen bilden eine einfache hexagonale Packung trigonaler Prismen. In den Zentren der Prismen sind alternierend B- und C-Atome und bilden so ebene Schichten verknüpfter Sechsringe. Bei der deckenden Stapelung der Sechsringe entlang [001] wechseln sich Bor und Kohlenstoff in Stapelrichtung ab. Dies führt gegenüber der AlB₂-Struktur zu einer Verdoppelung der Translation in c-Richtung. In der Formulierung Li⁺[BC]⁻ entsprechen die Schichten einem Heterographit und können gemäss $\frac{2}{\infty}[\text{BC}^-]$ als Zintl-Anionen beschrieben werden.

Im Vorfeld der MK-Messung wurden im Sinne einer weiterführenden Charakterisierung von LiBC Untersuchungen zur thermischen Stabilität und zur Reaktivität gegenüber oxidierenden Medien durchgeführt. Für die thermischen Untersuchungen wurde LiBC in einem atmosphärisch offenen Glasgefäß im Ölbad auf 160 °C und später in einem Graphitbad auf 260 °C erhitzt. Nach verschiedenen Zeitabständen wurden davon Proben entnommen und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht:

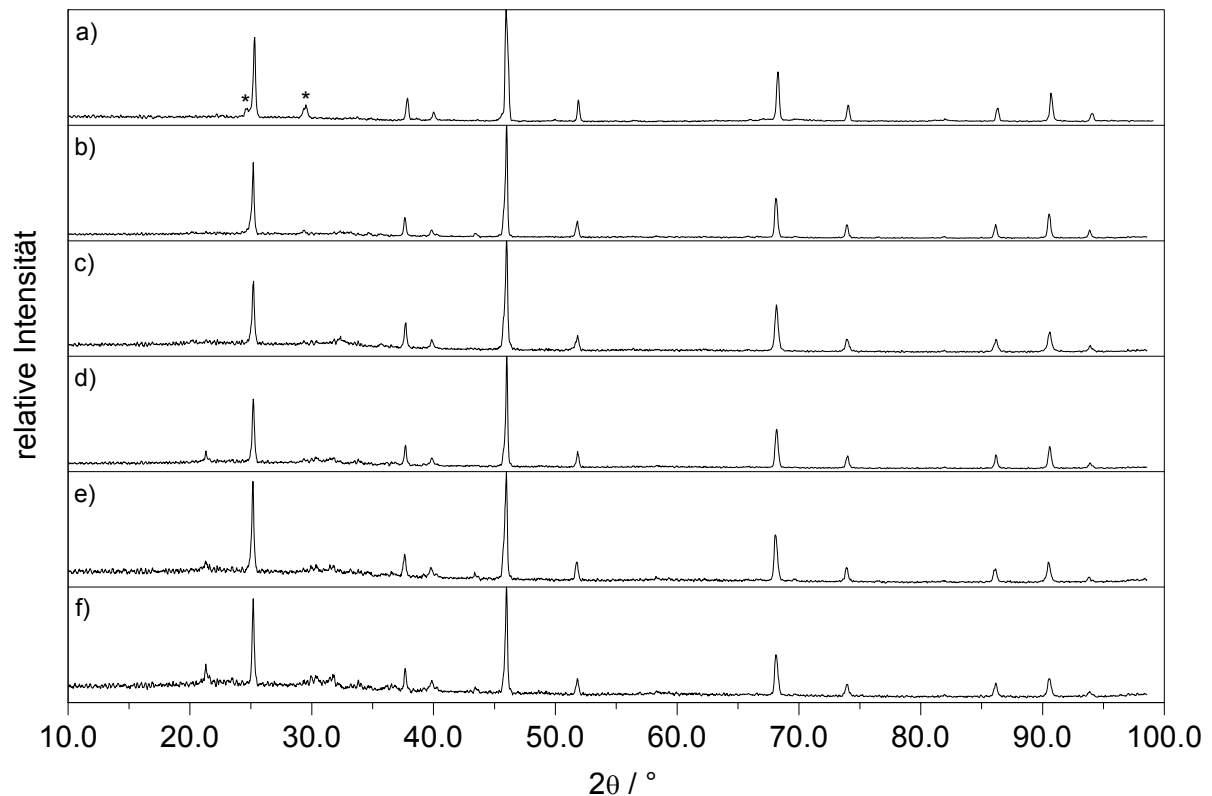


Bild 6.1: Pulverdiffraktogramm zur thermischen Stabilität von LiBC: a) nach der Synthese (mit Sternchen markiert sind die Hauptreflexe von Li₂C₂), b) nach 14 d bei 160 °C, c) nach 14 d bei 160 °C und 2 d bei 260 °C, d) nach 14 d bei 160 °C und 14 d bei 260 °C, e) nach 14 d bei 160 °C und 28 d bei 260 °C, f) nach 14 d bei 160 °C und 42 d bei 260 °C.

Es zeigte sich, dass LiBC unter den gewählten Bedingungen thermisch nur unwesentlich zersetzt bzw. oxidiert wird. Nach über einem Monat bei 260 °C sind die Reflexe noch scharf und deutlich. Die Zunahme des amorphen Untergrundes mit der Zeit deutet aber auf eine langsame Zersetzung der Phase hin. Im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ weisen neue, schwache Reflexe zudem auf die Zersetzungsprodukte wie Lithiumborate, Carbonate, Lithium(Bor)hydroxide und -oxide hin.

Weitere Untersuchungen in Bezug auf die chemische Stabilität von LiBC ergaben, dass LiBC stabil ist gegen Salpetersäure (0.1 M, 4 d), Wasserstoffperoxid (19 M, 2 h) und Schwefelsäure (konz., 17 d). Nach 14 Tagen in Salzsäure (konz.) hatten sich einzig die relativen Intensitäten geändert. Dies könnte theoretisch auf eine leichte Veränderung in der Besetzung der kristallographischen Lagen der Struktur, vermutlich der Li-Lagen, zurückzuführen sein. Da jedoch keine Änderungen in den Gitterkonstanten (Peaklagen) beobachtet wurden, ist eine solche Erklärung ohne weiteren Beweis nicht befriedigend. Auch eine Vorzugsorientierung der LiBC-

Plättchen in der Kapillare kann als plausible Erklärung für die Veränderungen der Intensitäten herangezogen werden.

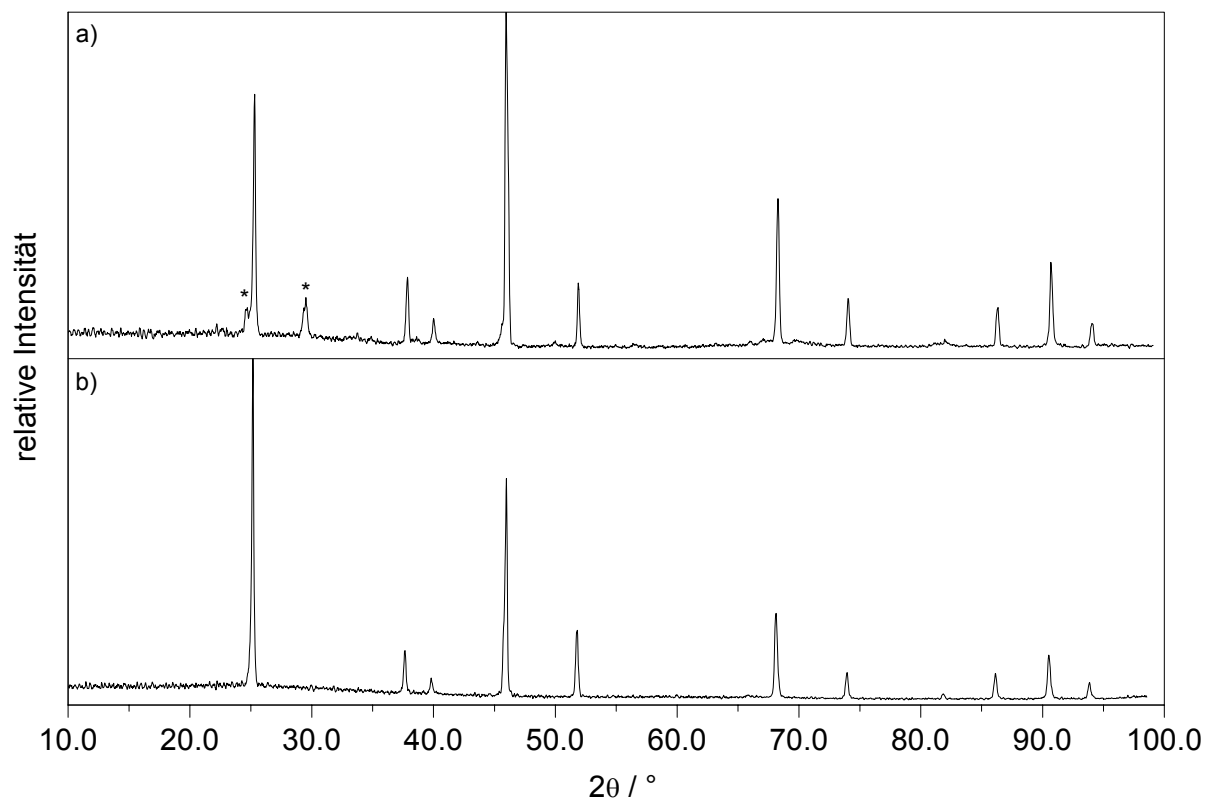


Bild 6.2: a) Pulverdiffraktogramm von LiBC nach der Synthese (mit Sternen markiert sind die Hauptreflexe von Li_2C_2), b) Pulverdiffraktogramm von LiBC nach 14 d in konzentrierter Salzsäure.

LiB_x :

LiB_x [13, 15] kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194, $a = 4.019(1) \text{ \AA}$, $c = 2.792(1) \text{ \AA}$ für $x = 0.82$) Die Lithiumatome ordnen sich in einer sechszähligen Säule in [001]-Richtung an, die man sich aus den flächenverknüpften Li_6 -Oktaedern einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit nachfolgender Stauchung längs der c-Achse herleiten kann. Diese Säulen umschliessen jeweils eine lineare Kette aus Boratomen. Das Teilgerüst der Lithiumatome besitzt eine gewisse Varianz dergestalt, dass bei gleichbleibender Borkette der Lithiumgehalt leicht variieren kann. Dies führt zu einer Phasenbreite von LiB_x mit $0.82 < x < 1.0$, wobei für höhere bzw. geringere Lithiumanteile kürzere bzw. längere c-Achsen resultieren.

MgB₂:

Die Struktur von MgB₂ [33] ist nahe verwandt mit jener von LiBC und kristallisiert im AlB₂-Typ (RG: *P6 / mmm*, Nr. 191, $a = 3.083 \text{ \AA}$, $c = 3.521 \text{ \AA}$). Die Boratome bilden ebene Sechsringschichten, die dem Graphit verwandt sind. Die Magnesiumatome spannen hexagonale Packungen trigonaler Prismen auf, wobei die Boratome sich in den Zentren der Prismen befinden.

Die Magnesiumatome liegen somit zwischen den Borschichten und MgB₂ kann gemäss $\text{Mg}^{2+}(\text{}^2_{\infty}[\text{B}_2^{-}])$ als interkalierter Heterographit bezeichnet werden.

MgB₂C₂:

MgB₂C₂ [13, 32] ist das Magnesium-Analogon von LiBC (RG: *Cmca*, Nr. 64, $a = 10.922 \text{ \AA}$, $b = 9.461 \text{ \AA}$, $c = 7.459 \text{ \AA}$). Im Gegensatz zur Lithium-Verbindung sind die graphitartigen $\text{}^2_{\infty}[\text{BC}^{-}]$ -Schichten in MgB₂C₂ jedoch leicht gewellt. Im Vergleich zu LiBC und MgB₂ besitzt MgB₂C₂ einen etwas grösseren Schichtabstand. Mögliche Ursachen dafür könnten die schlechtere Abschirmung der negativen Ladungen durch die geringere Zahl von Kationen und deren ungleichmässige Verteilung zwischen den Schichten sein; denn in MgB₂C₂ ist im Gegensatz zu LiBC nur die Hälfte der möglichen Kationenpositionen besetzt. Interessanterweise verteilen sich die Magnesiumkationen nicht gleichmässig zwischen die Schichten, sondern bilden Vierergruppen. Diese Gruppen sind jeweils von nicht besetzten hexagonal prismatischen Lücken umgeben.

Für MgB₂C₂ wurden dieselben Experimente zur Stabilität durchgeführt wie bei LiBC. Die Untersuchung zur thermischen Stabilität von MgB₂C₂ mit Röntgenpulverdiffraktometrie ergab folgende Pulverdiffraktogramme:

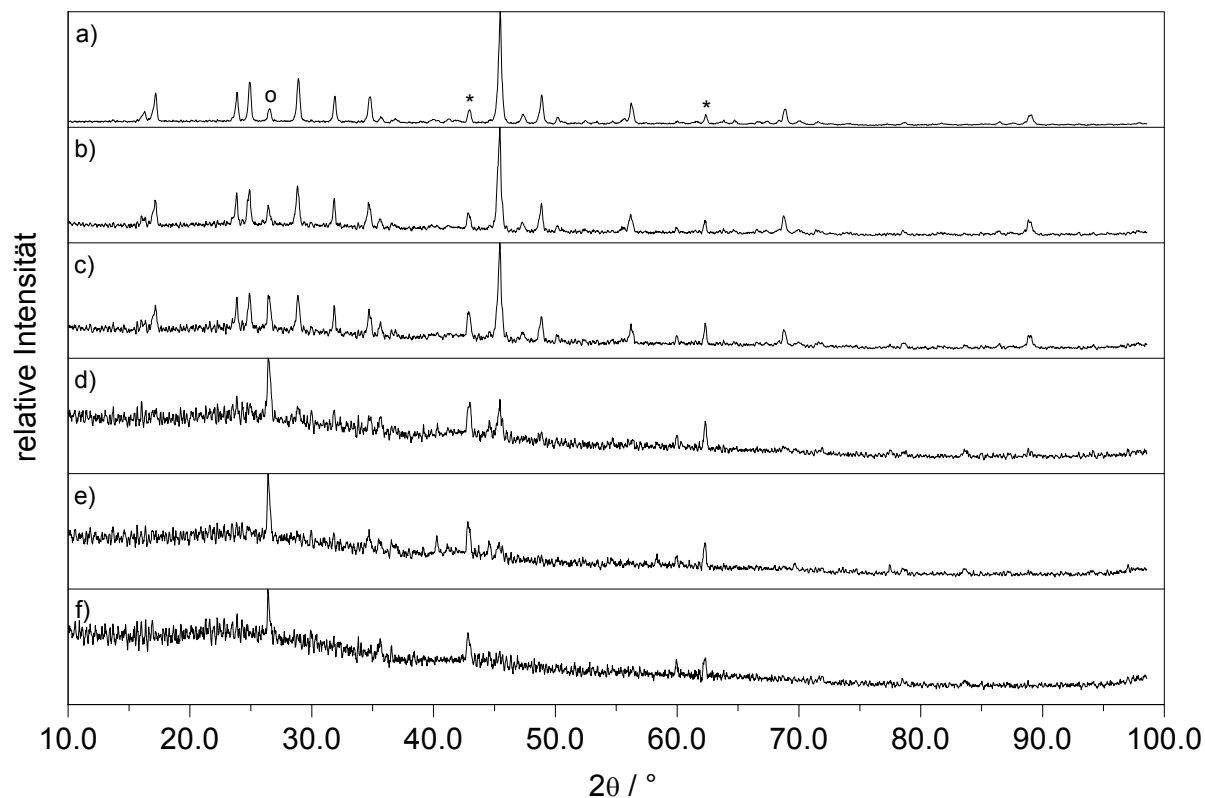


Bild 6.3: Pulverdiffraktogramm von MgB_2C_2 : a) nach Synthese (mit Sternen sind die Hauptreflexe von MgO und mit einem Kreis der Hauptreflex von Graphit markiert), b) nach 14 d bei $160\text{ }^\circ\text{C}$, c) nach 14 d bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 d bei $260\text{ }^\circ\text{C}$, d) nach 14 d bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 14 d bei $260\text{ }^\circ\text{C}$, e) nach 14 d bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 28 d bei $260\text{ }^\circ\text{C}$, f) nach 14 d bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 42d bei $260\text{ }^\circ\text{C}$.

Es ist klar ersichtlich, dass sich MgB_2C_2 schon nach 14 Tagen bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich und nach zwei weiteren Tagen bei $260\text{ }^\circ\text{C}$ stark zersetzt hat. Nach Ablauf von 14 Tagen bei 260 ° sind die Reflexe von MgB_2C_2 fast vollständig verschwunden. Damit zeigt MgB_2C_2 eine deutlich schlechtere thermische Stabilität als LiBC.

Im Bezug auf die chemische Stabilität zeigten sich keine solch deutlichen Unterschiede zwischen MgB_2C_2 und LiBC wie im thermochemischen Verhalten. MgB_2C_2 erwies sich als stabil gegenüber Salpetersäure (0.1 M, 4 d), Wasserstoffperoxid (19 M, 2 h), Schwefelsäure (konz., 17 d) und Salzsäure (konz., 14 d).

6.1.2 Diskussion

Diese MK-Messung wurde zu Beginn der Versuchsreihe und deshalb noch nicht nach den im Kapitel 4.3.3 (S.36) beschriebenen Standardmessverfahren durchgeführt. Die Beladung erfolgte über drei BE-Zyklen mit je einer Plateaudauer von fünf Stunden bei etwa 149 °C. Dabei betrug der Anfangsdruck im Reaktor 98.9 bar Wasserstoff (4.5) bei Raumtemperatur:

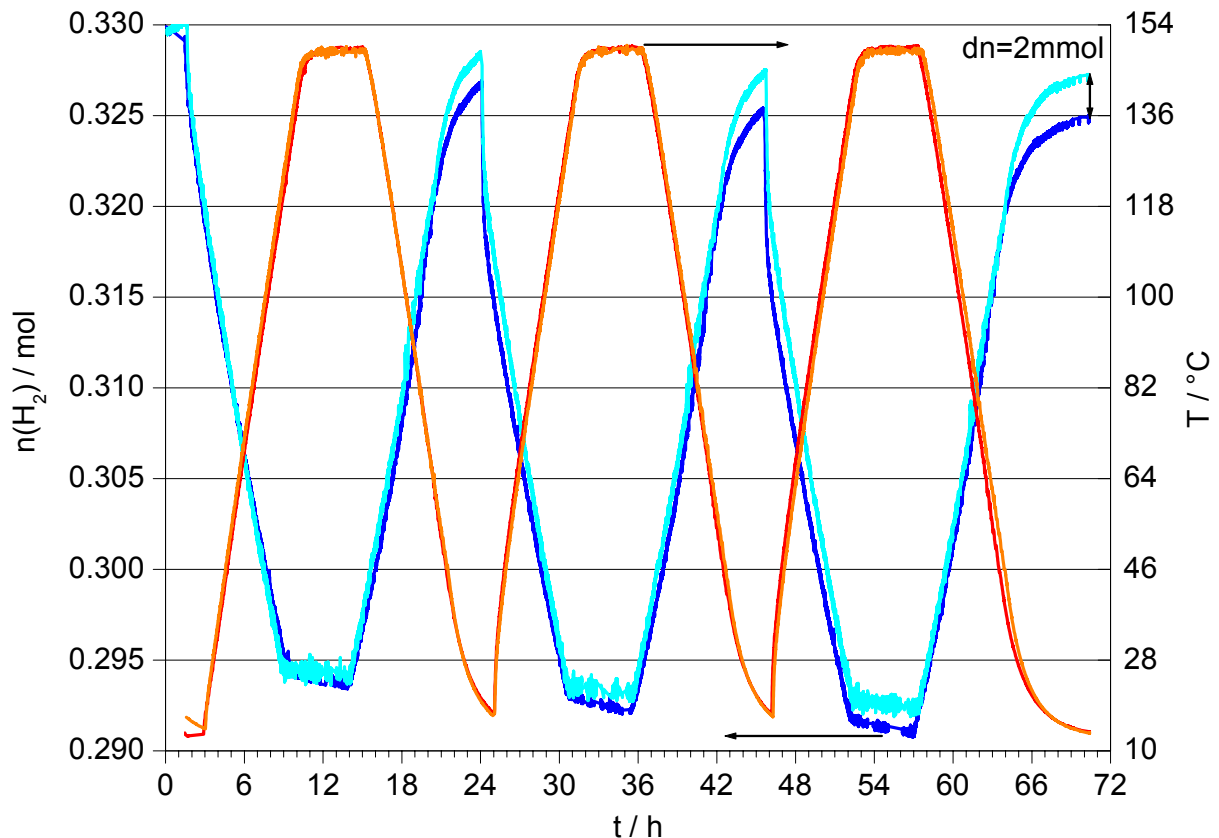


Bild 6.4: MK-Messung mit LiBC, LiB_x, MgB₂ und MgB₂C₂ (nicht im Standardmessverfahren): Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

In Bild 6.4 sind die Kurven der Molzahlen (rote Kurven) und der Temperatur (blaue Kurven) gegen die Zeit aufgetragen. Im Verlauf der Molzahlkurve ist deutlich eine wachsende Differenz zwischen der Blindmessung (helle Kurve) und der Substanzmessung ersichtlich. Über die drei BE-Zyklen hinweg steigt die Differenz kontinuierlich an und erreicht nach Ablauf des dritten Zyklus und 72 Stunden einen Wert von 2 mmol.

Bemerkenswert ist zudem der Umstand, dass diese Differenzen in allen drei BE-Zyklen jeweils bei Raumtemperatur deutlich grösser sind als bei erhöhter Temperatur! Das Aufnahmeverhalten der dafür verantwortlichen Substanz(en) zeigt somit eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Viele Speichermaterialien für Wasserstoff weisen ein ähnliches Verhalten auf. So findet man z. B. bei Metallhydriden einen Anstieg des Plateaudruckes mit steigender Temperatur [7]. Dies bedeutet, dass bei konstantem Druck der Beladungsgrad mit steigender Temperatur sinkt. Auf obige MK-Messung übertragen bedeutet dies, dass mit höherer Temperatur weniger Wasserstoff sorbiert ist und somit die Molzahl näher am Wert der Blindmessung liegt.

Die Entladung der Substanzen wurde mit dem gleichen trizyklischen Temperaturprogramm durchgeführt wie bei der Beladung. Der Anfangsdruck im Reaktor wurde hingegen auf 1.9 bar Wasserstoff (4.5) gesenkt. Schon nach dem ersten Zyklus war der Druck bei Raumtemperatur auf 2.2 bar gestiegen. Demzufolge wurde im Reaktor 0.3 bar Wasserstoff wieder desorbiert. Dieser Druckunterschied entspricht einer Wasserstoffmenge von 1 mmol. Nach den weiteren zwei BE-Zyklen erfolgte kein Druckanstieg mehr. Es konnte mit den gewählten Bedingungen also etwa die Hälfte an sorbiertem Wasserstoff wieder freigesetzt werden.

Diese MK-Messung liefert somit als Ergebnis, dass mindestens eine im Reaktor enthaltene Substanz Wasserstoff in bedeutenden Mengen sorbieren und mindestens die Hälfte des Wasserstoffes auch wieder desorbiert kann.

Nach Öffnen des Reaktors wurden die Substanzen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf strukturelle Änderungen hin untersucht.

6.1.3 Veränderungen der Substanzen

Die Proben von LiBC, MgB_2 und MgB_2C_2 zeigten nach der MK-Messung dieselben Beugungsmuster wie zuvor. Hingegen zeigt das Pulverdiffraktogramm von LiB_x nach der MK-Messung deutliche Veränderungen:

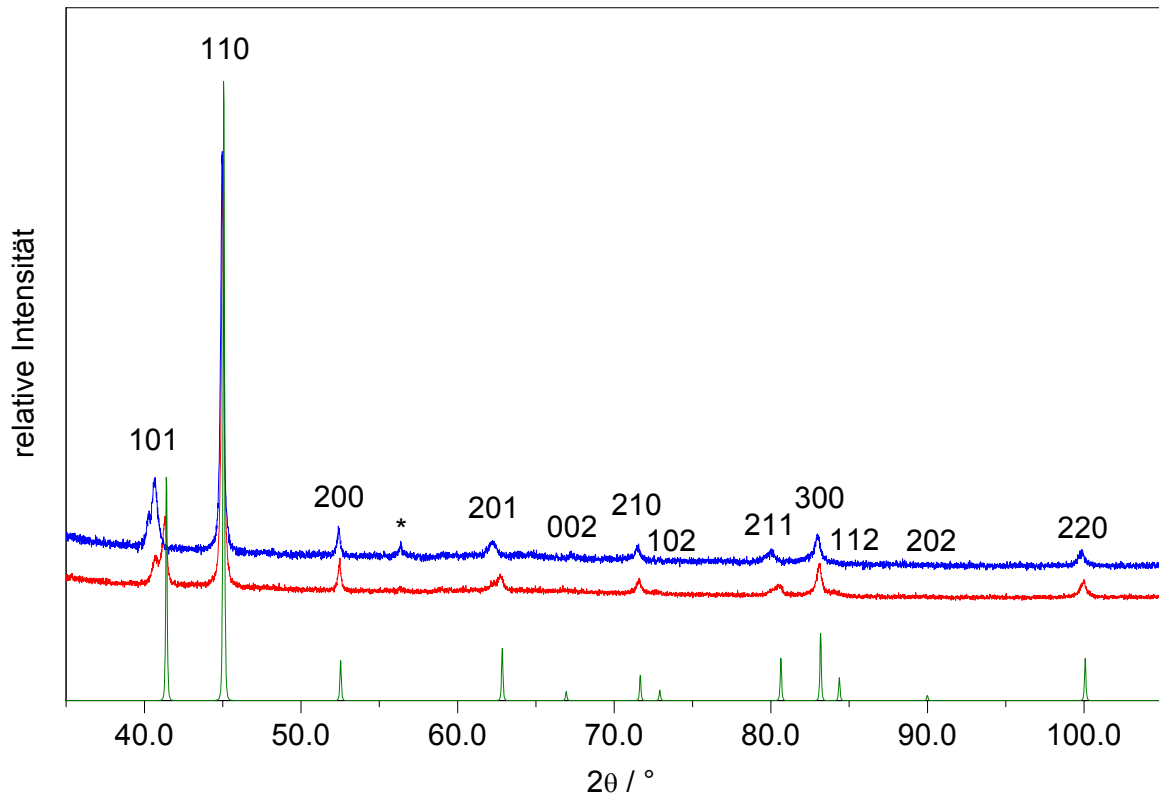


Bild 6.5: Pulverdiffraktogramm von LiB_x vor (rot) und nach der MK-Messung (blau), unten in Grün die theoretischen Reflexlagen von LiB_{0.95}; mit einem Stern ist ein Hauptreflex von Li₂O markiert.

Einige Reflexe liegen nach der MK-Messung (blaue Kurve) bei deutlich tieferen 2θ -Werten als vor der Messung (rote Kurve). Dabei handelt es sich ausschliesslich um Reflexe mit l-Indizes ungleich Null: 101, 201 und 211. Die Struktur hat demzufolge in Richtung der c-Achse eine leichte Elongation erfahren. Die Gitterkonstanten der Ausgangssubstanz wurden in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate [57] zu $a = 4.022(1) \text{ \AA}$ und $c = 2.803(2) \text{ \AA}$ bestimmt. Für das Produkt wurden die Gitterkonstanten zu $a = 4.029(2) \text{ \AA}$ und $c = 2.870(3) \text{ \AA}$ verfeinert. Die c-Achse verlängerte sich somit infolge der MK-Messung um knapp 7 pm und das zugehörige Volumen stieg von $39.28(4) \text{ \AA}^3$ auf $40.35(5) \text{ \AA}^3$.

Als Startwerte für die Verfeinerungen der Gitterkonstanten wurden diejenigen von LiB_{0.95} (schwarze Kurve) mit $a = 4.020 \text{ \AA}$ und $c = 2.7937 \text{ \AA}$ (RG: $P6_3/mmc$) [13] verwendet.

6.1.4 Resultate

Die in der MK-Messung beobachtete Wasserstoff - Auf- und Abgabe im Zusammenhang mit den in LiB_x gefundenen strukturellen Veränderungen machten das Lithiumborid zu einem Kandidaten für Einzelmessungen (siehe Kapitel 7.1, S.107). Dabei sollte das Speichervermögen von LiB_x bestimmt und die strukturellen Veränderungen eingehend untersucht werden.

6.2 Die Phasen $\text{Li}_6\text{B}_{18}\cdot(\text{Li}_2\text{O})_x$, SiBN_2C_2 , $\text{Li}_{0.2}\text{SiBN}_2\text{C}_2$ und $\text{Fe}_{0.03}\text{SiBN}_2\text{C}_2$

Neben der Hohlraumstruktur Li_6B_{18} wurden in dieser MK-Messung verschiedene Modifikationen einer Keramik untersucht. Da alle eingesetzten Substanzen dieser Messung luftstabil sind, wurde die Befüllung des Reaktors an Luft durchgeführt.

6.2.1 Substanzen

$\text{Li}_6\text{B}_{18}\cdot(\text{Li}_2\text{O})_x$:

Die Struktur des $\text{Li}_6\text{B}_{18}\cdot(\text{Li}_2\text{O})_x$ [13, 16] (RG: $P6 / mmm$, Nr. 191, $a = 8.213(4) \text{ \AA}$, $c = 4.147(2) \text{ \AA}$ für $x = 0.92$) enthält ein dreidimensional verknüpftes Gerüst aus B_6^{2-} -Oktaedern. In Richtung der kristallographischen c -Achse ergeben sich dabei zwei verschieden grosse Kanäle. Die grösseren Kanäle werden in der Ebene von sechs B_6^{2-} -Einheiten gebildet. In diesen Kanälen befinden sich Lithium- und Sauerstoffatome. Die kleineren Kanäle werden in einer Schicht von drei Oktaedern gebildet und sind mit Lithiumatomen gefüllt.

Die Besetzung der Lithium- und Sauerstoff-Positionen in den grossen Kanälen ist variabel. Die experimentell nachgewiesenen Werte des Stöchiometrieparameters x für die daraus resultierende Phasenbreite von $\text{Li}_6\text{B}_{18}\cdot(\text{Li}_2\text{O})_x$ liegen zwischen 0.28 und 0.92. Je nach Besetzungsgrad ergeben sich minimale Änderungen in den Gitterkonstanten, vor allem aber unterscheiden sich die relativen Intensitäten der entsprechenden Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen sehr deutlich. Die berechneten Diagramme für $\text{Li}_6\text{B}_{18}\cdot(\text{Li}_2\text{O})_x$ mit $x = 0.28, 0.70$ und 0.92 sind im Bild 6.6 dargestellt.

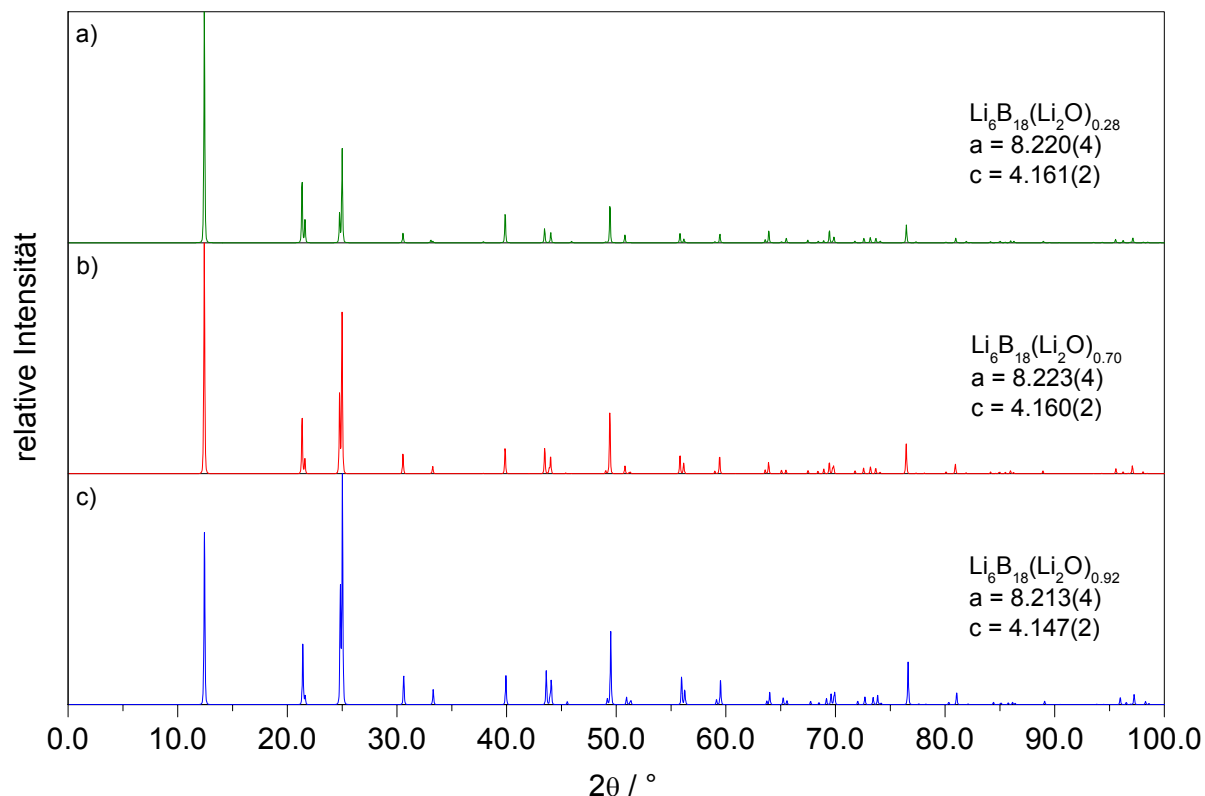


Bild 6.6: Berechnete Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ mit den zugehörigen Gitterkonstanten (nach [16]): a) mit $x = 0.28$, b) mit $x = 0.70$ und c) mit $x = 0.92$.

$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ besitzt im frisch synthetisierten Zustand eine beige Farbe und muss wegen seiner Luftempfindlichkeit unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden. Wird die Substanz mit ausgegastem Wasser gewaschen, so ändert die Farbe nach grau-grün und die gewaschene Probe kann ohne weitere Zersetzung über Jahre hinweg an Luft gelagert werden. Für die MK-Messungen wurden solche, schon länger an Luft gelagerte, gewaschene Proben eingesetzt.

Diese Änderungen von Farbe und Reaktivität sind noch nicht verstanden. Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen aber, dass das Borgerüst erhalten bleibt. Die Veränderungen scheinen sich auf den Inhalt der Kanäle zu beschränken (siehe Kapitel 7.1.4, S.118).

Keramiken:

Die untersuchten Keramiken sind amorph und besitzen in Reinform die Zusammensetzung SiBN_2C_2 [34-36]. Daneben wurden auch die dotierten Formen $\text{Li}_{0.2}\text{SiBN}_2\text{C}_2$ und $\text{Fe}_{0.03}\text{SiBN}_2\text{C}_2$ für die MK-Messung eingesetzt. Die Motivation diese Keramiken in BE-Zyklen einzusetzen war primär eine materialtechnische. In

Anbetracht der vielfältigen Verwendungen von Keramiken als Werkstoffe interessierte deren Verhalten gegenüber Wasserstoff. Es war bekannt, dass im amorphen Netzwerk dieser Keramiken Defekte in Form von ungepaarten Bindungselektronen ("dangling bonds") auftreten. Inwiefern diese unter Druck mit Wasserstoff reagieren und allenfalls so die physikalischen Eigenschaften der Keramik verändern könnten, sollte mit diesem Versuch überprüft werden.

6.2.2 Diskussion

Im ersten Zyklus zeigte die MK-Messung im Desorptionsbereich an zwei Stellen einen zur Blindmessung abweichenden Kurvenverlauf:

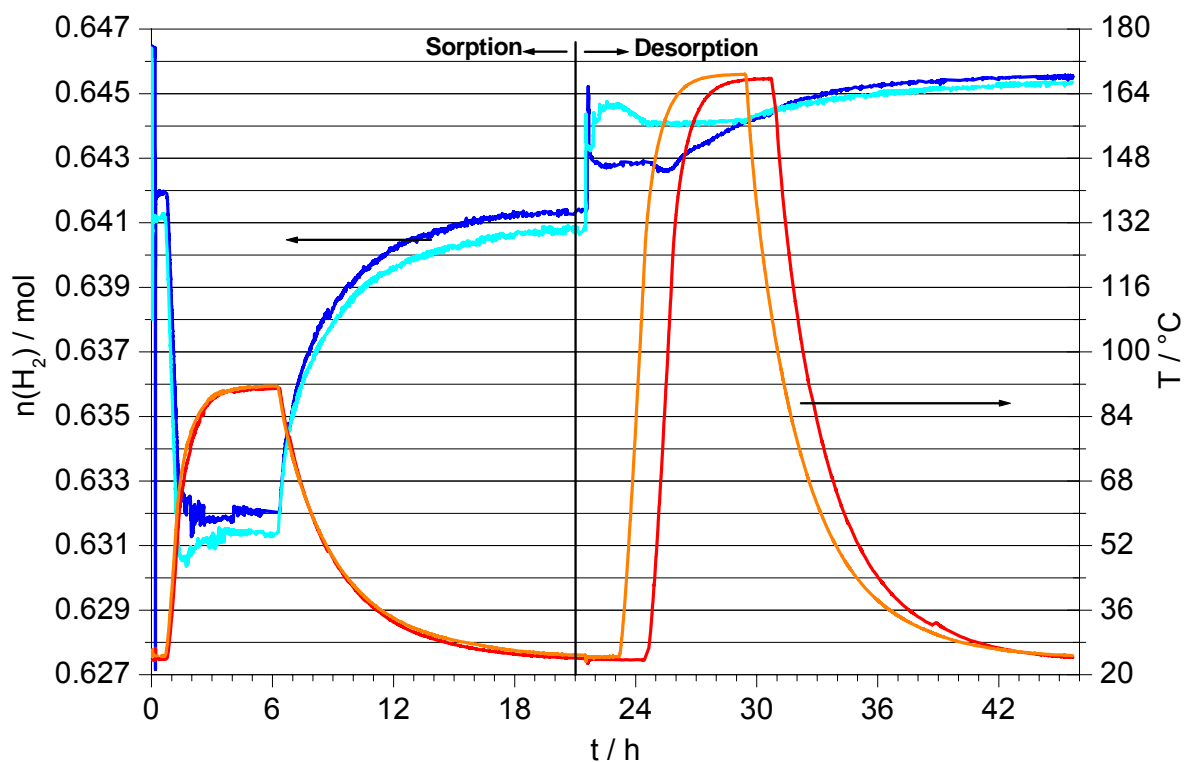


Bild 6.7: Erster Zyklus der MK-Messung mit $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ und SiBN_2C_2 ; Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Erstens sinkt bei der Druckreduktion zu Beginn der Desorption die Gasmenge ab, bei der Blindmessung hingegen steigt sie an. Zweitens beginnt die Molkurve ab einer Reaktortemperatur von ca. $112\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zur Blindmessung stark anzusteigen.

Im zweiten Zyklus tritt das Absinken der Molzahl bei der Drucksenkung zu Beginn der Desorption erneut, jedoch schwächer auf. Der Anstieg der Molzahl beim Hochheizen bleibt hingegen weitgehend aus:

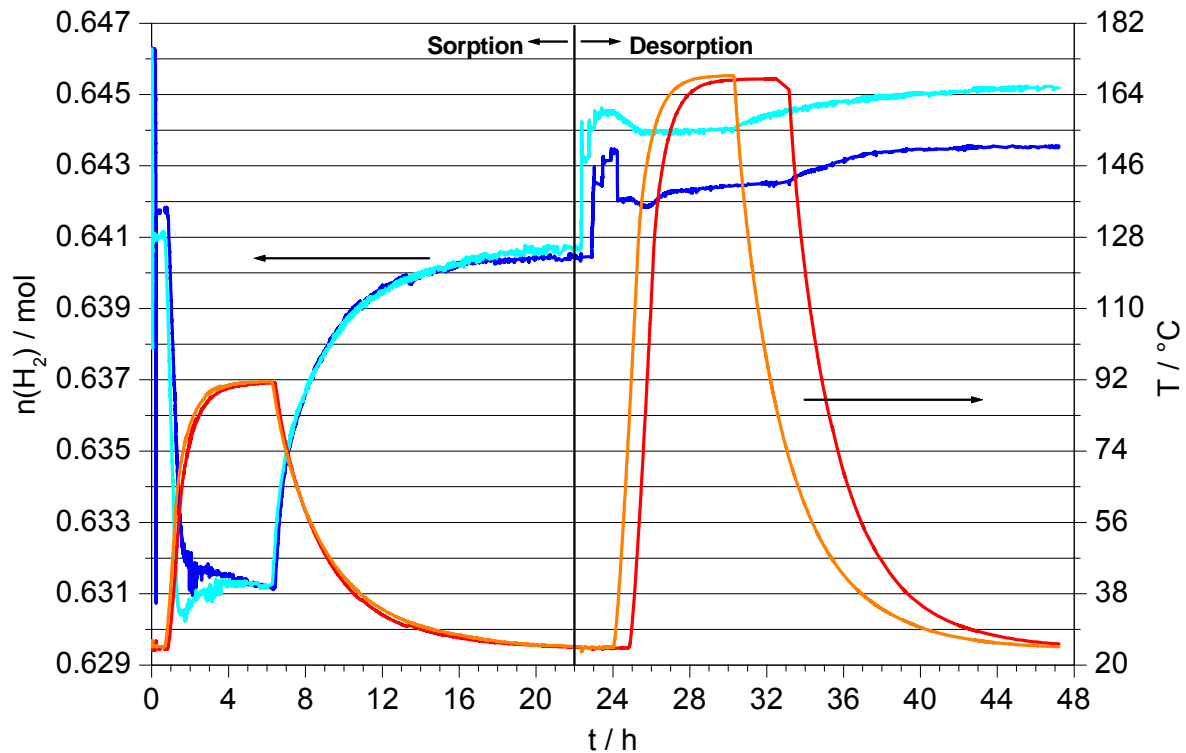


Bild 6.8: Zweiter Zyklus der MK-Messung mit $\text{Li}_6\text{B}_{18} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_x$ und SiBN_2C_2 : Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt), die Plateaudauer der Desorptionstemperatur ist abweichend vom Standardverfahren sieben statt fünf Stunden.

Einzig zu Beginn war noch ein leichter Anstieg zu verzeichnen, die Molzahl verharrte dann aber auf konstantem Niveau. Trotz des auf sieben Stunden erweiterten Temperaturplateaus konnte kein weiteres Ansteigen der Gasmenge beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen wäre somit ein im Vorfeld der MK-Messung nur unzureichend durchgeführtes Ausheizen der Proben. Da jedoch beim Abkühlen Wasser wieder kondensieren würde, müsste die Gasmenge beim Abkühlen entsprechend auch wieder sinken. Dies wird nicht beobachtet. Ein Freisetzen von Wasser aus den Kanälen von $\text{Li}_6\text{B}_{18} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_x$ oder aus Oberflächenadsorption scheint somit unwahrscheinlich.

Zudem wurde dieses Phänomen bei der weiteren Untersuchung von $\text{Li}_6\text{B}_{18} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_x$ nicht mehr beobachtet (siehe Kapitel 7.1.4, S.118). Der Druckanstieg während der Desorption muss somit eher den Keramiken zugerechnet werden oder könnte allenfalls durch ein einmaliges Freisetzen von Lithium aus der Dotierung erklärt werden.

6.2.3 Veränderungen der Substanzen

Von allen Proben wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Keramiken zeigten auch nach der Behandlung mit Wasserstoff keinerlei kristalline Bereiche. Die Röntgendiffraktogramme der gewaschenen $\text{Li}_6\text{B}_{18} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_x$ -Proben wiesen jedoch deutliche Veränderungen (siehe Bild 6.9) auf.

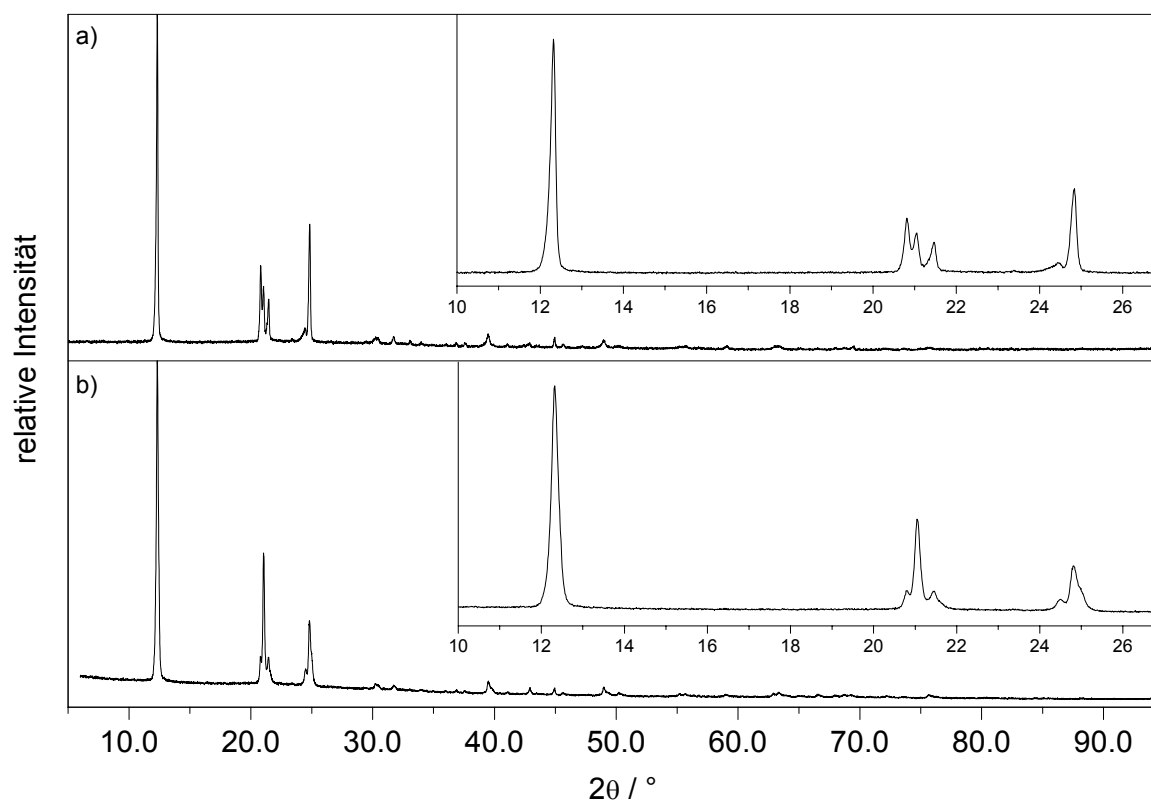


Bild 6.9: Pulverdiffraktogramme von mit Wasser gewaschenen $\text{Li}_6\text{B}_{18} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_x$ -Proben: a) vor der MK-Messung, b) nach der Messung; Die eingefügten Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt aus dem betreffenden Pulverdiffraktogramm.

Die Reflexlagen blieben unverändert. Jedoch verändern sich die Intensitäten durch die Behandlung mit Wasserstoff deutlich. Am klarsten sind die Änderungen an den Reflexen im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 26^\circ$ zu erkennen. Der Reflex bei ca. $2\theta = 21^\circ$ ist auf Kosten des Reflexes bei ca. 24.8° zum zweitintensivsten Reflex angewachsen.

Diese Veränderungen in den Reflexintensitäten, nicht aber in deren Lagen, weisen auf eine Veränderung in den Besetzungen der Atomlagen hin; die Gitterkonstanten der Struktur scheinen aber vom Wasserstoff nicht beeinflusst zu werden. Über weiterführende Untersuchungen zu diesen Beobachtungen, wie auch über die Indizierung der Reflexe und die strukturellen Veränderungen durch das Waschen in Wasser wird im Kapitel 7.1.4 (S.118) berichtet.

6.2.4 Resultate

Infolge der beobachteten Veränderungen unter Wasserstoffeinfluss wurden an Li₆B₁₈·(Li₂O)_x weitere Untersuchungen durchgeführt (siehe Kapitel 7, S.107). Insbesondere interessierte eine allfällige Speicherdichte und, ob eine reversible Wasserstoffaufnahme möglich ist.

Ebenso wurden die strukturellen Veränderungen aufgrund der Behandlung mit Wasser bzw. Wasserstoff eingehend untersucht.

6.3 TiO₂-Fasern und VO_x-Nanoröhren

In dieser MK-Messung wurden mikro- und nanostrukturierte Fasern und Röhren untersucht. Dies geschah aus Anlass von ermutigenden Berichten in jüngster Zeit über Wasserstoff-Speicherfähigkeiten von diversen Nanostrukturen [84-88]. Da es sich bei allen eingesetzten Proben um luftstabile Substanzen handelte, erfolgte die Befüllung des Reaktors an Luft.

6.3.1 Substanzen

TiO₂-Fasern:

Die Fasern der Firma SUSTEC kristallisieren in der Anatas-Struktur.

VO_x-Nanoröhren:

Die Vanadiumoxidröhren [44-48] bestehen aus zwei bis zehn gerollten Schichten. Zwischen den Schichten befinden sich Templatmoleküle, z. B. Amine. Die Länge der Röhren beträgt im Mittel 2-5 µm. Die Innen- und Aussendurchmesser variieren je nach verwendetem Templat und betragen 5-50 nm bzw. 50-150 nm. Der Schichtabstand der verwendeten Röhren mit Dodecylamin als Templat beträgt 2.77 nm.

Die Templatmoleküle können sowohl gegen diverse Metallkationen ersetzt [89, 90], als auch vollständig entfernt werden [48]. Beide Vorgänge laufen unter Erhalt der Röhrenmorphologie ab und eröffnen so die Möglichkeit für Wasserstoff-Einlagerungen, wie sie auch bei Kohlenstoff-Nanoröhren schon verschiedentlich beschrieben wurden [85, 88].

Vor der Messung wurden die VO_x -Nanoröhren am Vakuum bei 90°C während zwei Tagen ausgeheizt, um allenfalls sorbiertes Wasser zu entfernen. Der Schichtabstand änderte sich beim Ausheizen von 3.28 nm auf 2.99 nm (siehe Bild 6.10), was auf ein Entleeren der Zwischenschichtplätze hindeutet. Dieses Verhalten ist typisch für die VO_x -Nanoröhren (vergleiche zitierte Literatur).

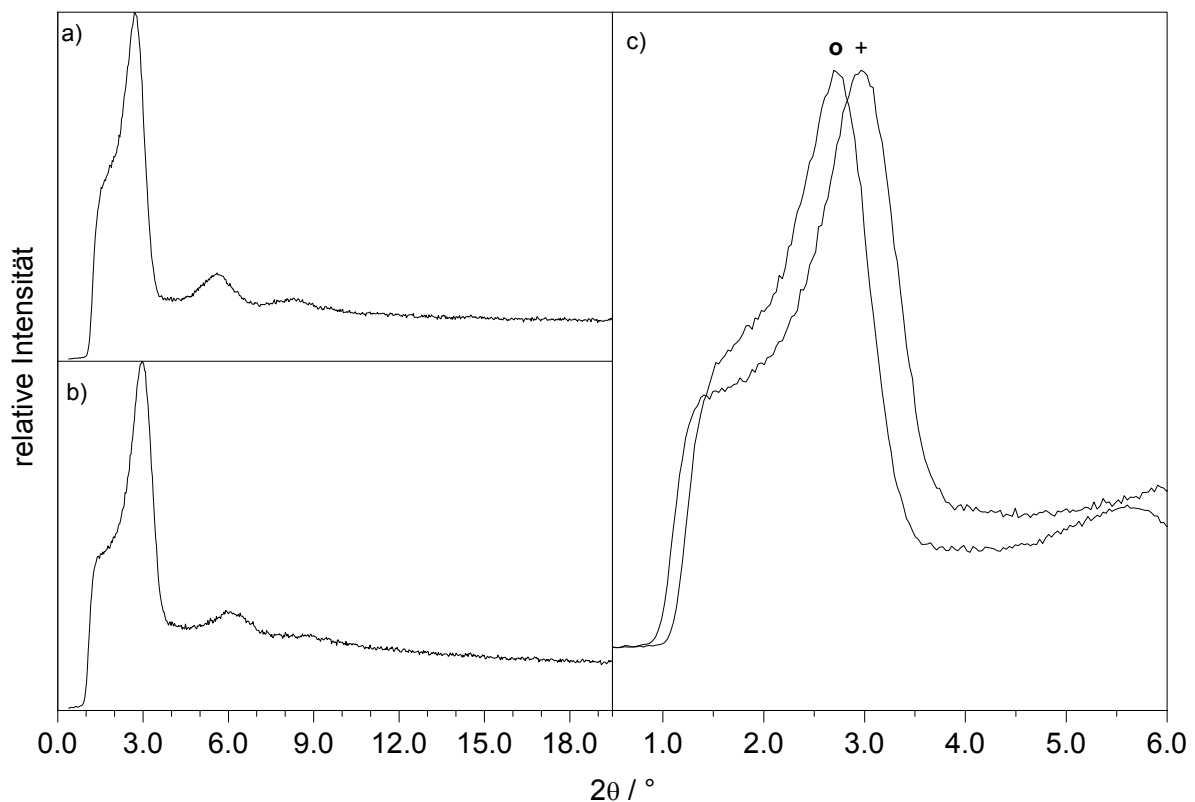


Bild 6.10: Pulverdiffraktogramme von Vanadiumoxid-Nanoröhren: a) nach der Synthese, b) im Vakuum bei 90°C während zwei Tagen getrocknet, c) Vergleich der Reflexlagen des 001 Reflexes: mit einem Kreis markiert die ursprüngliche Probe (3.28 nm Schichtabstand), mit einem Kreuz markiert die getrocknete Probe (2.99 nm Schichtabstand).

6.3.2 Diskussion

Die MK-Messung zeigte im Sorptionsteil keine grosse Abweichung von der Blindmessung. Ein deutlich abweichendes Verhalten der Messkurve gegenüber der Blindmessung trat hingegen im Desorptionsteil auf.

Bei der Druckreduktion zu Beginn der Desorption stieg die Gasmenge im System deutlich an. Dieses Verhalten der Probe(n) überrascht, zumal die Temperatur zum Zeitpunkt der Druckreduktion konstant bei Raumtemperatur lag. Ein Freisetzen von noch sorbierten Gasen kann weitgehend ausgeschlossen werden, da die Proben vor den Versuchen bei erhöhten Temperaturen am Vakuum ausgeheizt worden waren (siehe Kapitel 6.3.1). Eine dennoch auftretende Desorption noch immer sorbierter Gase würde man erst beim Heizen erwarten.

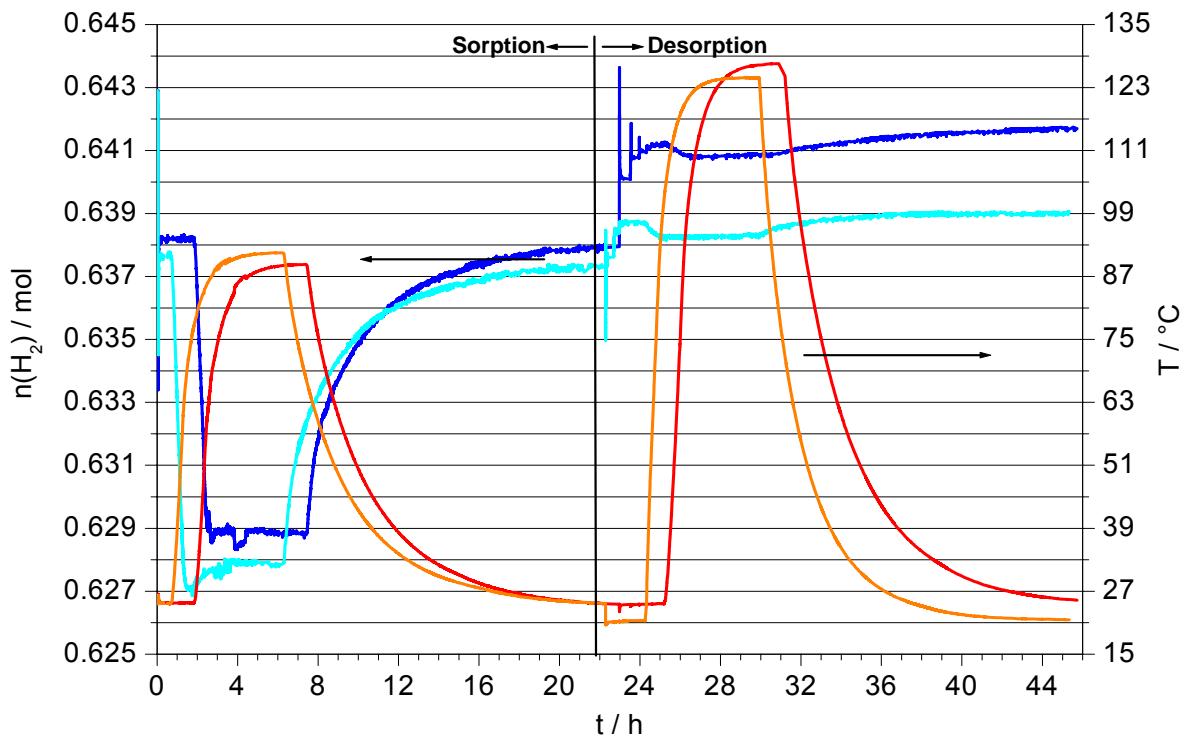


Bild 6.11: MK-Messung mit TiO₂-Fasern und VO_x-Nanoröhren: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt), die Ofentemperatur der Desorption betrug abweichend vom Standardprogramm 140 °C statt 180 °C.

Eine mögliche Erklärung wäre eine Reaktion der Probe(n) im Sorptionsteil unter Wasserstoffdruck und erhöhter Temperatur. Würden die gasförmigen Produkte unter dem erhöhten Wasserstoffdruck noch in den Kavitäten der Proben sorbiert bleiben,

so könnten sie nach der Druckreduktion freigesetzt werden und zu einem Anstieg der Gasmenge im System führen. Dieser an sich plausible Vorgang sollte auch seine Spuren im Sorptionsteil hinterlassen. Dort fehlen jedoch klare Anzeichen für einen Verbrauch an Wasserstoff.

Auf eine nähere Untersuchung dieses Phänomens wurde verzichtet. Denn weder aus den Messkurven, noch aus den Strukturanalysen (siehe Kapitel 6.3.3) konnten Hinweise auf die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Speicherverhalten gefunden werden.

6.3.3 Veränderungen der Substanzen

Alle Proben wurden im Anschluss an die MK-Messungen mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In den Diffraktogrammen der TiO_2 -Fasern wurden nach den Wasserstoff-Zyklen keine Änderungen im Vergleich mit der Ursprungsprobe beobachtet. Das Beugungsmuster der mit Wasserstoff behandelten Phase zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten [91] (siehe Bild 6.12).

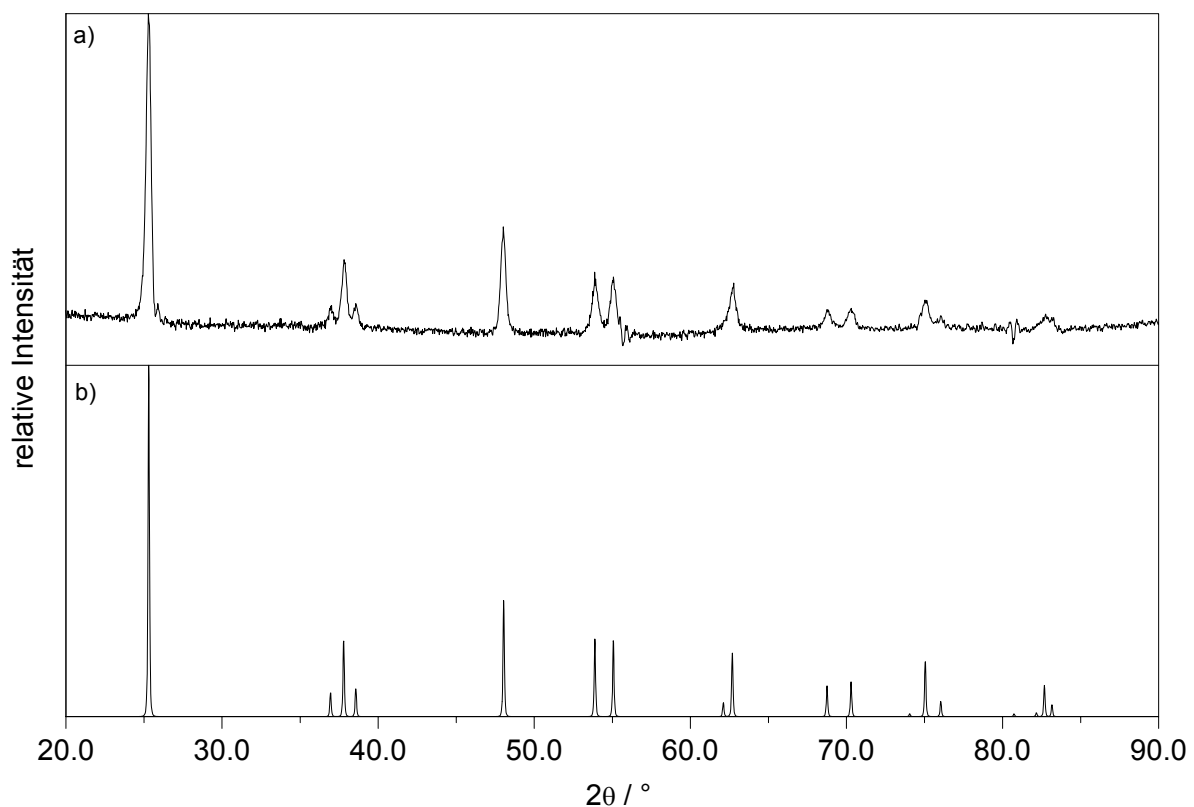


Bild 6.12: Pulverdiffraktogramme von TiO_2 (Anatas): a) TiO_2 -Fasern nach der MK-Messung, b) Theoretisch berechnetes Diffraktogramm für Anatas nach [91].

Die Vanadiumoxid-Nanoröhren zeigten nach der MK-Messung ebenfalls dasselbe Beugungsmuster wie die ausgeheizten Röhren vor der Messung:

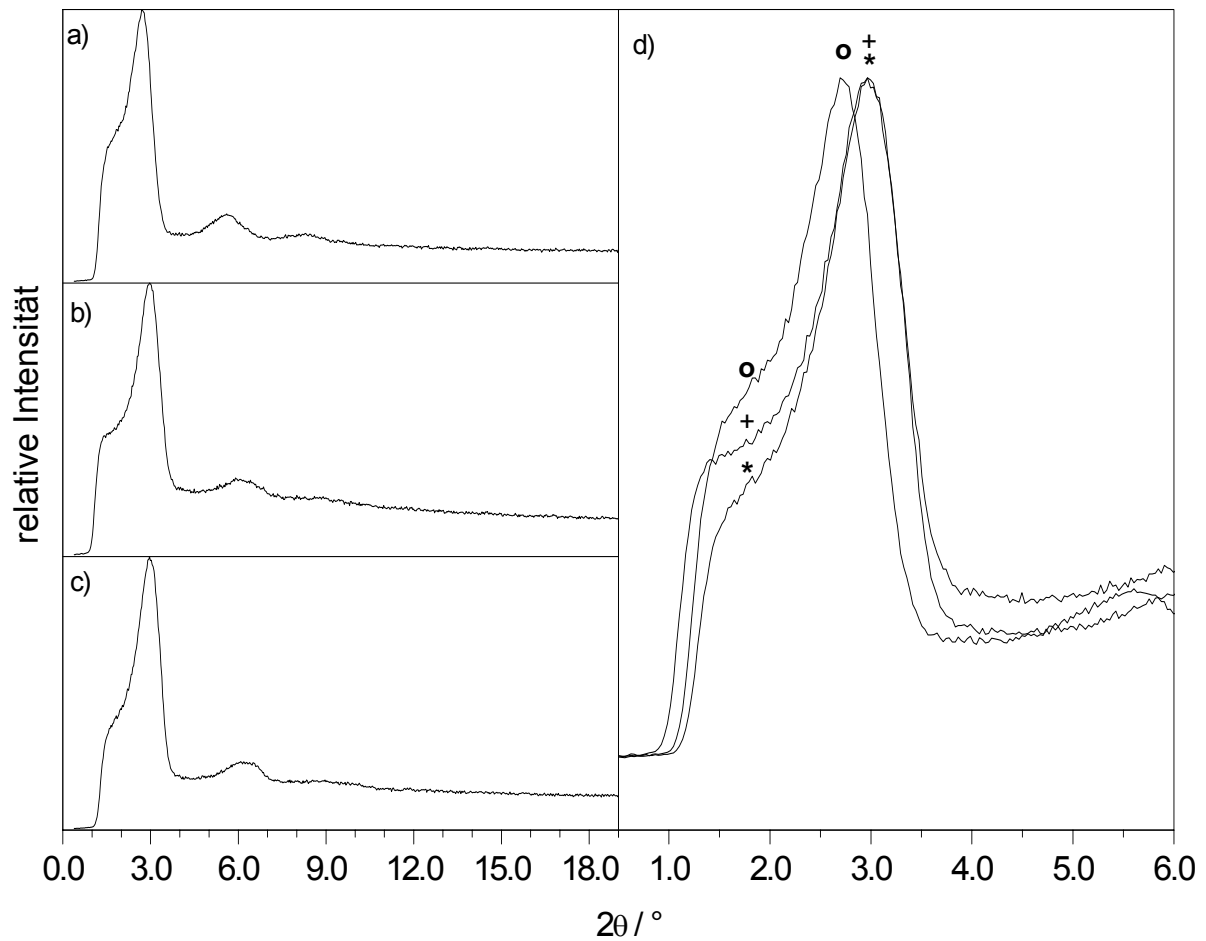


Bild 6.13: Pulverdiffraktogramme von Vanadiumoxid-Nanoröhren: a) nach der Synthese, b) im Vakuum bei 90°C während zwei Tagen getrocknet, c) die getrocknete Probe nach der MK-Messung, d) Vergleich der Reflexlagen des [001] Reflexes; mit einem Kreis ist die ursprüngliche Probe (3.28 nm Schichtabstand), mit einem Kreuz die getrocknete Probe (2.99 nm Schichtabstand) markiert; ein Stern kennzeichnet die getrocknete Probe nach der MK-Messung (2.99 nm Schichtabstand).

6.3.4 Resultate

Die Proben dieser MK-Messung zeigen weder im Messzyklus einen klaren Hinweis auf Speicherfähigkeiten, noch fanden sich Hinweise auf strukturelle Einflüsse des Wasserstoffs. Aus diesen Gründen wurde auf weitergehende Untersuchungen der Vanadiumoxid-Nanoröhren und der Titanoxid-Fasern verzichtet. Als einzig nennenswertes Resultat dieser Serie verbleibt das oben erwähnte Phänomen bei der Desorption (siehe Kapitel 6.3.2, S.79). Die Substanzen erwiesen sich im Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Speicherfähigkeit jedoch als zu wenig erfolgversprechend.

6.4 VO_x-, MoO₃- und (NH₄)_{0.25}WO₃-Nanostäbchen, V₂O₅, Graphitoxid

6.4.1 Substanzen

In dieser MK-Messung wurden weitere Nanostrukturen wie auch geschichtete Strukturen untersucht.

VO_x-Nanostäbchen:

Die Struktur der Vanadiumoxid-Nanostäbchen konnte noch nicht restlos aufgeklärt werden. Sie weist aber Ähnlichkeiten mit der bekannten Fernadinit-Struktur auf. Dabei handelt es sich um eine monokline Struktur (RG: *C2/m*, Nr. 12), welche Vanadium-Sauerstoff-Doppelschichten ausbildet. In den Zwischenschichten sind Kationen und allenfalls Wasser eingelagert [92].

MoO₃-Nanostäbchen:

Die MoO₃-Nanostäbchen [49-51] kristallisieren in der von Anderson [93] beschriebenen orthorhombischen Struktur des Molybdänoxids MoO₃ (RG: *Pbnm*, Nr. 62, $a = 3.962 \text{ \AA}$, $b = 13.855 \text{ \AA}$ und $c = 3.701 \text{ \AA}$). Die Molybdänatome werden darin oktaedrisch von den Sauerstoffatomen koordiniert. Die Oktaeder sind dabei über die Sauerstoffatome eckenverknüpft und spannen so ein dreidimensionales Netzwerk auf.

(NH₄)_{0.25}WO₃-Nanostäbchen:

Die (NH₄)_{0.25}WO₃-Nanostäbchen [52] besitzen die von der Wolframbronze her bekannte Struktur [94] mit einer hexagonalen Symmetrie (RG: *P6₃/mcm*, Nr. 193, $a = 7.388 \text{ \AA}$, $c = 7.551 \text{ \AA}$). Die Sauerstoffatome koordinieren darin die Wolframatomatome oktaedrisch. Die Oktaeder ordnen sich eckenverknüpft zu einem dreidimensionalen Netzwerk an, wobei sich in den grossen, sechszähligen Kanälen Ammoniumionen befinden. Diese Ammoniumionen können in den Nanostäbchen partiell durch Alkalimetallionen oder Wasser ersetzt sein, dies ohne die Gitterkonstanten zu verändern [92].

V₂O₅:

In Vanadiumpentoxid [95] werden die Vanadiumzentren von Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert. Die Oktaeder ordnen sich sowohl ecken- wie auch kantenverknüpft zu gewellten Schichten an. Die Struktur kristallisiert mit orthorhombischer Symmetrie (RG: *Pmmn*, Nr. 59, $a = 11.51 \text{ \AA}$, $b = 3.56 \text{ \AA}$, $c = 4.37 \text{ \AA}$).

Graphitoxid:

Bei Graphitoxid [21-31] handelt es sich um eine oxidierte Form des Graphits der ungefähren Zusammensetzung C₈O₃H₂. Mittels Oxidation werden die Graphitschichten dergestalt verändert, dass sich an bestimmten Stellen der Schichten Keto-, Epoxy- und Hydroxy-Gruppen bilden. Die Sechseck-Netzwerke des Graphits bleiben dabei erhalten.

6.4.2 Diskussion

Die Messkurve zur Sorption und Desorption verlief in dieser MK-Messung weitgehend parallel zur Blindmessung.

Einzig auf dem Sorptionsplateau erfolgte eine leichte Abnahme der Gasmenge im System um ca. 1.5 mmol. Die Gesamtmasse der Proben betrug 2.6498 g, womit die 1.5 mmol sorbierten Wasserstoffs einer Speicherdichte von ca. 0.11 Gew.% entsprechen.

Diese Gasmenge wurde jedoch beim Abkühlen wieder weitgehend abgegeben. Von den ca. 1.5 mmol blieben nach der Sorptionsphase nur ca. 0.2 mmol sorbiert. Diese Restmenge konnte auch in der Desorptionsphase nicht mehr freigesetzt werden. Sie kann demzufolge als irreversibel sorbiert oder abreagiert betrachtet werden. Dies ist im Anbetracht der reaktiven Gruppen z. B. im Graphitoxid (Oxogruppen) nicht überraschend.

Würde nun die gesamte Menge an sorbiertem Wasserstoff dem Graphitoxid ($m = 0.3358 \text{ g}$) zugerechnet, so ergäbe dies eine Speicherdichte von ca. 0.9 Gew.%. Dieser grob gerechnete Wert entspricht in etwa dem Literaturwert für K-Graphit von ca. 0.6 Gew.% [77].

Somit liegt die Speicherkapazität des Graphitoxids maximal im Bereich derjenigen von K-Graphit. Zeigten die anderen Proben dieser Messreihe hingegen ebenfalls eine Speicherkapazität, so sank dieser Wert deutlich unter denjenigen des K-Graphits.

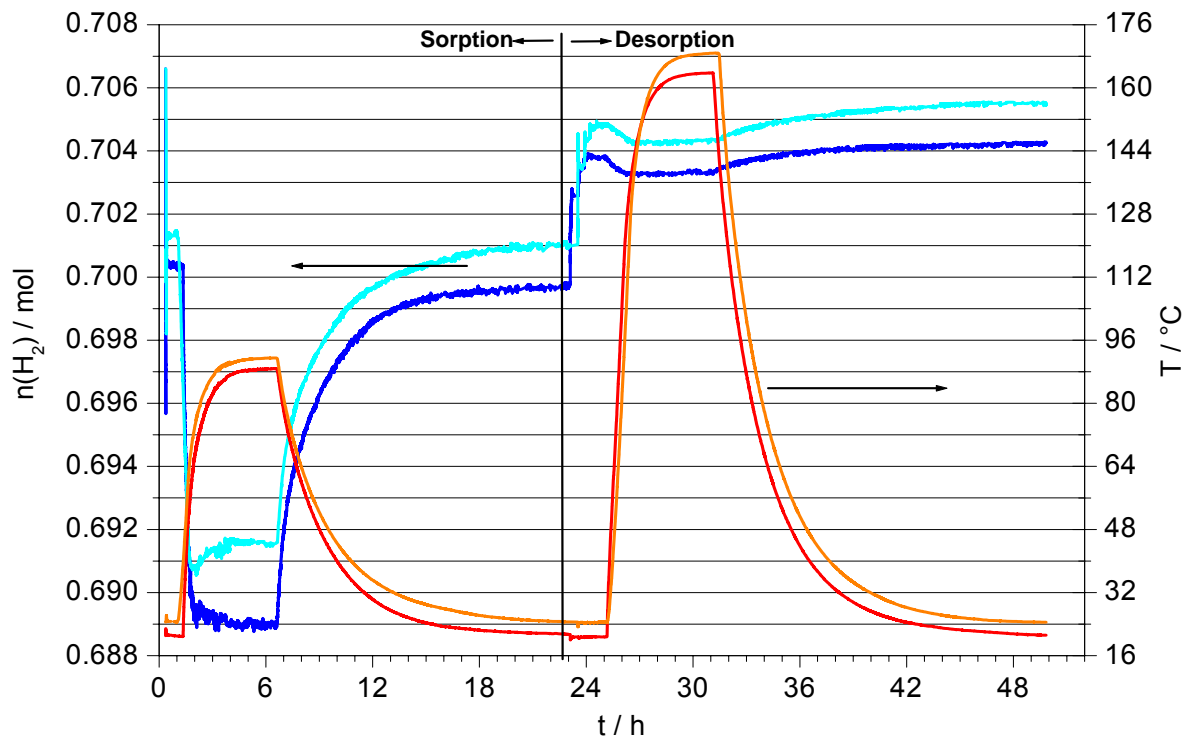


Bild 6.14: MK-Messung mit VO_x -, MoO_3 - und $(\text{NH}_4)_{0,25}\text{WO}_3$ -Nanostäbchen, Vanadiumpentoxid und Graphitoxid: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

6.4.3 Veränderungen der Substanzen

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der eingesetzten Substanzen zeigten vor und nach der MK-Messung dasselbe Beugungsmuster.

Weder haben sich Reflexlagen, noch Reflexintensitäten oder Reflexbreiten (FWHH) geändert. Auch der amorphe Anteil blieb bei allen Proben weitgehend gleich.

6.4.4 Resultate

In den Be- und Entladezyklen fanden sich keine klaren Hinweise auf interessante Substanzen. Die beobachtete leichte Sorption lag im Bereich der für graphitöse Substanzen zu erwartenden Speicherdichten. Da auch in den Diffraktogrammen keinerlei Veränderungen auszumachen waren, wurde auf weiterführende Untersuchungen der gemessenen Substanzen verzichtet.

6.5 TiO₂-Röhren, H₂V₃O₈-Fasern, K₈Zn_xGe_{46-x}, LiMn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O₂

6.5.1 Substanzen

Neben weiteren nano- bzw. mikrostrukturierten Substanzen (TiO₂-Röhren, H₂V₃O₈-Fasern) wurden eine Hohlraumstruktur (K₈Zn_xGe_{46-x}) und eine Schichtstruktur (LiMn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O₂), die als Lithiumbatterie-Anode eingesetzt wird, untersucht. Die Befüllung des Reaktors erfolgte an Luft, da alle Proben luftstabil sind.

TiO₂-Röhren:

Die verwendeten TiO₂-Röhren waren amorph. Werden diese bei knapp 500°C getempert, so kristallisieren sie in der Struktur des Anatas. Die Röhren besitzen Dimensionen von ca. 100 nm im Durchmesser und einigen Mikrometern in der Länge.

H₂V₃O₈-Fasern:

Die Fasern besitzen eine Ausdehnung von ca. 300 nm im Durchmesser und Längen von über 15 µm [43]. Sie kristallisieren in einer orthorhombischen Struktur (RG: *Pnma*, Nr. 62, $a = 16.9298(2) \text{ \AA}$, $b = 9.3589(1) \text{ \AA}$ und $c = 3.6443(1) \text{ \AA}$) mit Schichten einer Zusammensetzung von V₃O₈. Diese Schichten sind aus verknüpften VO₆-Oktaedern und VO₅-Bipyramiden aufgebaut. Wasserstoffatome scheinen Sauerstoffatome von Oktaedern benachbarter Schichten zu verbinden und so die Struktur zu stabilisieren.

$K_8Zn_xGe_{46-x}$:

Diese Hohlraumstruktur kristallisiert im Clathrat-I-Strukturtyp (RG: $Pm\bar{3}n$, Nr. 223, $a = 10.750(1)$), welcher aus kondensierten Blöcken von pentagonalen Dodekaedern und Tetrakaidekaedern gebildet wird [37]. Eine Einheitszelle besteht aus zwei Dodekaedern und sechs Tetrakaidekaedern, welche über gemeinsame Germanium-Fünfringe verknüpft sind. In den Hohlräumen der Polyeder sitzt jeweils ein Kaliumatom. Die Dodekaeder werden einzig von Germaniumatomen gebildet, während in den Tetrakaidekaedern zusätzlich noch Zinkatome am Aufbau beteiligt sind.

$LiMn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O_2$:

Die Schichtstruktur kristallisiert im α - $NaFeO_2$ Strukturtyp (RG: $R\bar{3}m$, Nr. 166, $a = 2.870 \text{ \AA}$, $c = 14.268 \text{ \AA}$), wobei sich die Lithiumionen zwischen den Schichten anordnen [20]. Die Schichten bestehen aus kantenverknüpften MO_2 -Oktaedern ($M = Mn, Ni, \text{ oder } Al$).

6.5.2 Diskussion

Wie schon in der vorhergehenden MK-Messung (siehe Kapitel 6.4, S.82) verliefen die Messkurven weitgehend parallel zu den Blindmessungen.

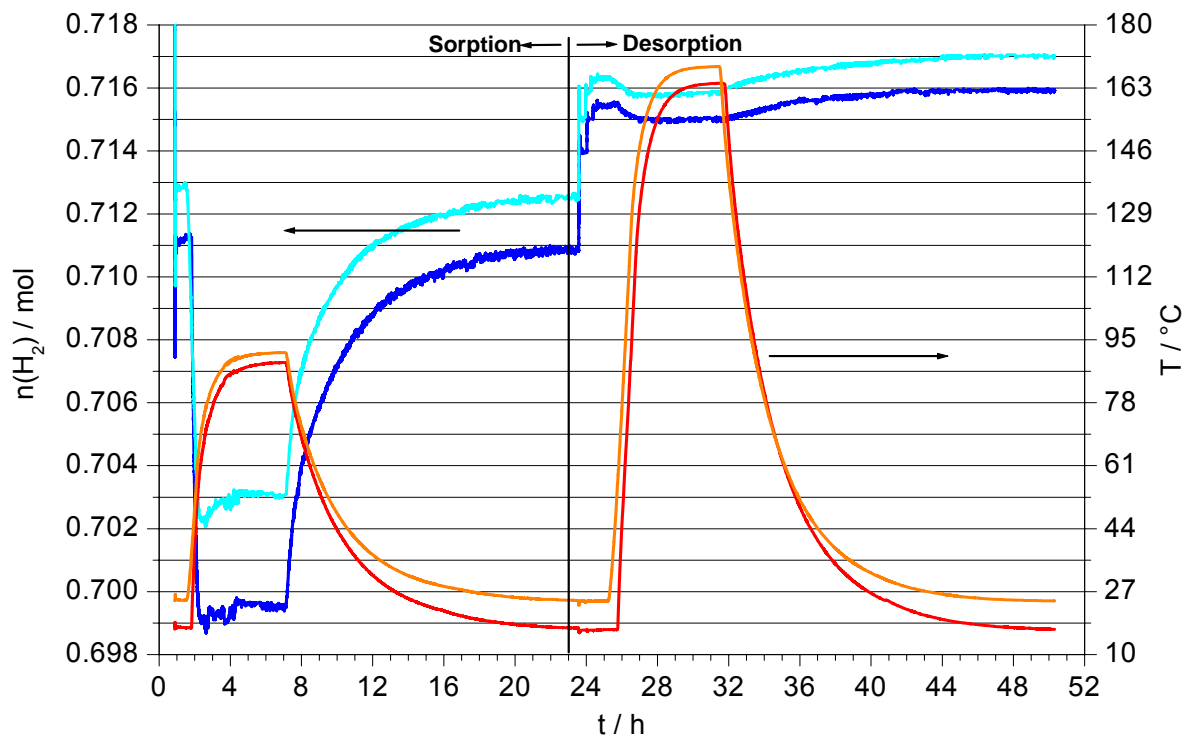


Bild 6.15: Erster Zyklus der MK-Messung mit TiO₂-Röhren, H₂V₃O₈-Fasern, K₈Zn_xGe_{46-x} und LiMn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O₂: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Es konnte eine leichte Abnahme der Gasmenge im Sorptionsteil um ca. 1.6 mmol beobachtet werden. Diese Sorption erfolgte schon im Aufdruckbereich. Nach dem isochoren Teilbereich hatten sich keine weiteren Veränderungen ergeben. Einzig während der Plateautemperatur von ca. 90 °C trat eine verstärkte Sorption auf. Die Differenz zur Blindmessung betrug dort ca. 3.7 mmol.

Von der sorbierten Gasmenge konnte über den ganzen Desorptionsteil ca. 40% oder 0.6 mmol wieder freigesetzt werden. Die Desorption trat ausschliesslich bei der Drucksenkung zu Beginn des Desorptionsteils auf und betrug dort gar 50% (0.8 mmol). Das anschliessende Hochheizen im isochoren Teilbereich führte zu einer erneuten Sorption von ca. 10% der Gasmenge (0.2 mmol).

Die Speicherfähigkeit der sorbierenden Probe(n) ist fast ausschliesslich eine Funktion des Druckes und nur eine geringe Menge, bei ca. 1 bar Druck im

Desorptionsteil, mit thermischer Aktivierung aufgenommen wird. Es scheint sich somit vor allem um eine Physisorption zu handeln.

Auch im zweiten Zyklus konnte weitgehend dasselbe Verhalten der Proben beobachtet werden. Im Desorptionsteil änderte sich das Verhalten der speichernden Probe(n) leicht:

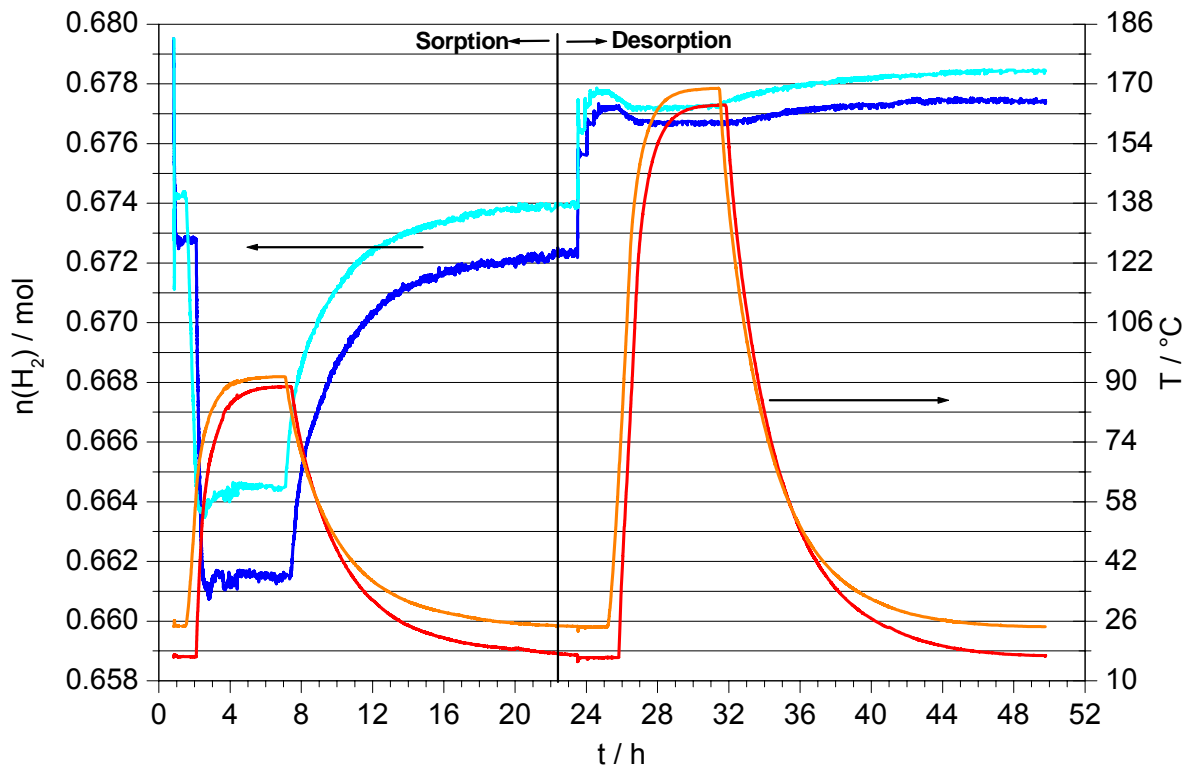


Bild 6.16: Zweiter Zyklus der MK-Messung mit TiO_2 -Röhren, $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern, $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ und $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Im Gegensatz zum ersten Zyklus blieb die Kapazität zwar dieselbe, im Sorptionsteil wurden wieder ca. 1.6 mmol Wasserstoff aufgenommen. Die Aktivität des Speichers schien sich hingegen verbessert zu haben. So wurden bei der Druckreduktion im Desorptionsteil etwa 75% (1.2 mmol) der sorbierten Gasmenge wieder freigesetzt. Die Desorption verbesserte sich also deutlich.

Ebenfalls veränderte sich das Sorptionsverhalten im isochoren Bereich des Desorptionsteils. Die Aufnahme infolge thermischer Aktivierung stieg auf ca. 0.5 mmol (entspricht ca. 30% der im Sorptionsteil aufgenommenen Gasmenge). Am Ende des Desorptionsteils waren somit ca. 0.7 mmol oder gut 50% der im Sorptionsteil aufgenommenen Gasmenge noch bzw. wieder gespeichert.

Der verwendete Standardzyklus der Sorption und Desorption erwies sich für die in dieser MK-Messung aktive(n) Probe(n) als nicht optimal. Es scheint, dass unterhalb von 90°C vor allem eine Physisorption auftritt, bei höherer Temperatur, spätestens bei knapp 170°C , jedoch zudem eine thermisch aktivierte (Chemi-) Sorption eintritt.

6.5.3 Veränderungen der Substanzen

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen ergaben für keine der Proben irgendwelche Hinweise auf strukturelle Veränderungen. So scheinen alle Proben ihre strukturelle Integrität während der MK-Messung erhalten zu haben.

6.5.4 Resultate

Die strukturellen Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie liessen keine Rückschlüsse darauf zu, welche Substanz(en) für die beobachtete Speicherfähigkeit verantwortlich war(en). Aufgrund der Tatsache, dass wohl v.a. Physisorption auftrat, wurde das Clathrat mit seinen grossen Hohlräumen näher analysiert. Weitere Untersuchungen an $\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{(46-x)}$ sind im Kapitel 7.4 (S.152) beschrieben und bestätigen diese Hypothese.

6.6 Die Phasen $\text{YbSi}_{1,4}$, YbSi , Yb_3Si_5 , CaSi , CaSi_2

6.6.1 Substanzen

Eine weitere behandelte Substanzklasse sind die Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallsilicide. Im Verlaufe dieser und der nächsten MK-Messung (siehe Kapitel 6.7, S.97) wurden einige Silicide des Lithiums und Calciums, sowie ein Ytterbiumsilicid untersucht. Das Hauptaugenmerk lag wiederum auf Schichtstrukturen oder solchen, die aufgrund ihrer nur eindimensionalen Bauelementen (Ketten) ebenfalls zu gewissen flexiblen Volumenänderungen fähig sind. Da die Idee der MK-Messungen beinhaltet, eine möglichst grosse Vielzahl von Substanzen zu testen, wurden für diese Untersuchungen auch mehrphasige Proben eingesetzt. Der Schwerpunkt lag somit nicht auf der Untersuchung möglichst reiner Proben, sondern auf Proben mit gut kristallinen Substanzen, die sich mittels Pulverdiffraktometrie schnell und effizient auswerten lassen. So können auch Phasengemenge sehr interessante Resultate liefern. Die weiterführenden Untersuchungen zu den interessantesten Substanzen wurden dann an möglichst phasenreinen Proben durchgeführt (siehe Kapitel 7, S.107).

YbSi_{1,4}:

In der Kristallstruktur dieses Ytterbiumsilicides (RG: *Cmcm*, Nr. 63, $a = 4.159(1)$ Å, $b = 23.510(5)$ Å, $c = 3.775(1)$ Å) liegen Blöcke aus drei kondensierten trigonalen Yb₆-Prismenschichten vor [55]. Von diesen Prismen sind zwei Drittel vollständig und ein Drittel nur zu 80 % mit Silicium besetzt. Die Vollbesetzung führt zu planaren Silicium-Zickzack-Ketten entlang der c-Achse. Die partielle Besetzung der Prismen erlaubt zwei unterschiedliche Ordnungsvarianten (YbSi_{1,4}-I und YbSi_{1,4}-II). Eine ausführlichere Diskussion der Struktur erfolgt in Kapitel 7.6 (S.172).

Die verwendeten Proben enthielten meist kleine Mengen von YbSi und Yb₃Si₅. Aus diesem Grund seien diese Strukturen hier ebenfalls kurz vorgestellt.

YbSi:

In YbSi (CrB-Strukturtyp, RG: *Cmcm*, Nr. 63, $a = 4.180(1)$, $b = 10.314(2)$, $c = 3.762(1)$) liegen wie in YbSi_{1,4} planare all-trans Siliciumketten (Zick-Zack-Ketten) vor, welche entlang der kristallographischen a-Achse ekliptisch gestapelt sind [96]. Auch hier liegen trigonale Prismen aus Ytterbiumatomen vor, welche vollständig durch Silicium besetzt sind.

Yb₃Si₅:

Die Anionenteilstruktur von Yb₃Si₅ (RG: $P\bar{6}2m$, Nr. 189, $a = 6.508(2)$ Å, $c = 4.092(1)$ Å) enthält planare Schichten von zwei- und dreibindigen Siliciumatomen, wodurch sich kondensierte dreistrahlige Zwölfringe ergeben [97]. Zwischen diesen Silicium-Schichten bilden die Ytterbiumatome ihrerseits Schichten aus, so dass auch in dieser Phase wieder die für Ytterbiumsilicide typische trigonal prismatische Koordinationssphäre resultiert.

CaSi:

CaSi kristallisiert im bekannten CrB-Strukturtyp (RG: *Cmcm*, Nr. 63, $a = 4.5594(9)$ Å, $b = 10.731(1)$ Å, $c = 3.8900(7)$ Å) [38]. Die Siliciumatome bilden darin planare Zickzack-Ketten. Die Calciumatome koordinieren die Siliciumatome in einer dichten Packung trigonaler Prismen.

CaSi₂:

Das Calciumdisilicid kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Die Siliciumatome bilden gewellte Schichten aus Silicium-Sechsringen [39]. Die Calciumatome sind über den Zentren der Silicium-Sechsringe angeordnet und bilden eine hexagonal dichteste Packung. Es sind zwei Modifikationen von CaSi_2 bekannt, welche sich in der Stapelfolge der Silicium-Schichten unterscheiden. In der TR3-Modifikation steht die vierte Silicium-Schicht wieder auf Deckung zur ersten ($a = 3.82 \text{ \AA}$, $c = 15.98 \text{ \AA}$), in der TR6-Modifikation jedoch erst die siebte wieder ($a = 3.855 \text{ \AA}$, $c = 30.6 \text{ \AA}$).

6.6.2 Diskussion

Die in der Standardroutine gewählten Bedingungen für eine Beladung (100 °C und 60 bar Wasserstoff) erschienen für Silicide wenig erfolgversprechend, da ihre Reaktivität meist erst bei höheren Temperaturen einsetzt [56]. Aus diesem Grund wurde für diese MK-Messung im Sorptionsteil eine höhere Ofentemperatur (155 °C) gewählt und die Dauer des Temperaturplateaus auf 6 Tage und 5 Stunden erweitert.

Die so gemessenen Werte sind im Bild 6.17 dargestellt. Augenfällig ist bei der Sorption die infolge der höheren Ofentemperatur erhöhte Leckrate des Systems (vergleiche Kapitel 5.1.4, S.48). Sehr deutlich unterscheidet sich jedoch der Verlauf der Messung von jener der Blindmessung während der ersten ca. 48 Stunden. Erst nach Ablauf dieser Zeit verläuft die Messung parallel zur Blindmessung und nimmt die konstante Abnahme infolge der Leckrate an.

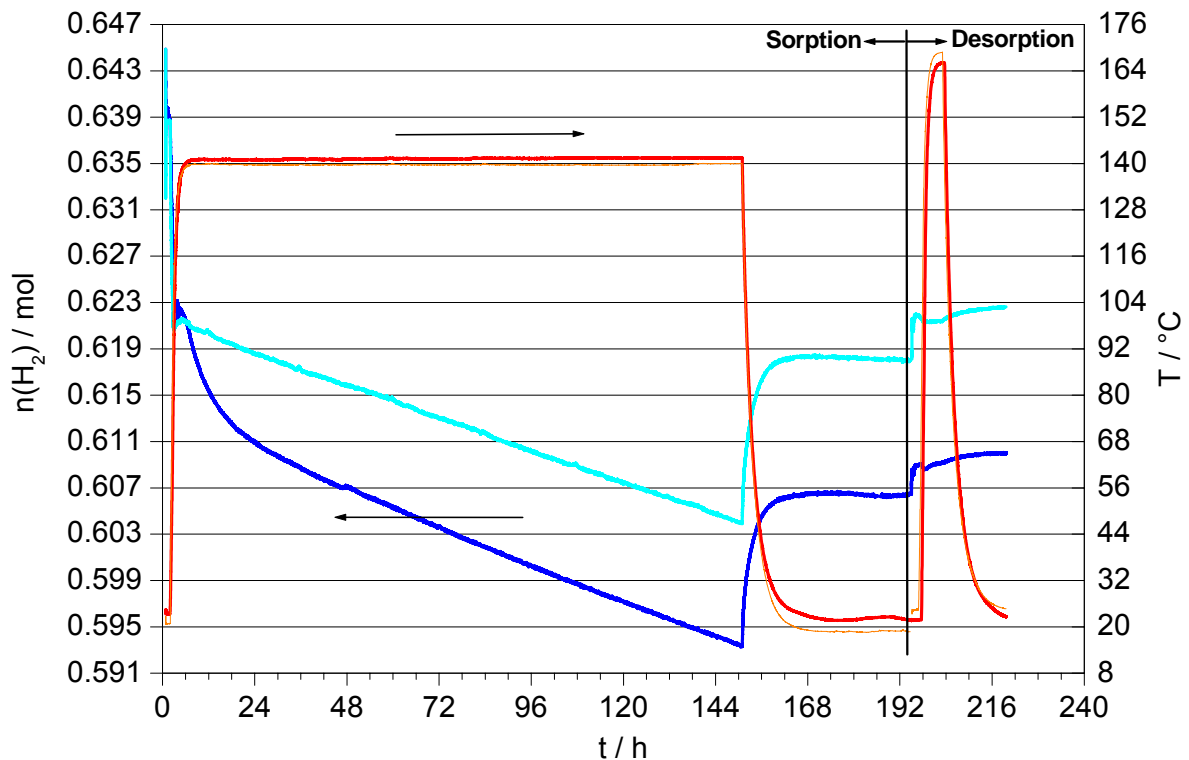


Bild 6.17: MK-Messung mit $YbSi_{1.4}$, $CaSi$ und $CaSi_2$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt); die Ofentemperatur der Sorption betrug abweichend vom Standardprogramm $155^\circ C$ statt $100^\circ C$.

Werden die ersten beiden Tage der Messung genauer betrachtet, so wird klar, dass in der Messung nicht nur die Leckrate zur Abnahme der Molzahl des freien Gases beiträgt. In den ersten Stunden nach Erreichen der Plateautemperatur erfolgt eine starke Abnahme der Molzahl des freien Gases. Die Kurvenform könnte dabei auf eine Reaktion hindeuten, da zu Beginn eine starke Abnahme der Molzahl erfolgt. Die Sinkrate der Molzahl nimmt in der Folge jedoch exponentiell ab und geht asymptotisch in die konstante Abnahme infolge der Leckrate über. Der beobachtete Verlauf der Molzahlkurve könnte somit eine Kombination aus einer exponentiell abklingenden Abnahme aufgrund einer Reaktion und dem konstanten Absinken infolge der Leckrate sein.

Ein weiteres Indiz, das auf eine Reaktion hindeutet, offenbart sich erst bei einer genaueren Betrachtung der ersten Stunden nach Erreichen der Plateautemperatur (siehe Bild 6.18, S.93).

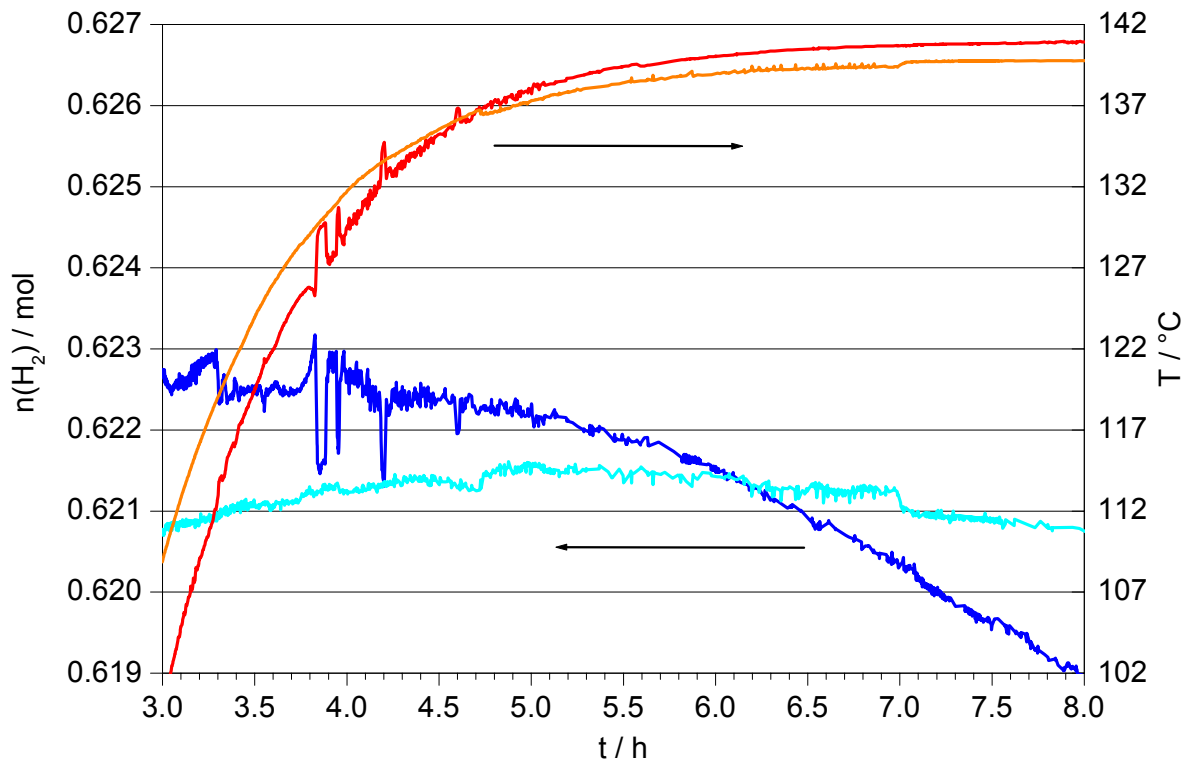


Bild 6.18: Detailansicht der MK-Messung mit $\text{YbSi}_{1,4}$, CaSi und CaSi_2 : Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt); die Ofentemperatur betrug abweichend vom Standardprogramm 155°C statt 100°C .

Das Thermoelement im Reaktor registrierte unmittelbar vor dem Absinken der Molzahlkurve diverse sprunghafte Anstiege der Temperatur um mehrere Grad Celsius. Diese „Eruptionen“ klangen nach und nach ab, und die Temperaturkurve glättete sich. Da die Molzahlen aus den Druckwerten mit Hilfe der Temperaturwerte bestimmt wurden, zeigt auch die Molzahlkurve entsprechende Ausschläge. Die Druckwerte weisen jedoch keinerlei Schwankungen in diesem Bereich auf.

Es konnte noch nicht eindeutig festgestellt werden, was der Grund für dieses Phänomen ist. Neben einem thermischen Ereignis im Inneren des Reaktors könnte der beobachtete Effekt auch der Ofensteuerung zugeordnet werden. Oszillationen in der Temperatur treten kurz vor Erreichen der Plateautemperatur stets auf und sind auf die Regelmechanismen der Ofensteuerung zurückzuführen. Die hier beobachteten Ausschläge sind hingegen von einer aussergewöhnlichen Intensität und wurden in der Form bei den anderen Experimenten nicht beobachtet. Weitere Experimente mussten demzufolge Klarheit schaffen (siehe Kapitel 7.5, S.155 und Kapitel 7.6, S.172).

Die Messkurve unterscheidet sich noch in einem weiteren Punkt vom Verlauf der Blindmessung. So erfolgt schon zu Beginn des isochoren Abschnitts eine leichte Abnahme der Molzahl bei Raumtemperatur (siehe Bild 6.19, S.94). Nachdem der Reaktor bedrückt wurde, blieb die Molzahl während ca. 20 Minuten erst konstant, begann dann aber plötzlich um ca. 1 mmol zu sinken. Auch dieser Gaskonsum konnte vorerst nicht klar zugeordnet werden und musste mit weiteren Messungen eingehender untersucht werden (siehe Kapitel 7.5, S.155 und Kapitel 7.6, S.172).

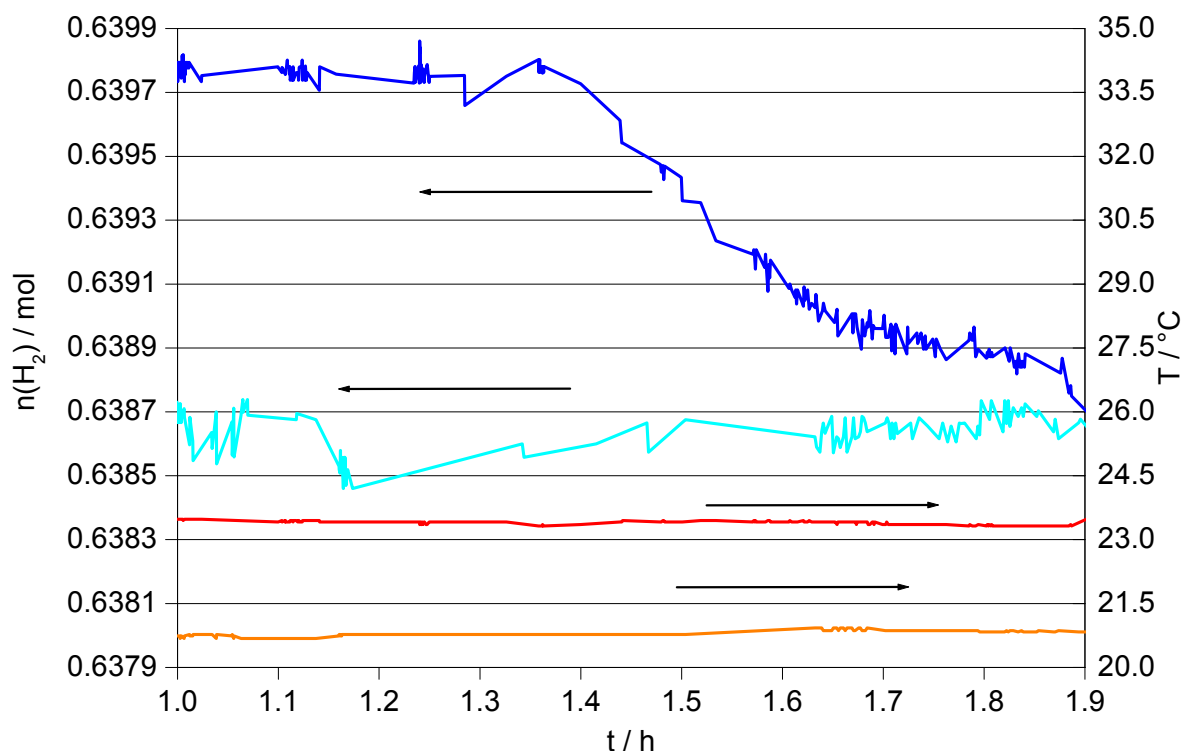


Bild 6.19: Detailansicht der MK-Messung mit $\text{YbSi}_{1.4}$, CaSi und CaSi_2 : Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt); Gezeigt ist der Ausschnitt vor dem Aufheizen des Reaktors.

Die Differenz der Molzahlen am Ende des Sorptionsteils betrug 11.6 mmol (siehe Bild 6.17, S.92). Diese Gasmenge wurde fast ausschliesslich während des ersten Tages durch die vermutete Reaktion verbraucht. Im Desorptionsteil der Messung erfolgten keine nennenswerten Änderungen mehr in der Molzahl. Die Messkurven verliefen weitgehend parallel zu jenen der Blindmessung.

Dies stellt ein weiteres Indiz für eine (irreversible) Reaktion zu Beginn der Sorption dar, konnte doch im Desorptionsteil fast nichts der grossen Menge an fehlendem Gas wieder freigesetzt werden.

Es wurde daraufhin eine weitere Sorptionsmessung durchgeführt um zu sehen, ob allenfalls die Messbedingungen einen Einfluss haben. Doch auch bei erneuter Hochdruckbehandlung der Proben bei 155 °C (zweiter Sorptionszyklus) trat keines der oben beschriebenen Phänomene mehr auf; die Messkurve folgte jener der Blindmessung.

Eine Bestätigung der oben geäußerten Vermutungen konnte somit erst nach dem Öffnen des Reaktors erfolgen, indem die Substanzen auf strukturelle Veränderungen hin untersucht wurden.

6.6.3 Veränderungen der Substanzen

Die Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigten die Vermutung, dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Alle mit Wasserstoff behandelten Proben von $\text{YbSi}_{1.4}$ zeigten ein neues Beugungsmuster, das jedoch noch deutliche Verwandtschaft mit demjenigen von $\text{YbSi}_{1.4}$ besitzt (siehe Bild 6.20, S.95).

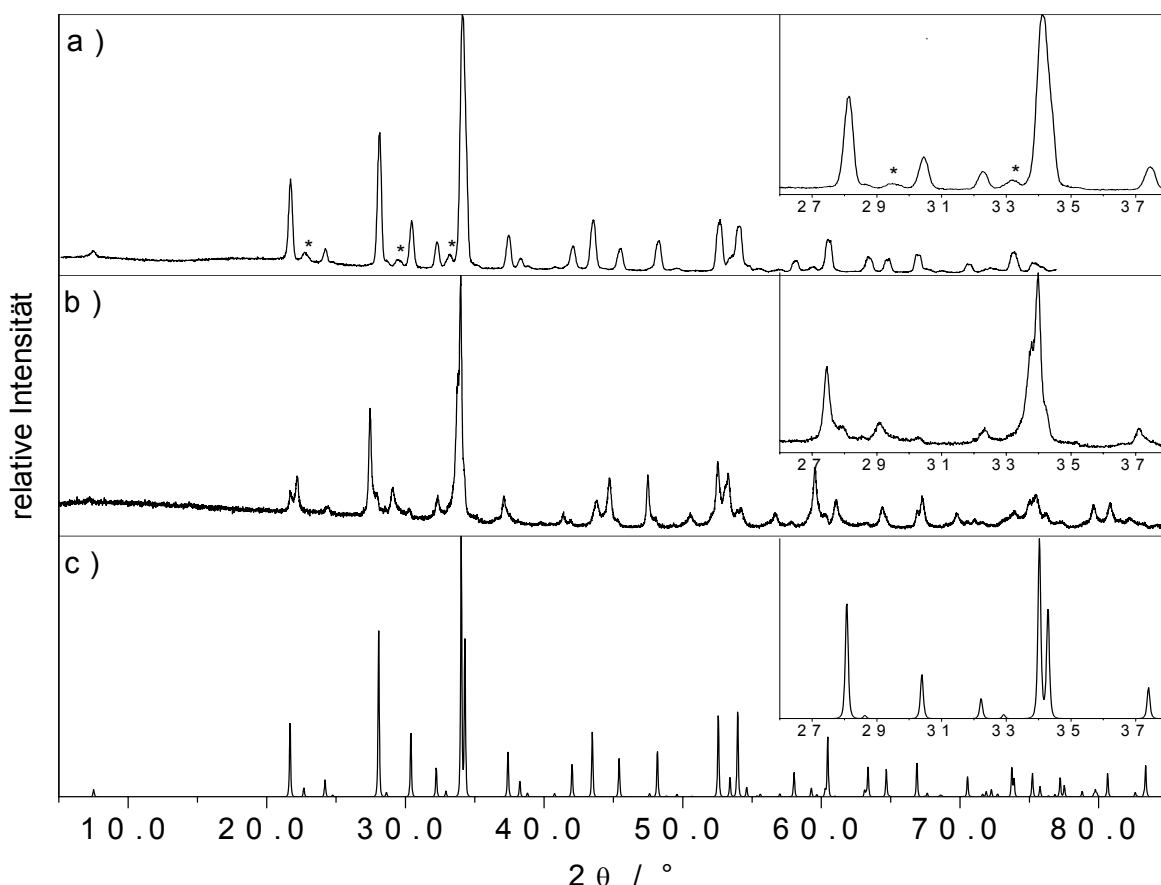


Bild 6.20: Pulverdiffraktogramme von $\text{YbSi}_{1.4}$: a) $\text{YbSi}_{1.4}$ vor und b) $\text{YbSi}_{1.4}$ nach der MK-Messung, c) Aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm für $\text{YbSi}_{1.4}$ nach [56]; die eingefügten Pulverdiffraktogramme zeigen jeweils Ausschnitte im Bereich von 26° bis 38° ; mit einem Stern sind die Hauptreflexe des Nebenproduktes YbSi nach [56] bezeichnet.

Einige Reflexe der behandelten Probe waren im Vergleich zur Ausgangssubstanz deutlich verschoben oder gar verschwunden. Diesbezüglich interessante Ausschnitte sind im Bild 6.20 jeweils eingefügt. Deutlich ist darin ersichtlich, das z. B. der Reflex von $\text{YbSi}_{1,4}$ bei ca. $2\theta = 28.1^\circ$ nach der Wasserstoff-Behandlung zu einem wesentlich tieferen Wert von ca. 27.5° verschoben ist.

Des weiteren findet sich in der behandelten Probe ein neuer Reflex bei ca. $2\theta = 29.1^\circ$, wohingegen der ursprüngliche Reflex bei ca. 30.4° nur noch schwach ersichtlich ist. Eine kleine Verschiebung der Reflexlagen findet sich auch im Bereich von $2\theta = 37.2^\circ$. Der Reflex bei ca. $2\theta = 37.4^\circ$ von $\text{YbSi}_{1,4}$ tritt nach der Behandlung bei ca. 37.1° auf.

In den Proben mit den Calciumsiliciden sind die Veränderungen infolge der Wasserstoff-Behandlung noch drastischer. Ein Vergleich einer repräsentativen Mehrkomponentenprobe mit Calciumsiliciden ist im Bild 6.21 (S.96) dargestellt.

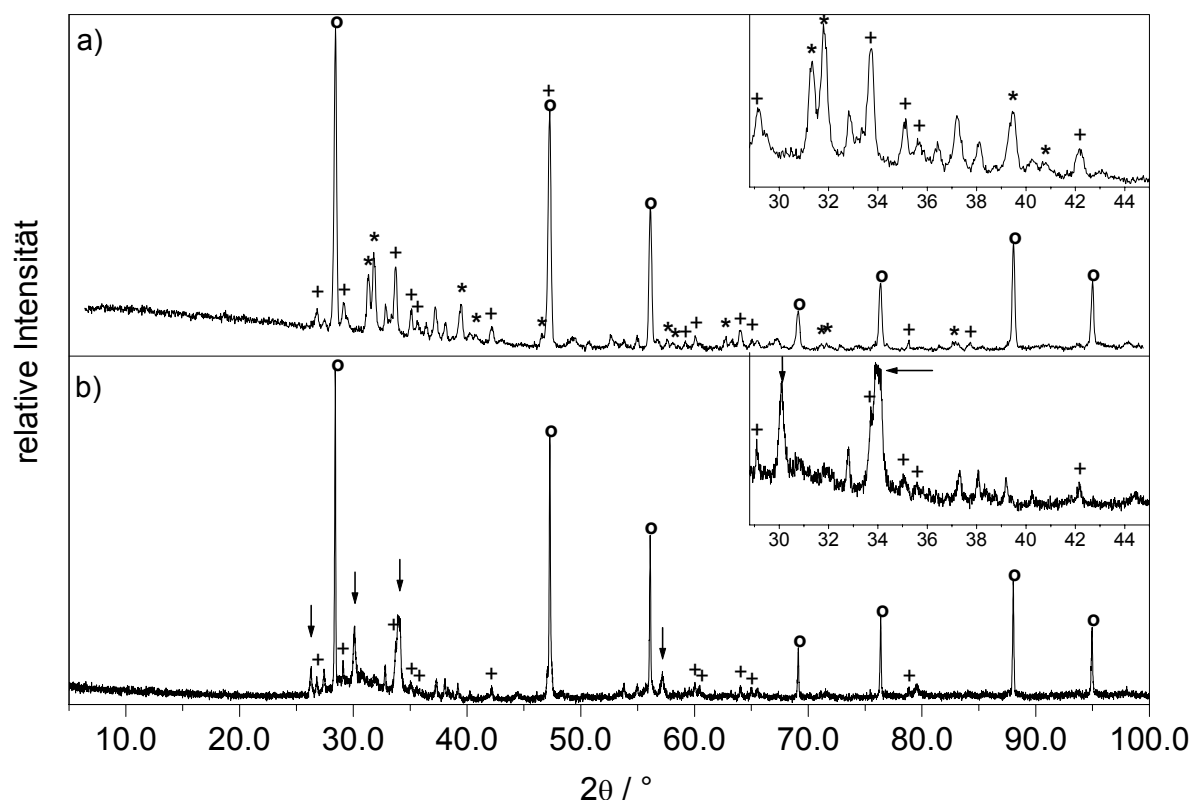


Bild 6.21: Pulverdiffraktogramme der Probe mit CaSi und CaSi_2 : a) Die Probe vor und b) nach der MK-Messung; die eingefügten Pulverdiffraktogramme zeigen Ausschnitte im Bereich von 28.8° bis 45.0° ; mit einem Stern sind jeweils die Hauptreflexe von CaSi bezeichnet, mit einem Kreuz jene von CaSi_2 und mit einem Kreis jene vom Edukt-Silicium; die Pfeile markieren die neuen Reflexlagen.

Die Übersicht der beiden Pulverdiffraktogramme wird von den starken Reflexen des Edukt-Siliciums dominiert. In den eingefügten Detailansichten der Bereiche von $28.8^\circ 2\theta$ bis $45^\circ 2\theta$ sind die Veränderungen hingegen gut zu erkennen. Die Reflexe der Phase CaSi fehlen nach der Wasserstoff-Behandlung vollständig. Die Phase CaSi₂ liegt nach der MK-Messung hingegen weitgehend unverändert vor.

In der behandelten Probe sind neben den Reflexen von CaSi₂ nun aber neue Reflexe zu beobachten. Die mit Pfeilen markierten Reflexe konnten keiner bekannten Substanz zugeordnet werden.

6.6.4 Resultate

Die beiden Phasen YbSi_{1,4} und CaSi zeigten klare Veränderungen bzw. Reaktionen unter den Bedingungen der MK-Messungen. Beide wurden dementsprechend in weiteren Experimenten eingehend untersucht (siehe Kapitel 7, S.107). Da es in den CaSi-Proben Unsicherheiten bezüglich der Zusammensetzung gab (unscharfe und sich überlagernde Reflexe), wurden in der nächsten MK-Messung nochmals Proben mit Calciumsiliciden in klar bekannter Zusammensetzung eingesetzt. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um möglicherweise noch nicht identifizierte, für das Verhalten von CaSi jedoch essentielle Phasen, identifizieren zu können.

6.7 Die Phasen CaSi, Ca₁₄Si₁₉, CaSi₂, CaLiSi₂, Ca₂LiSi₃, Li₁₂Si₇, Nb₅Si₃ und NbSi₂

In Fortsetzung der vorhergehenden MK-Messung wurden weitere Calcium-, wie auch Lithium- und zwei ihrer ternären Silicide untersucht. Daneben waren teilweise auch Spuren von Niobsiliciden als Nebenprodukte enthalten. Diese werden hier ebenfalls kurz vorgestellt, da ein Einfluss dieser Substanzen auf die beobachteten Reaktionen nicht ausgeschlossen werden kann.

6.7.1 Substanzen

CaSi und CaSi₂

Die beiden Calciumsilicide wurden schon in der vorhergehenden MK-Messung (siehe Kapitel 6.6, S.89) vorgestellt. Da dort Unsicherheiten betreffend der Probenzusammensetzung auftraten, wurden reinere Proben der Calciumsilicide erneut eingesetzt. In den untersuchten Proben mit CaSi₂ waren sowohl die TR3-, als auch die TR6-Modifikationen enthalten.

Ca₁₄Si₁₉:

Diese Zintl-Phase [98] enthält einen zweidimensionalen Si-Verband $\frac{2}{\infty}[\text{Si}_{19}^{28-}]$ (RG: $R\bar{3}c$, Nr. 167, $a = 8.6785(6) \text{ \AA}$, $c = 68,528(8) \text{ \AA}$). Diese Phase war in einigen Proben als Nebenprodukt enthalten. Sie besteht aus Schichten von dreidimensionalen Si₁₉-Barrellan-Einheiten, die ihrerseits über endständige Siliciumatome miteinander zu Schichten verknüpft sind. Die Calciumatome befinden sich in dieser Struktur sowohl zwischen, als auch in den Si₁₉-Schichten.

CaLiSi₂:

Dieses Calciumsilicid kristallisiert in seinem eigenen Strukturtyp, der mit den Raumgruppen *Pnma* ($a = 7.993(4) \text{ \AA}$, $3.803(2) \text{ \AA}$, $c = 10.693(5) \text{ \AA}$) beschrieben werden kann [40, 41]. Die Siliciumatome ordnen sich darin zu parallelen, eindimensionalen Zickzack-Ketten an. Die Metallatome koordinieren jeweils drei verschiedenen Siliciumketten, wobei die Calciumatome in trigonalen Silicium-Prismen, die Lithiumatome hingegen in Silicium-Tetraedern zu liegen kommen.

Ca₂LiSi₃:

Ca₂LiSi₃ kristallisiert ebenfalls in seinem eigenen Strukturtyp, der mit den Raumgruppen *Pnnm* ($a = 10,493(5) \text{ \AA}$, $b = 11.232(6) \text{ \AA}$, $c = 4.394(2) \text{ \AA}$) beschrieben werden kann [41, 42]. Die Siliciumatome bilden darin parallele, eindimensionale Ketten mit einer trans-trans-cis-trans-cis-trans-Konformation und werden von den Metallen je trigonal prismatisch koordiniert. Die kovalenten Silicium-Silicium-Bindungen stehen somit senkrecht zu einer Ebene gebildet aus vier Metallatomen. Die Lithiumatome befinden sich dabei jeweils in den von cis-Bindungen durchstossenen Ebenen und zwar auf der exo-Seite der Bindung.

Li₁₂Si₇:

Li₁₂Si₇ kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62, $a = 8.600(1) \text{ \AA}$, $b = 19.755(3)$, $c = 14.336(3) \text{ \AA}$) [17-19]. Siliciumatome ordnen sich darin zu planaren Fünfringen und planaren, dreizähligen Si₄-Sternen an. Die Si₅-Ringe stapeln sich ekliptisch entlang [100], wobei sie sandwichartig ein Lithiumatom einfassen. Fünf weitere Lithiumatome koordinieren den Fünfring an der Peripherie, womit eindimensional unendliche Stränge von [Li₆Si₅]-Einheiten gebildet werden. Diese Stränge wiederum sind in [001]-Richtung gestapelt, wodurch Schichten aus solchen Strängen gebildet werden. Zwischen zwei solcher Schichten liegen nun die Si₄-Sterne in einer Ebene. Die Si₄-Sterne bilden in [100]-Richtung jeweils zwei ineinander greifende Bänder, die an die Zahnreihen eines Reisverschlusses erinnern. Lithiumatome koordinieren dabei die Siliciumatome dergestalt, dass [Li₁₂Si₄]-Einheiten resultieren. Der Aufbau von Li₁₂Si₇ kann dementsprechend zu $(\text{Li}_{12}\text{Si}_7)_2 = [\text{Li}_6\text{Si}_5]_2 + [\text{Li}_{12}\text{Si}_4]$ fragmentiert werden.

Li₁₄Si₆:

Diese rhomboedrisch kristallisierende Phase (RG: $R\bar{3}m$, Nr. 166, $a = 4.435(1) \text{ \AA}$, $c = 18.134(3) \text{ \AA}$) besitzt eine tief violette Farbe [99]. Die Siliciumatome dieser Struktur ordnen sich zu Hanteln, die entlang [001] angeordnet sind. Die Lithiumatome koordinieren die Siliciumatome im Stile eines kubisch-raumzentrierten W-Typs bzw. CsCl-Typs, wodurch die Atome jeweils von acht nächsten Nachbarn koordiniert werden. Grosse Bereiche der Struktur sind jedoch fehlgeordnet (Unterbesetzungen, sowie Besetzungen von Zwischengitterplätzen).

Nb₅Si₃:

Nb₅Si₃ kristallisiert in tetragonaler Symmetrie (RG: $I4/mcm$, Nr. 140, $a = 6.55(7) \text{ \AA}$, $c = 11.86(1) \text{ \AA}$) [53]. Eine zentrale Baueinheit dieses Gerüsts stellt ein Antiprisma aus acht Niobatomen dar, welches in seinem Zentrum ein Siliciumatom enthält. Diese Antiprismen stapeln sich entlang der [001]-Richtung, wobei jede zweite Dreiecksfläche von einem Siliciumatom überkappt ist. Zwischen den Antiprismen liegen jeweils Schichten orthogonal zur [001]-Richtung, in welchen die Niobatome ähnlich wie im CrB-Typ von Silicium-Zickzack-Ketten durchsetzt werden.

NbSi₂:

Das Disilicid des Niobs kristallisiert im CrSi₂-Typ (RG: *P6*₂*22*, Nr. 180, $a = 4.819 \text{ \AA}$, $c = 6.592 \text{ \AA}$) [54]. Die Siliciumatome bilden darin ein dreidimensionales Netzwerk von Doppelhelices um die 6_2 -Achsen. Die Niobatome besetzen die Oktaederlücken im Siliciumnetzwerk.

6.7.2 Diskussion

In Anbetracht der Ergebnisse in der vorhergehenden MK-Messung (siehe Kapitel 6.6, S.89) interessierte vor allem die Frage, ob die Silicide auch unter den gewählten Standardbedingungen schon eine Reaktion eingehen. Aus diesem Grund wurde die Sorptionstemperatur auf die Standardtemperatur von 100 °C gesetzt, und parallel dazu die Sorptionsdauer auf knapp zwölf Tage erweitert. Im Bild 6.22 sind die Messwerte graphisch dargestellt:

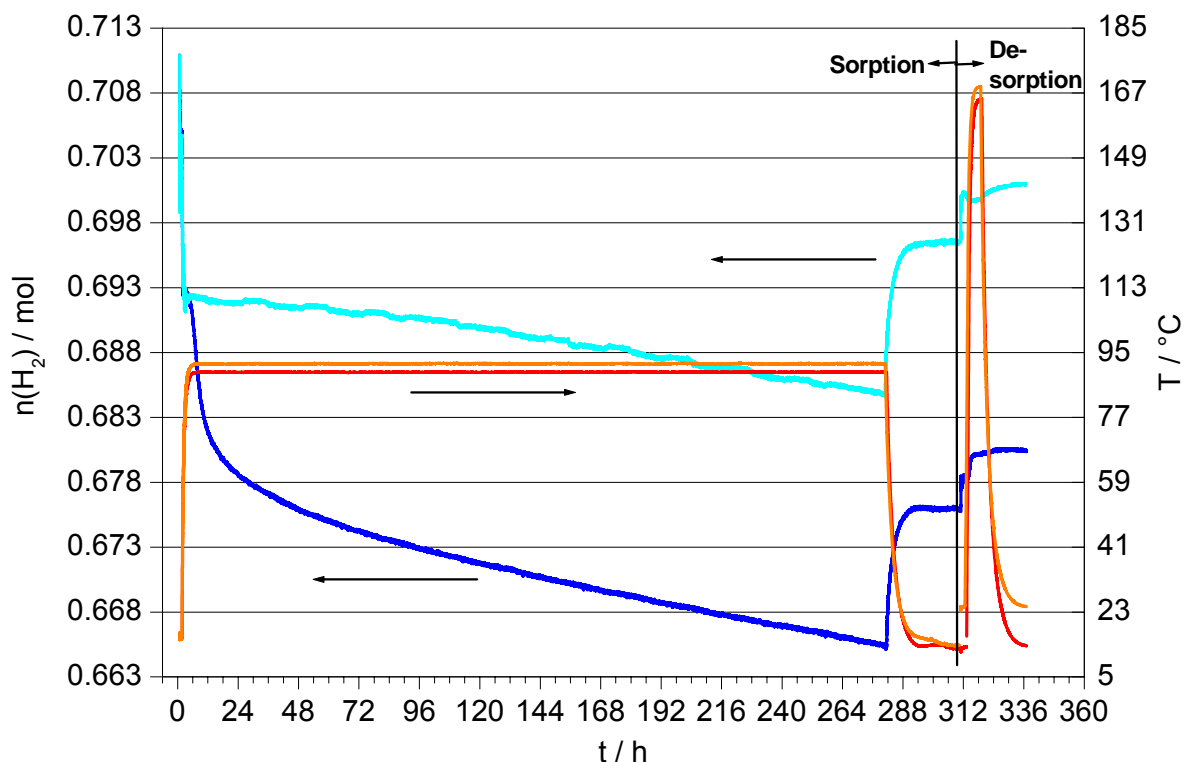


Bild 6.22: Erster Zyklus der MK-Messung mit CaSi, CaSi₂, CaLiSi₂, Ca₂LiSi₃, Li₁₂Si₇, Nb₅Si₃ und NbSi₂: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Erneut konnte der schon in der vorhergehenden MK-Messung beschriebene Verlauf der Molzahlkurve beobachtet werden (vergleiche Kapitel 6.6.2, S.91). Die Menge an freiem Gas im Reaktor fällt zu Beginn der Sorption in exponentieller Art ab und geht nach ca. zwei Tagen asymptotisch in die Sinkrate parallel zur Blindmessung über. Die Leckrate des Systems ist unter Standardbedingungen etwa dreimal kleiner als bei der erhöhten Temperatur in der vorhergehenden MK-Messung (siehe auch Kapitel 5.1.4, S.48).

Wie bereits beim Vorläuferexperiment beobachtet, fand auch hier eine erneute Reaktion der Silicide statt. Da in dieser Messung eine grössere Menge an Siliciden eingesetzt wurde, ergab sich im Vergleich zur früheren Untersuchung wie zu erwarten auch eine grössere Abnahme in der Molzahl.

Die im vorhergehenden Experiment beobachteten thermischen Effekte kurz vor Erreichen der Plateautemperatur konnten erneut gefunden werden:

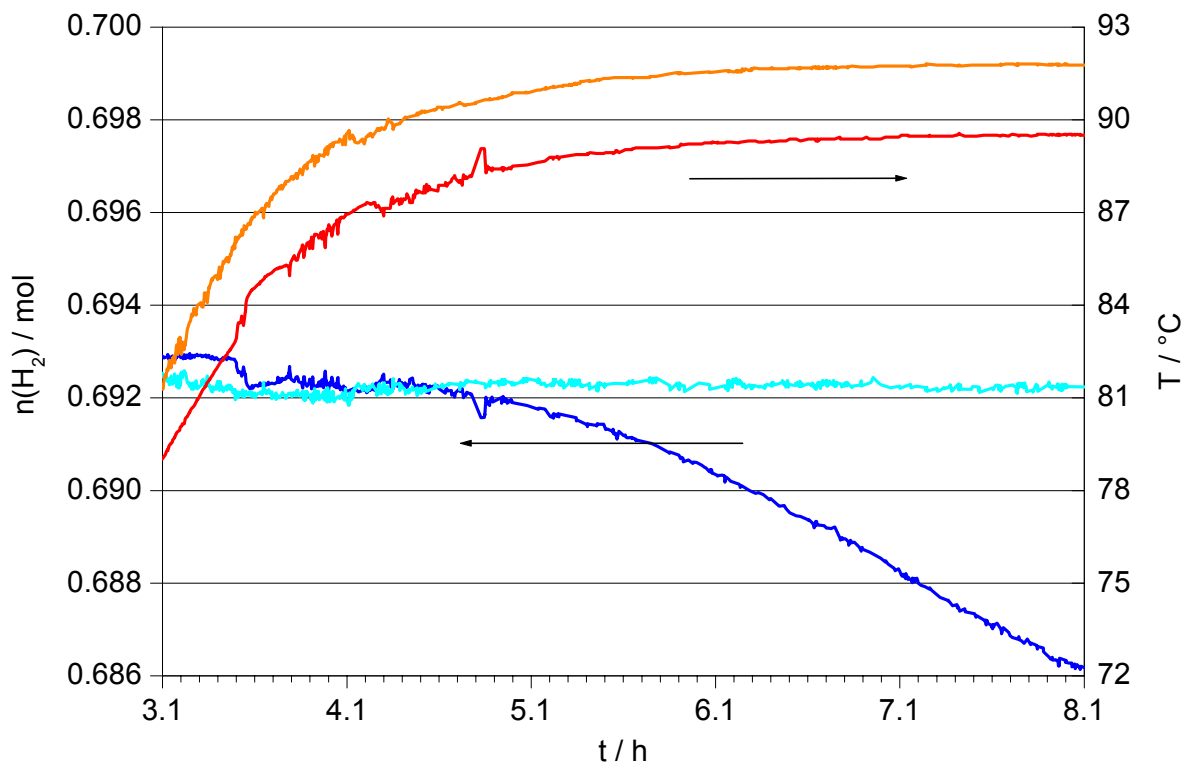


Bild 6.23: Detailansicht des Sorptionsteils der MK-Messung mit CaSi , CaSi_2 , CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Nb_5Si_3 und NbSi_2 : Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Im Vergleich mit der vorhergehenden Messung fielen in dieser MK-Messung die Oszillationen der Temperaturkurve jedoch deutlich schwächer aus. Dass das Phänomen von reagierenden Substanzen herrührt, scheint somit wenig wahrscheinlich, zumal sich die beiden MK-Messungen einzig in den Plateautemperaturen unterscheiden. Würden die thermischen Effekte auf einer Reaktion der Substanzen beruhen, so sollte man erwarten, dass diese stets bei derselben Temperatur auftreten und nicht jeweils kurz vor Erreichen der (unterschiedlichen!) Plateautemperaturen. Die ungewöhnlich starken Oszillationen im vorhergehenden Fall sind deshalb vermutlich auf ein Überschwingen der Ofensteuerung zurückzuführen.

Mit einem weiteren Zyklus dieser MK-Messung (siehe Bild 6.24) sollte überprüft werden, ob sich die drastische Abnahme der Molzahl wiederholt. Die Dauer der Desorption wurde in diesem zweiten Zyklus erhöht, um zu testen, ob allenfalls ein längeres Verweilen bei der Plateautemperatur ein stärkeres Freisetzen von Gasen ermöglicht.

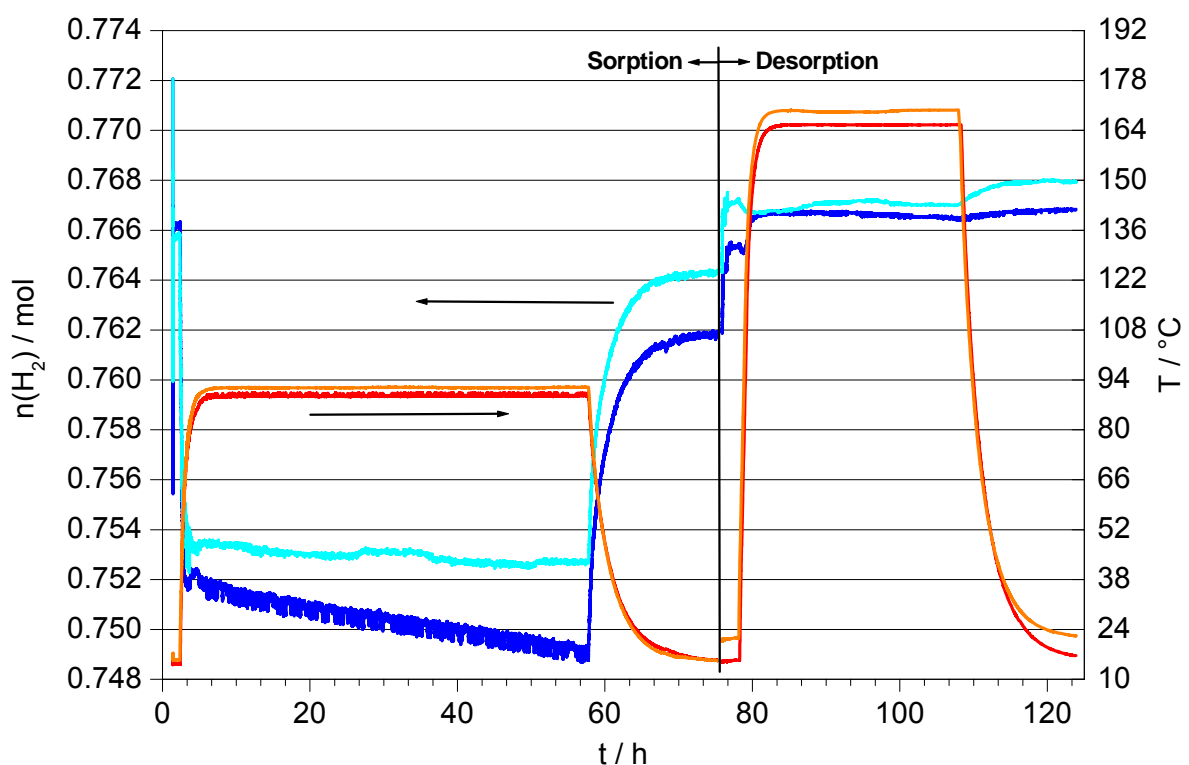


Bild 6.24: Zweiter Zyklus der MK-Messung mit CaSi , CaSi_2 , CaLiSi_2 , Ca_2LiSi_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Nb_5Si_3 und NbSi_2 : Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Die Auswertung dieses zweiten Zyklus ergab, dass die drastische Abnahme der Molzahl erneut ausblieb (vergleiche Kapitel 6.6.2, S.91). Die längere Verweilzeit bewirkte zudem keine verstärkte Freisetzung von sorbiertem Wasserstoff.

6.7.3 Veränderungen der Substanzen

Wie aus den Messkurven erwartet, konnten nach dieser MK-Messung erneut strukturelle Veränderungen von Substanzen beobachtet werden. Doch schon beim Öffnen war ein Resultat ersichtlich. Die CaSi enthaltenden Proben zeigten eine starke Volumenzunahme, und die Pulverdiffraktogramme dieser Proben wiesen auch diesmal eine deutliche Veränderung auf. Die Pulverdiffraktogramme der Proben vor und nach der MK-Messung sind in folgendem Bild graphisch dargestellt:

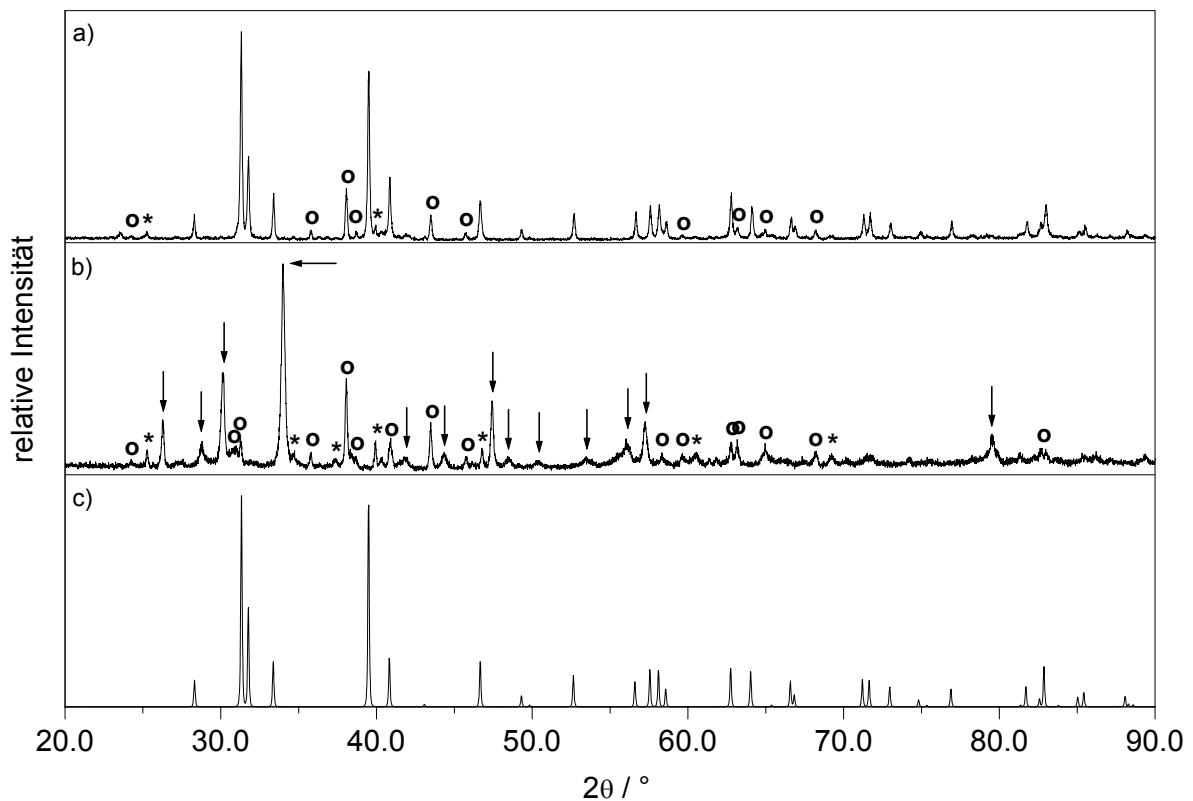


Bild 6.25: Pulverdiffraktogramme der Probe mit CaSi: a) Die Probe vor und b) nach der MK-Messung und c) ein nach [38] aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von CaSi; mit einem Kreis bzw. Stern sind jeweils die Reflexe von Nb₅Si₃ bzw. NbSi₂ bezeichnet; sich überlagernde Reflexe wurden der Übersicht halber nicht markiert; die Pfeile zeigen die neuen Reflexlagen.

In der mit Niobsiliciden verunreinigten Ausgangsprobe sind neben CaSi keine weiteren Calciumsilicide nachweisbar. Nach der MK-Messung hingegen fehlen die Reflexe von CaSi vollständig. Stattdessen sind eine ganze Reihe neuer Bragg-Reflexe zu beobachten, deren geringe Halbwertsbreiten auf ein gut kristallines Produkt hindeuten. Die Intensität der neuen Reflexe ist bezogen auf jene der Niobsilicide vergleichbar mit den Intensitäten von CaSi in der Ursprungsprobe. Diese Befunde weisen auf eine vollständig verlaufene Reaktion von CaSi mit Wasserstoff hin.

Neben CaSi zeigte auch die Probe mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ eine Veränderung im Zuge der Messung:

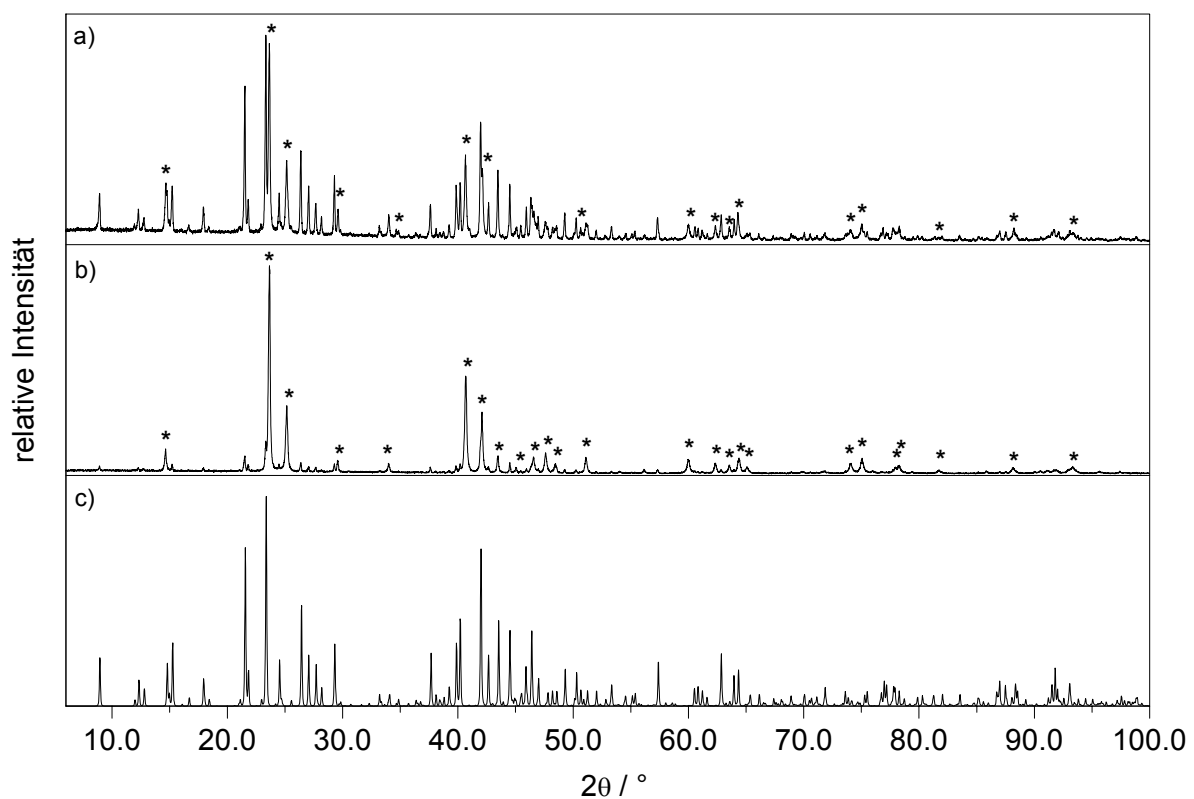


Bild 6.26: Pulverdiffraktogramme der Probe mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: a) Die Probe vor und b) nach der MK-Messung und c) ein nach [18] aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$; mit Sternen sind die Reflexe von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ bezeichnet; sich überlagernde Reflexe wurden der Übersicht halber nicht markiert.

Die Ursprungsprobe enthielt neben $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ als Nebenprodukt in ähnlichen Mengen die Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$.

Nach der MK-Messung hingegen fand sich fast nur noch die Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ in der Probe. Die Reflexe von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ sind fast vollständig verschwunden; nur die

Hauptreflexe sind noch schwach ersichtlich. Die Phase Li₁₂Si₇ ist unter den Bedingungen der MK-Messung offensichtlich nicht stabil. Es ist kein Anstieg an amorphem Untergrund zu beobachten, womit sich die Frage nach den Folgeprodukten dieser Reaktion stellt. Eine Möglichkeit wäre die Reaktion von Li₁₂Si₇ zu Li₁₄Si₆ unter diesen Bedingungen.

Das binäre Phasendiagramm des Systems Li / Si zeigt erst bei 648 °C eine peritektische Zersetzung von Li₁₂Si₇. In Anbetracht der weit tieferen Temperaturen während des Experimentes kann man eine normale thermodynamisch bedingte Zersetzung ausschliessen, und ein Einfluss des Wasserstoffs muss in Betracht gezogen werden. Dieser könnte in einer Aufnahme von Wasserstoff bestehen nach



Dabei würde Wasserstoff gemäss (Li,H)₁₄Si₆ als Pseudolithium agieren. In der Struktur von Li₁₄Si₆ wären die Lithiumpositionen in der Folge von Lithium und Wasserstoff mischbesetzt, wobei gemäss Gleichung (6.1) der Anteil an Lithium 73% und jener an Wasserstoff 27% betragen würde.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Li₁₄Si₆ aus Li₁₂Si₇ wäre infolge einer Entstehung von flüchtigen Silanen. Diese ergäbe einen relativ gesehen höheren Lithium-Gehalt in der Probe bezogen auf Silicium und würde somit allenfalls zu einer Bildung von Li₁₄Si₆ führen. Allerdings wäre auch die Silanbildung bei so niedriger Temperatur ein neues, bisher unbekanntes Phänomen.

6.7.4 Resultate

Die Phase CaSi zeigte unter den Bedingungen der MK-Messungen stets strukturelle Veränderungen (siehe auch Kapitel 6.6, S.89). Beide Phasen, CaSi und Li₁₂Si₇, wurden in weiteren Experimenten eingehend untersucht (siehe Kapitel 7, S.107). Bei Li₁₂Si₇ stellte sich insbesondere die Frage, in welcher Form eine Umwandlung zu Li₁₄Si₆ unter den Bedingungen der MK-Messungen möglich ist.

6.8 Übersicht zu den untersuchten Substanzen der Mehrkomponenten-Messungen

Im Sinne einer Übersicht sind in der folgenden Tabelle alle untersuchten Substanzen zusammen mit ihren experimentellen Befunden aufgelistet.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der in den MK-Messungen untersuchten Proben und ihre experimentellen Befunde:

Substanz	Kapitel	Befund
$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$	6.7 (S.97)	Keine Reaktion beobachtet
Ca_2LiSi_3	6.7 (S.97)	Keine Reaktion beobachtet
CaLiSi_2	6.7 (S.97)	Keine Reaktion beobachtet
CaSi	6.6 & 6.7 (S.89 & 97)	Erfährt strukturelle Änderungen
CaSi_2	6.6 & 6.7 (S.89 & 97)	Keine Reaktion beobachtet
Graphitoxid	6.4 (S.82)	Keine Reaktion beobachtet
$\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ -Fasern	6.5 (S.85)	Keine Reaktion beobachtet
$\text{K}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$	6.5 (S.85)	Sorptionsfähigkeit vermutet
Keramiken	1.1 (S.72)	Keine Reaktion beobachtet
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	6.7 (S.97)	Erfährt strukturelle Änderungen
$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$	1.1 (S.72)	Erfährt strukturelle Änderungen
LiBC	6.1 (S.64)	Keine Reaktion beobachtet
LiB_x	6.1 (S.64)	Erfährt strukturelle Änderungen
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	6.5 (S.85)	Keine Reaktion beobachtet
MgB_2	6.1 (S.64)	Keine Reaktion beobachtet
MgB_2C_2	6.1 (S.64)	Keine Reaktion beobachtet
MoO_3 - Nanostäbchen	6.4 (S.82)	Keine Reaktion beobachtet
Nb_5Si_3	6.7 (S.97)	Keine Reaktion beobachtet
NbSi_2	6.7 (S.97)	Keine Reaktion beobachtet
$(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_3$ -Nanostäbchen	6.4 (S.82)	Keine Reaktion beobachtet
TiO_2 -Fasern	6.3 (S.77)	Keine Reaktion beobachtet
TiO_2 -Röhren	6.5 (S.85)	Keine Reaktion beobachtet
V_2O_5	6.4 (S.82)	Keine Reaktion beobachtet
VO_x - Nanostäbchen	6.4 (S.82)	Keine Reaktion beobachtet
VO_x -Nanoröhren	6.3 (S.77)	Keine Reaktion beobachtet
Yb_3Si_5	6.6 (S.89)	Keine Reaktion beobachtet
YbSi	6.6 (S.89)	Keine Reaktion beobachtet
$\text{YbSi}_{1.4}$	6.6 (S.89)	Erfährt strukturelle Änderungen

7 Untersuchungen zum Speicherverhalten ausgewählter Substanzen

7.1 LiB_x

7.1.1 Zur Struktur

In Bild 7.1 ist eine perspektivische Darstellung von LiB_x gezeigt [13, 15]. Die Lithiumatome ordnen sich in einer sechszähligen Säule in [001]-Richtung an, die man sich aus den flächenverknüpften Li_6 -Oktaedern einer hexagonal dichtesten Kugelpackung durch eine Stauchung herleiten kann. Diese Säulen umschliessen jeweils eine lineare Kette aus Boratomen, wobei sich die Boratome innerhalb der Kette nicht klar lokalisieren lassen. Die beiden Teilstrukturen bilden inkommensurable Anordnungen.

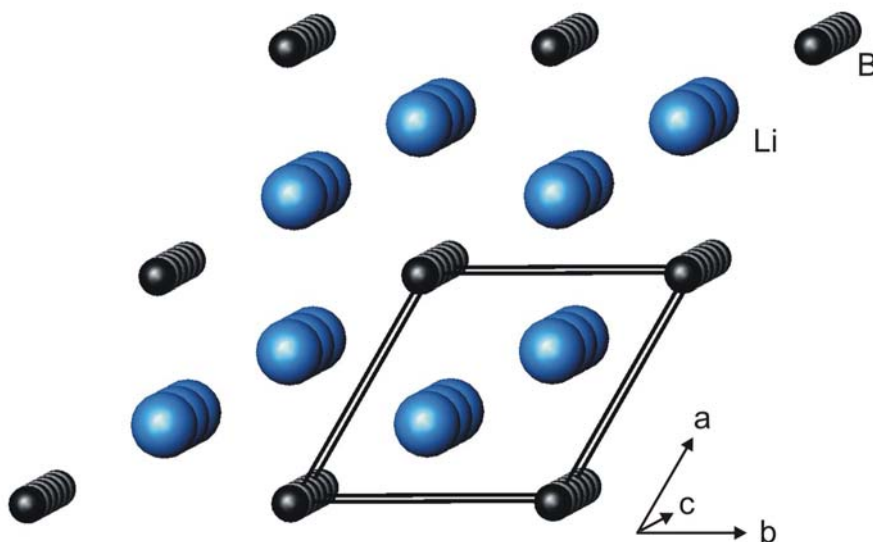


Bild 7.1: Perspektivische Darstellung von LiB_x .

Dadurch stellt LiB_x das erste bekannte Borid dar, das im Idealfall isolierte carbinoide $\infty[\text{B}^-]$ -Ketten enthält. Das Teilgerüst der Lithiumatome besitzt eine gewisse Varianz dergestalt, dass bei gleichbleibender Borkette der Lithiumgehalt leicht variieren kann. Dies führt zu einer Phasenbreite von LiB_x mit $0.82 < x < 1.0$, wobei für höhere bzw. geringere Lithiumanteile kürzere bzw. längere c -Achsen resultieren.

7.1.2 Untersuchungen zur Speicherkapazität

Bei den noch nicht nach Standardbedingungen durchgeführten Untersuchungen von LiB_x wurden die Speicherkapazitäten als Funktion des Wasserstoffdruckes bestimmt, die Reaktortemperatur wurde dabei konstant gehalten. Die Sorptions- und Desorptionsisotherme des ersten Zyklus sind im Bild 7.2 dargestellt.

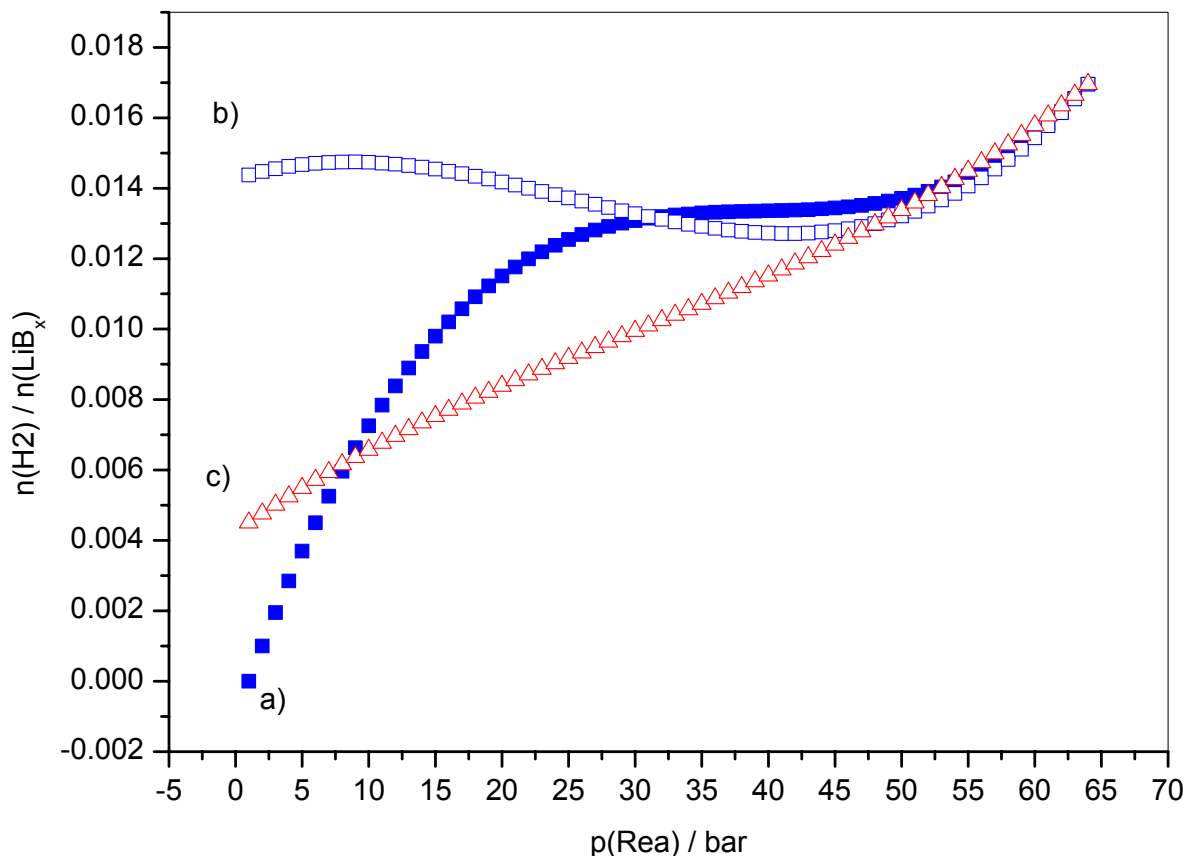


Bild 7.2: Sorptionsisotherme eines ersten Beladungszyklus von LiB_x , berechnet aus Differenzen zwischen Substanz- und Blindmessung: a) Erste Sorption bei Raumtemperatur ($21.8 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$) (blaue, gefüllte Quadrate), b) Erste Desorption bei Raumtemperatur ($21.8 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$) (blaue, leere Quadrate) c) Höhere Desorption bei $92.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Illustration der Temperaturabhängigkeit der Desorption (rote, leere Dreiecke).

LiB_x vermag schon bei moderaten Drucken und Raumtemperatur, Wasserstoff zu sorbieren. Bei ca. 30 bar erreicht die Sorptionsisotherme des ersten Zyklus ein Plateau (ca. 0.15 Gew.% bzw. 1.3 Mol%), welches bei höheren BE-Zyklenzahlen jedoch bald nur noch schwach ausgeprägt ist. Die Desorption zeigte eine starke Temperaturabhängigkeit, welche beim Vergleich der ersten Desorption bei Raumtemperatur mit einer solchen bei erhöhter Temperatur (ca. $92 \text{ }^\circ\text{C}$) eindrucklich illustriert wird (vergleiche Bild 7.2). Im ersten Zyklus erfolgte die Drucksenkung (Desorptionsteil) bei Raumtemperatur, wobei nur ein Bruchteil der sorbierten Menge

an Wasserstoff (ca. 7%) wieder freigesetzt werden konnte. In Konsequenz zeigte LiB_x im zweiten Zyklus nur eine verschwindend kleine Sorption, wie aus Bild 7.3 ersichtlich ist. Erst nachdem LiB_x bei erhöhten Temperaturen entladen wurde (d. h. Drucksenkung bei 92 °C), konnten wieder messbare Mengen an Wasserstoff sorbiert werden.

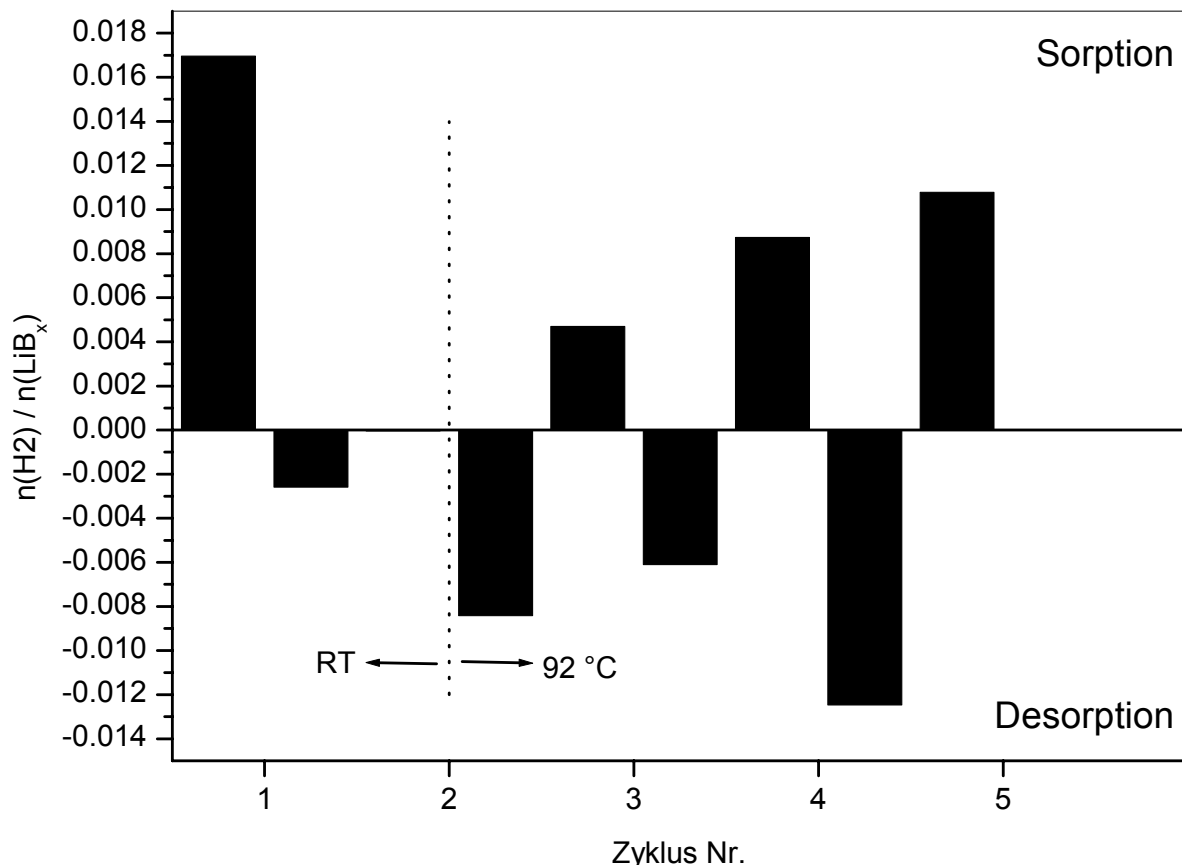


Bild 7.3: Statistik über die verschiedenen Beladungszyklen von LiB_x: Dargestellt sind die Molenbrüche an sorbiertem (positive Werte), bzw. an desorbiertem Wasserstoff über fünf BE-Zyklen; vor der zweiten Desorption wurden die Messungen bei Raumtemperatur, danach bei ca. 92 °C durchgeführt.

Dieses temperaturabhängige Verhalten ist im Hinblick auf eine Anwendung als Speichermedium von grossem Wert. Wird LiB_x bei Raumtemperatur unter erhöhten Wasserstoffdruck gesetzt, so werden ca. 1.7 Mol% bzw. 0.2 Gew.% Wasserstoff aufgenommen, beim Entlasten gibt die Substanz jedoch nur knapp 0.3 Mol% wieder ab. Erst beim Erwärmen des beladenen LiB_x werden bis 92 °C weitere 0.8 Mol% Wasserstoff freigesetzt. Dieses Verhalten ist für ein Speichermedium geradezu ideal, ermöglicht es doch ein einfaches Be- und Entladen.

Allenfalls kann LiB_x bei höheren Drücken sogar noch weiter beladen werden, ist doch bei keinem der BE-Zyklen (vergleiche Bild 7.4) bis zum untersuchten Maximaldruck von 65 bar ein Abflachen der Isotherme erkennbar.

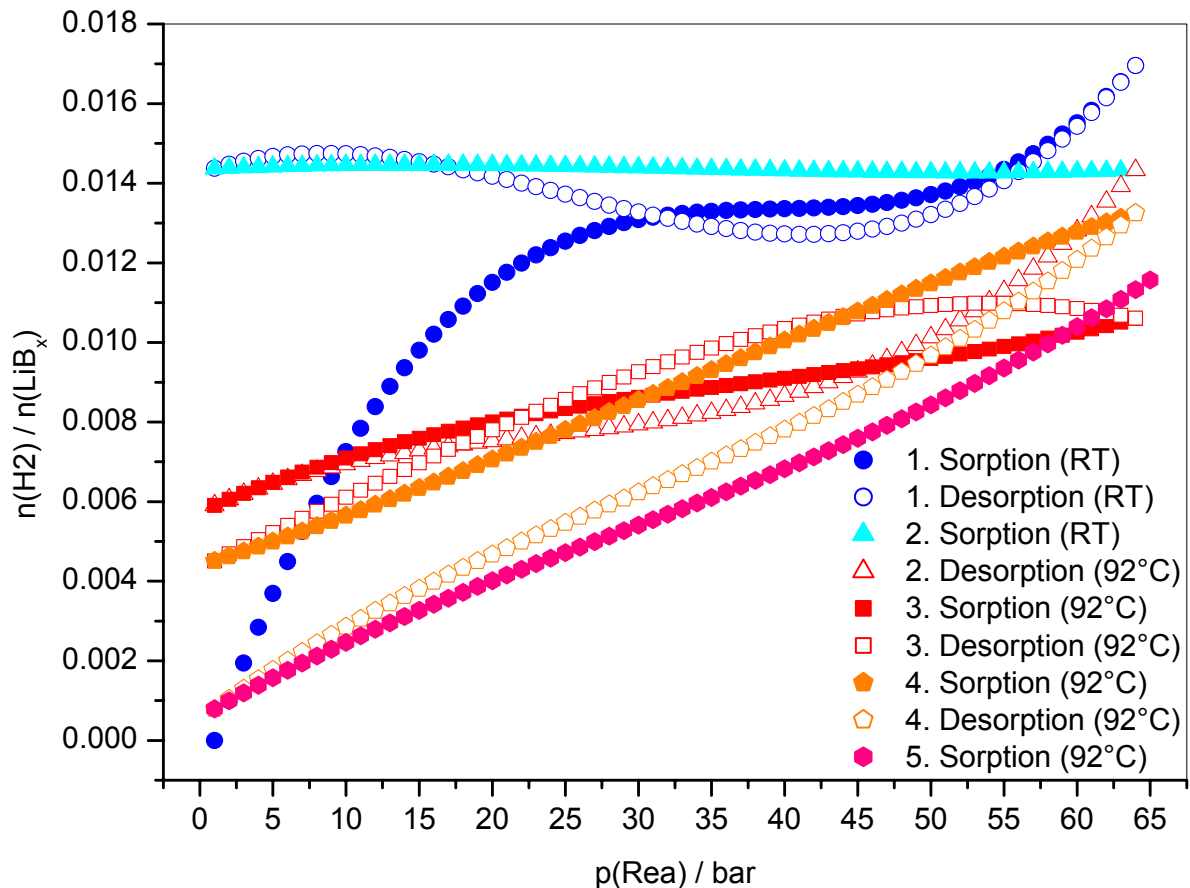


Bild 7.4: Fortlaufende Darstellung von fünf Beladungszyklen von LiB_x : Bis zur zweiten Desorption beließ man den Reaktor bei Raumtemperatur, ca. $18.5\text{ }^\circ\text{C}$ (blaue Kurven), danach betrug die Reaktortemperatur $92.0 \pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$ (rote Kurven); die Beladungen sind mit ausgefüllten Symbolen dargestellt (Erhöhung des Wasserstoffdruckes), die Entladungen mit leeren Symbolen (Drucksenkungen).

Um die maximale Speicherkapazität von LiB_x zu bestimmen, sind somit weitere Untersuchungen von Nöten. Die Desorptionstemperatur von $92\text{ }^\circ\text{C}$ war in den oben beschriebenen Versuchen willkürlich gewählt und stellt noch keinen optimierten Wert dar. Somit ist gut denkbar, dass bei einem in Reihenversuchen als ideal ermittelten Temperaturwert deutlich grössere Mengen an Wasserstoff wieder desorbiert werden können. Hinweise auf nur unvollständig abgelaufenen Prozesse im Zuge der BE-Zyklen finden sich zudem auch in den strukturellen Untersuchungen.

7.1.3 Strukturelle Untersuchungen

Im Sinne eines strukturellen Verständnisses der Beladungsvorgänge wurden die verwendeten Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass LiB_x durch die BE-Zyklen wie schon in den MK-Messungen (vergleiche Kapitel 6.1, S.64) klare strukturelle Veränderungen erfuh. Im Bild 7.5 sind die entsprechenden Messungen dargestellt.

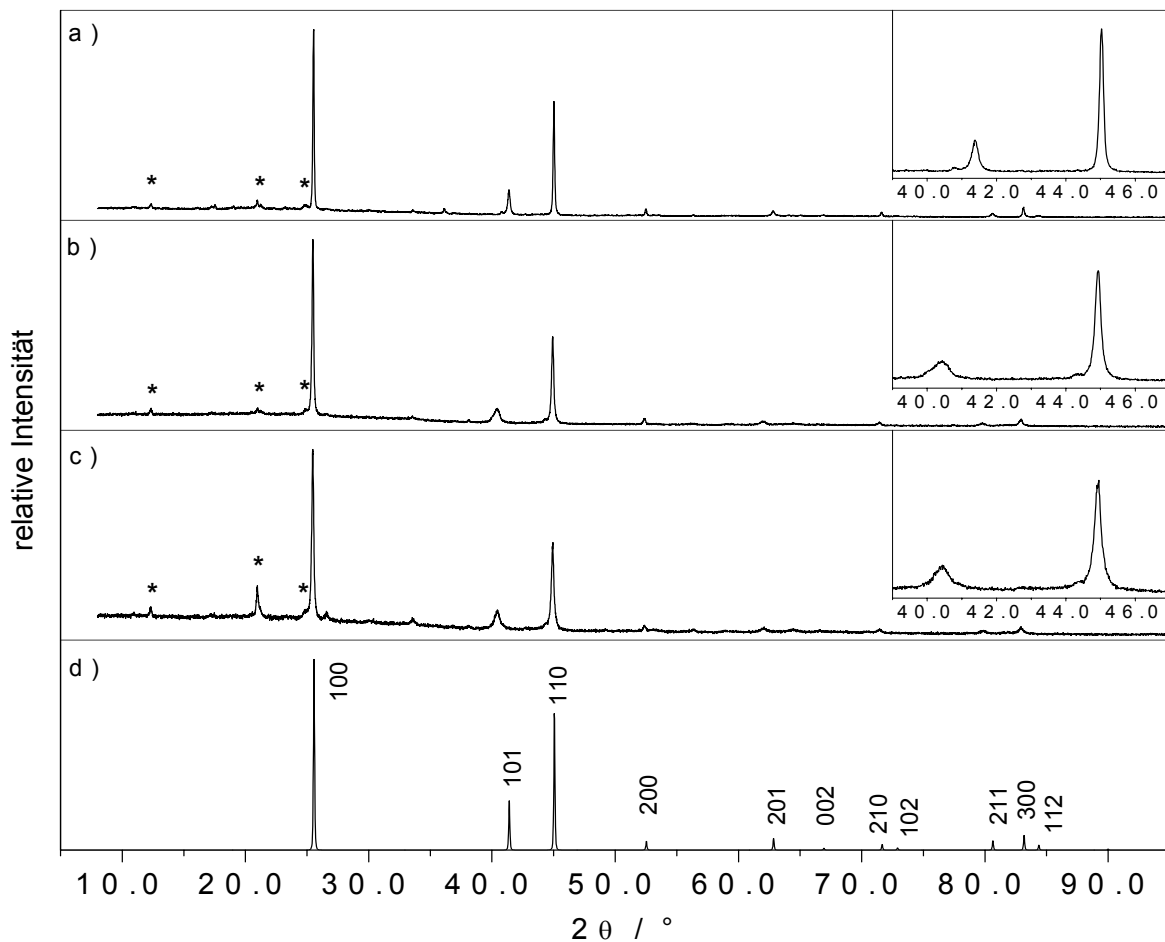


Bild 7.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von LiB_x: a) Vor der Wasserstoffbeladung, b) Nach der fünften Beladung, c) Nach der fünften Entladung, d) Aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm von LiB_{0.88} ($a = 4.0201 \text{ \AA}$, $c = 2.7937 \text{ \AA}$) gemäss [13]; Die eingefügten Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt aus dem betreffenden Pulverdiffraktogramm; Mit Sternen sind die Hauptreflexe der Minderheitskomponente Li₆B₁₈·(Li₂O) markiert.

Deutlich erkennbar sind die strukturellen Veränderungen beim Vergleich der Proben vor und nach den Beladungen (Diffraktogramme a) und b) im Bild 7.5). Insbesondere die Reflexe mit einem l-Anteil (z. B. 101) zeigen starke Verschiebungen von bis zu einem Grad zu kleineren 2θ - Werten. Untersuchungen an einer entladenen Probe (Diffraktogramm c) im Bild 7.5) zeigen, dass die Veränderungen nicht reversibel ablaufen. Die entladene Probe gleicht bezüglich der Gitterkonstanten der beladenen

weit stärker als der Ursprungsprobe. Es könnte somit im ersten Zyklus eine Aktivierung stattgefunden haben (vergleiche Bild 7.4), die sich in einer irreversiblen strukturellen Veränderung äussert. In den weiteren BE-Zyklen fanden dann keine bedeutenden strukturellen Veränderungen mehr statt; die Strukturen entsprächen jeweils in etwa denjenigen wie sie den Beugungsmustern b) und c) im Bild 7.5 zu Grunde liegen.

Mittels Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdaten wurden die Strukturen von LiB_x vor und nach den Beladungen im Hinblick auf solche Vermutungen weiterführend untersucht. Die untersuchten Proben waren weitgehend phasenrein bzw. enthielten nur Spuren bekannter Phasen ($\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, Li_2O), deren Reflexlagen nicht mit denen von LiB_x überlagern. Als Startsatz für die Verfeinerungen wurden jeweils die Literaturwerte von $\text{LiB}_{1.00}$ [13] verwendet. Verfeinert wurden die Gitterkonstanten, die Besetzungen der Atomlagen, die isotropen Auslenkungsparameter sowie die Profilkoeffizienten der Modelkurven (siehe Tabelle 7.1, Tabelle 7.2 und Bild 7.6).

Tabelle 7.1: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von LiB_x vor den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	LiB _{1.00}
Formelgewicht [g / mol]	17.75
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.020(1) c = 2.792(1)
Zellvolumen [Å ³]	39.078(1)
Raumgruppe	<i>P6₃ / mmc</i> (Nr. 194)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.332
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor (2θ _{eff} = 8°)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; λ(CuKα ₁) = 1.54056 Å
Messbereich	8° < 2θ < 100°
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5°, 470
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0817
Rp ^{a)}	0.0626
red. χ ^{2 a)}	2.196

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.2: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter für LiB_{1.00} vor den BE-Zyklen.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U _{iso} [Å ²]
Li	2c	1/3	2/3	1/4	1.000	0.0256(5)
B1	2a	0	0	0	0.499(1)	0.0155(6)
B2	2b	0	0	1/4	0.499(1)	0.0155(6)

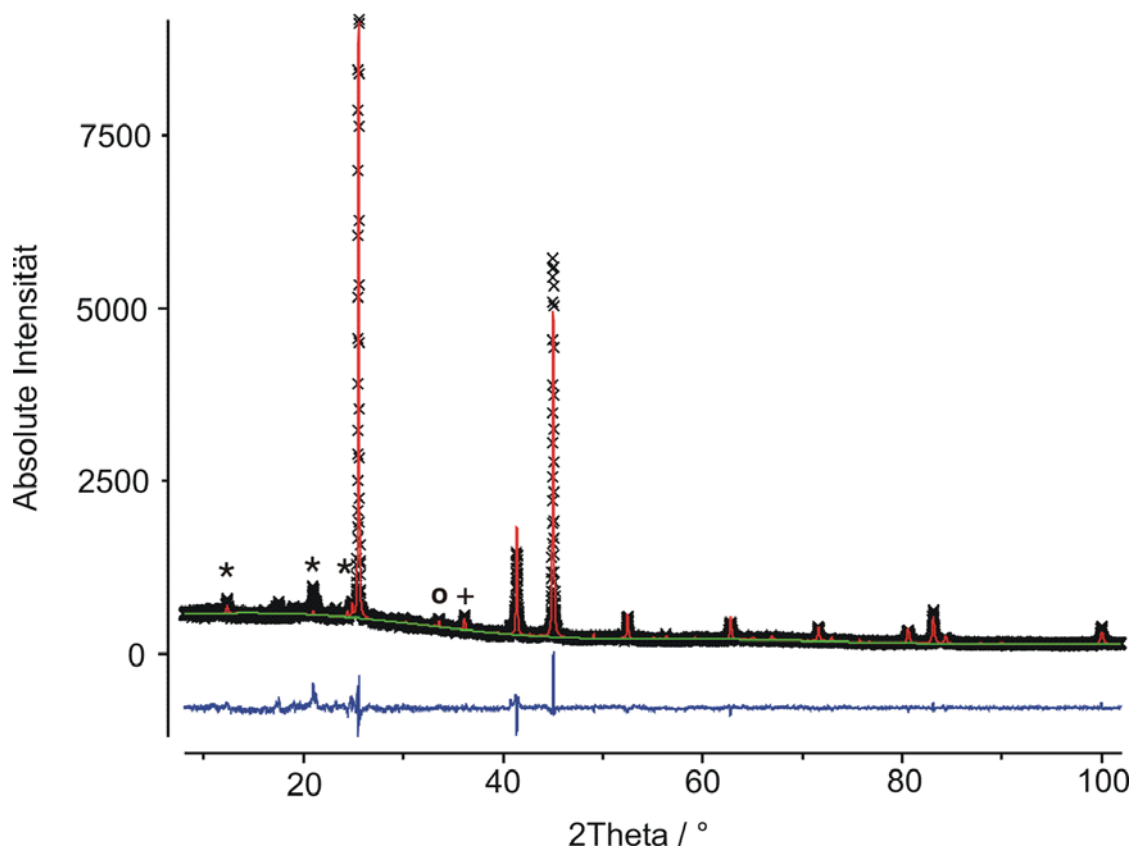


Bild 7.6: Rietveld-Verfeinerung von LiB_x vor den BE-Zyklen: Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar; Die zusätzlichen Markierungen im Beugungsmuster bezeichnen die Hauptreflexe der Minderheitskomponenten $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ (Sterne), Li_2O (Kreis) und Lithium (Kreuz).

Für die enthaltenen Minderheitskomponenten ($\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ (ca. 0.3 %), Li (ca. 4.6 %) und Li_2O (ca. 0.1 %)) wurden die kristallographischen Daten aus der Literatur (ICSD) verwendet. Diese Phasen wurden nicht weiter verfeinert.

Ein Vergleich der verfeinerten Gitterkonstanten von LiB_x vor den BE-Zyklen ($\text{LiB}_{1.00}$) mit jenen aus der Literatur ist in der Tabelle 7.3 gegeben. Es zeigt sich, dass in dieser Arbeit insbesondere in [001]-Richtung leicht kleinere Gitterkonstanten gefunden wurden, obwohl die nominelle Zusammensetzung weitgehend identisch ist. Da jedoch die Profilverfeinerung in dieser Arbeit die Intensitäten von LiB_x vor den BE-Zyklen nicht sehr gut wiederzugeben vermag (Bild 7.6), ist zumindest die Besetzung der Lagen mit Vorsicht zu genießen. Denn sollten die Bor-Lagen tatsächlich nur leicht geringer besetzt sein, so sind die verfeinerten Gitterkonstanten in besserer Übereinstimmung mit den Literaturwerten (vergleiche Gitterkonstanten von $\text{LiB}_{0.82}$ in Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3: Vergleich der Gitterkonstanten von LiB_x.

Phase	a [Å]	c [Å]	Quelle
LiB _{1.00}	4.020(1)	2.792(1)	Diese Arbeit
LiB _{1.00}	4.025(1)	2.857(2)	Wörle [15]
LiB _{0.82}	4.019(1)	2.792(1)	Wörle [15]

Die Röntgenbeugungsdaten aus Pulvern von LiB_x nach den BE-Zyklen wurden in analoger Weise verfeinert. Die Resultate sind in Tabelle 7.4, Tabelle 7.5 und Bild 7.7 zusammengestellt.

Tabelle 7.4: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von LiB_x nach den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	LiB _{1.13}
Formelgewicht [g / mol]	19.16
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.029(1) c = 2.896(2)
Zellvolumen [Å ³]	40.703(3)
Raumgruppe	<i>P6₃ / mmc</i> (Nr. 194)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.156
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor (2θ _{eff} = 8°)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; λ(CuKα ₁) = 1.54056 Å
Messbereich	8° < 2θ < 100°
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5°, 470
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0806
Rp ^{a)}	0.0602
red. χ ^{2 a)}	1.895

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.5: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{LiB}_{1.13}$ nach den BE-Zyklen.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
Li	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	1.000	0.0161(6)
B1	2a	0	0	0	0.563(1)	0.0118(7)
B2	2b	0	0	$\frac{1}{4}$	0.563(1)	0.0118(7)

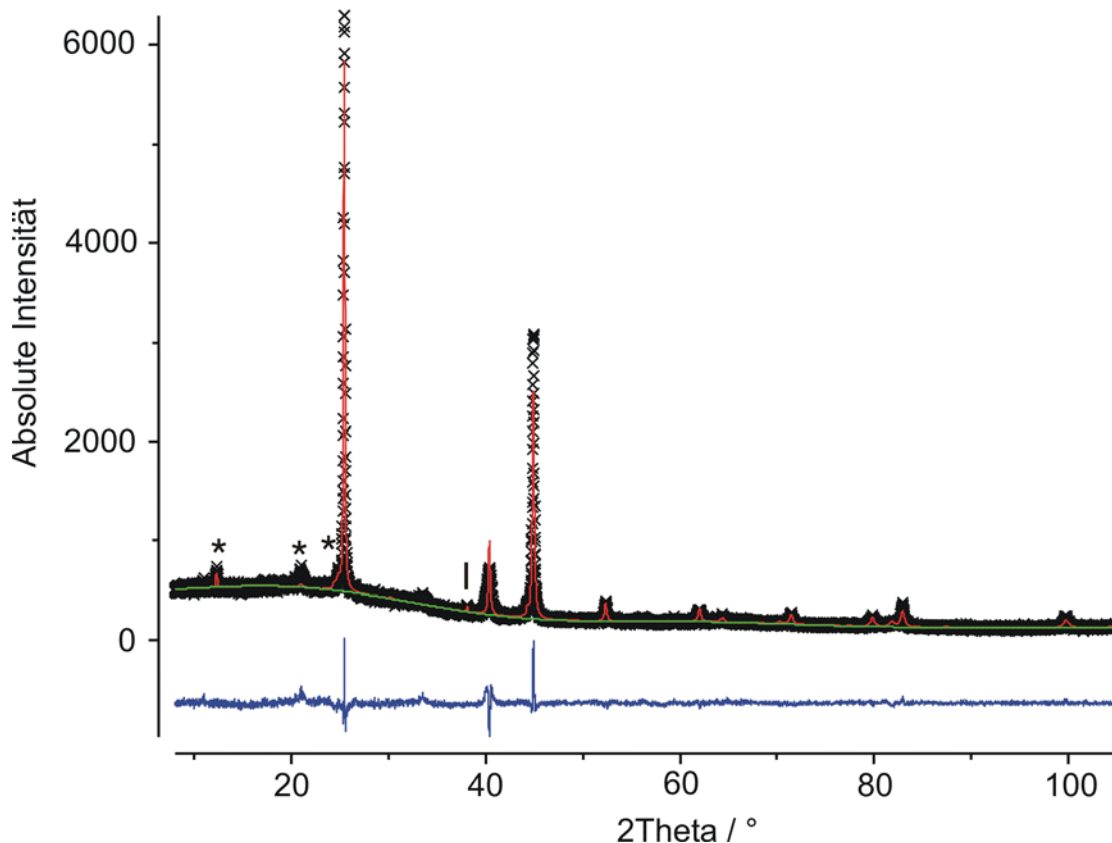


Bild 7.7: Rietveld-Verfeinerung von LiB_x nach den BE-Zyklen: Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar; Die zusätzlichen Markierungen im Beugungsmuster bezeichnen die Hauptreflexe der Minderheitskomponenten $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ (Sterne) und LiH (Strich).

Bei der Verfeinerung von LiB_x nach den BE-Zyklen wurden für die Minderheitskomponenten $(\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92})$ (ca. 0.5 %) und LiH (ca. 1.9 %) wiederum die kristallographischen Daten aus der Literatur verwendet, ohne diese weiter zu verfeinern. Die bemerkenswerteste Veränderung im Zuge der BE-Zyklen ist die Zunahme der Gitterkonstanten in [001]-Richtung (vergleiche Tabelle 7.1 und Tabelle 7.4) von 2.792 Å (vor den Zyklen) auf 2.896 Å (nach den Zyklen).

Die Konstanten in [100]- bzw. [010]-Richtung fallen dabei mit 4.029 Å nach den BE-Zyklen nur unwesentlich grösser aus als vor den Zyklen (4.020 Å). Gleichzeitig weisen im Beugungsmuster die Reflexe mit $l \neq 0$ der Proben nach den BE-Zyklen eine grosse Halbwertsbreite auf, was am deutlichsten beim 101-Reflexes bei ca. $2\theta = 40.4^\circ$ zu sehen ist. Dass diese unter Wasserstoffeinfluss auftretende Elongation der Zelle gerade in [001]-Richtung auftritt überrascht nicht, da die Struktur in dieser Raumrichtung eine gewisse Flexibilität besitzt, was sich insbesondere in ihrer Phasenbreite äussert (vergleiche Kapitel 7.1.1, S.107). Inwiefern diese Elongation jedoch durch Änderungen in der Zusammensetzung, z. B. infolge eines variierenden Lithiumgehaltes und / oder eines allfälligen Einbaus von Wasserstoff in die Struktur, zustande kommt, kann mit dem heutigen Wissensstand nicht abschliessend geklärt werden. Weitere strukturelle Untersuchungen sind hierzu nötig.

7.1.4 Zusammenfassung

LiB_x vermag unter den gewählten Standardbedingungen relevante Mengen an Wasserstoff aufzunehmen und diese zu einem Grossteil auch wieder abzugeben. Die Struktur erfährt unter Wasserstoffeinfluss eine bei den gewählten Bedingungen irreversible Expansion der Zelle, wobei insbesondere die Länge der c-Achse um ca. 3.7 % anwächst. Mit der Expansion der Zelle geht eine Abnahme im Lithiumgehalt der Phase einher. Ob dies die einzige Veränderung in der Zusammensetzung ist oder ob irreversibel gebundener Wasserstoff die strukturellen Veränderungen mitverursacht, konnte nicht abschliessend geklärt werden. Die Ergebnisse zu den Untersuchungen an LiB_x sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6: Speichertechnische und strukturelle Ergebnisse zur Phase LiB_x .

Reversible Speicherdichte; Beladung bei 65 bar, RT; Entladung bei 1 bar, 92 °C	ca. 0.1 Gew.% H_2 ca. 0.8 Mol% H_2
Gitterkonstanten und Zusammensetzung vor BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	$\text{LiB}_{1.00}$ $a = 4.020(1) \text{ \AA}$ $c = 2.792(1) \text{ \AA}$
Gitterkonstanten und Zusammensetzung nach BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	$\text{LiB}_{1.13}$ $a = 4.029(1) \text{ \AA}$ $c = 2.896(2) \text{ \AA}$

7.2 $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$

7.2.1 Zur Struktur

Die hexagonale Struktur von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ wird durch ein dreidimensionales Netzwerk aus B_6^{2-} -Oktaeder aufgespannt [13, 16]. Entlang der c-Richtung werden dabei zwei Arten von parallelen Kanälen gebildet. Drei equatorial verknüpfte Oktaeder spannen sechseckige Kanäle auf, während in derselben Ebene sechs ebenfalls equatorial verknüpfte Oktaeder zwölzfählige Kanäle erzeugen:

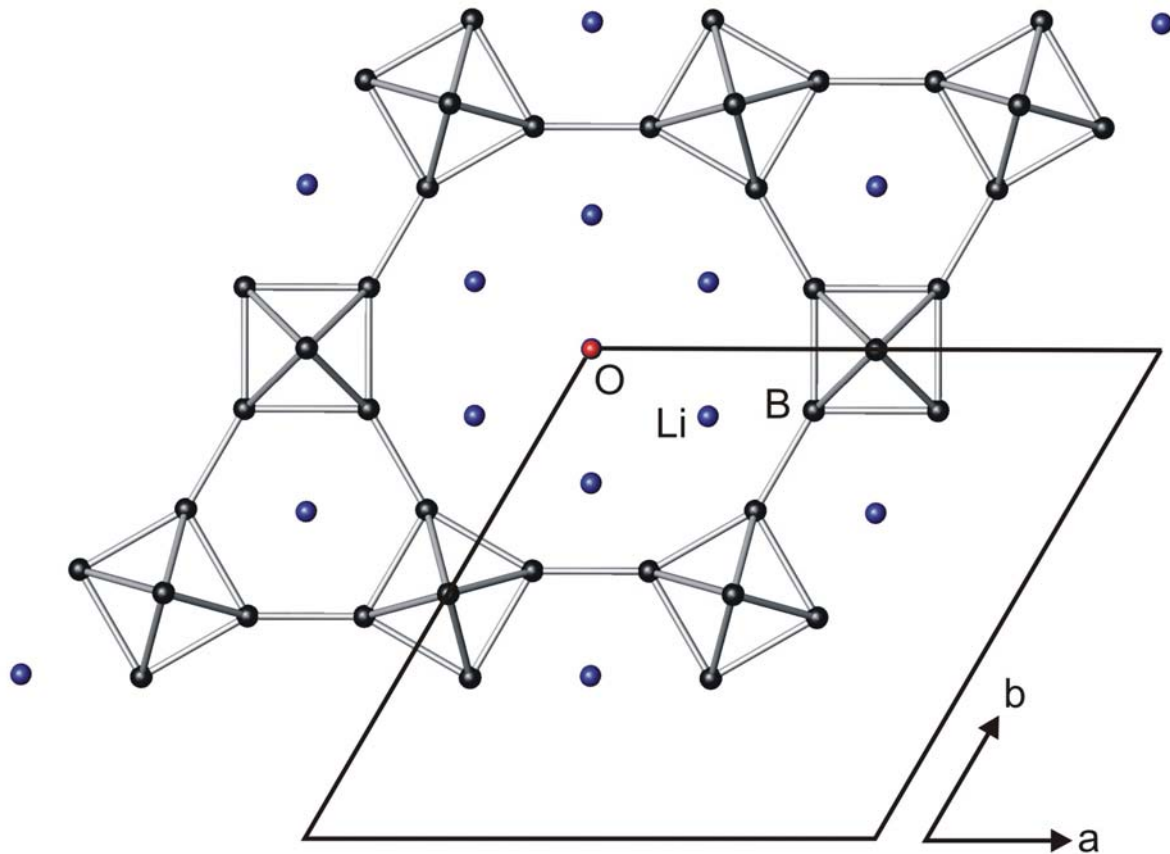


Bild 7.8: Die Struktur von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ mit Blick in $[00-1]$ -Richtung in die durch B_6^{2-} -Oktaeder aufgespannten Kanäle.

Die kleinen sechszähligen Kanäle sind von Lithiumatomen zentral besetzt (vergleiche Bild 7.9), während die zwölfzähligen Kavitäten Sauerstoffatome enthalten, die von acht Lithiumatomen hexagonal bipyramidal koordiniert werden.

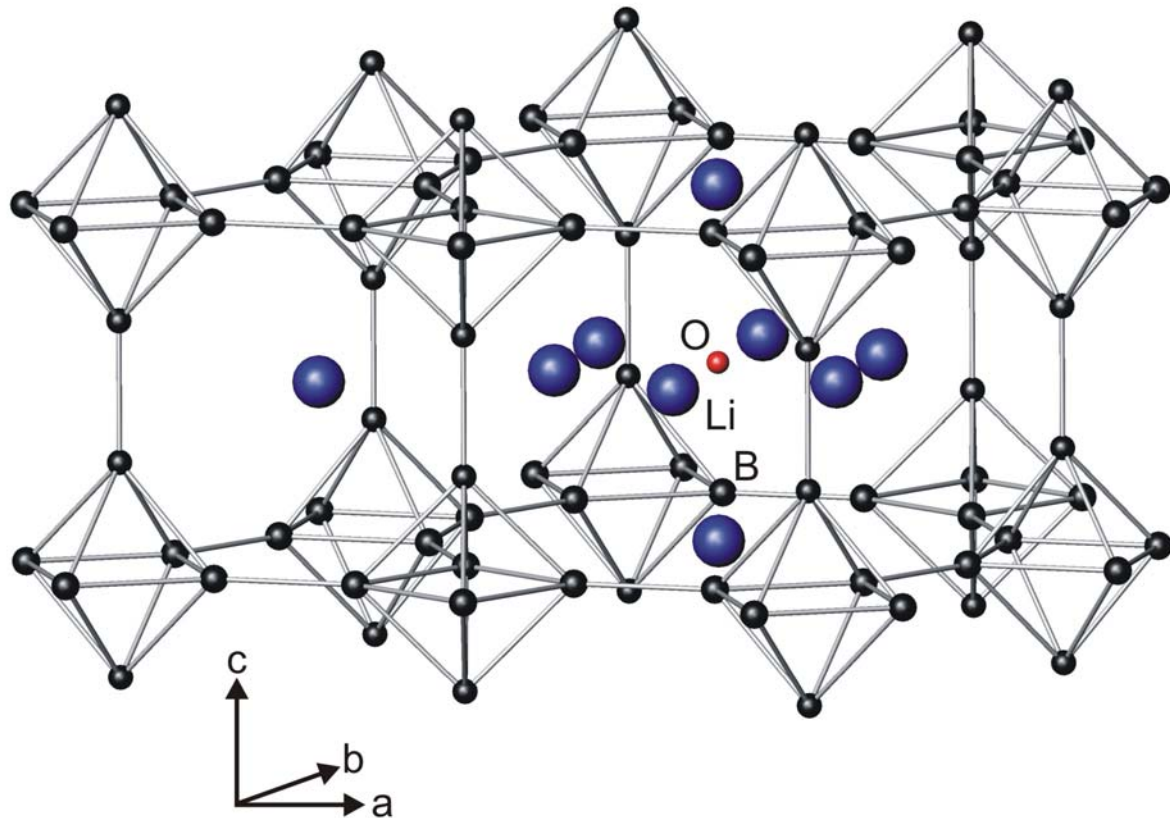


Bild 7.9: Räumliche Darstellung der Kanäle von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ mit ihrer Besetzung durch Lithiumatome (sechszählige Kanäle) bzw. Li_2O -Einheiten (zwölfzählige Kanäle).

Die Besetzung der zwölfzähligen Kanäle besitzt eine gewisse Varianz, wodurch für $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ eine Phasenbreite mit $\text{ca. } 0.28 < x < 0.92$ und leicht variablen Gitterkonstanten resultieren. Einen Vergleich von verschiedenen starken Besetzungen und ihren Auswirkungen auf die Röntgenpulverdiffraktogramme wurde in Kapitel 1.1 (S.72) gegeben.

7.2.2 Untersuchungen zum Verhalten gegenüber Wasser und Wasserstoff

$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ besitzt eine braun-beige Farbe und ist luftempfindlich. Durch Waschen mit ausgegastem Wasser unter Argonatmosphäre verändert sich die Farbe der Phase nach Grün-Grau. Das so erhaltene Produkt kann an Luft über Jahre hinweg gelagert werden [16]. Röntgendiffraktometrische Messungen an Pulvern dokumentieren die strukturellen Veränderungen von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ infolge des Waschens mit Wasser:

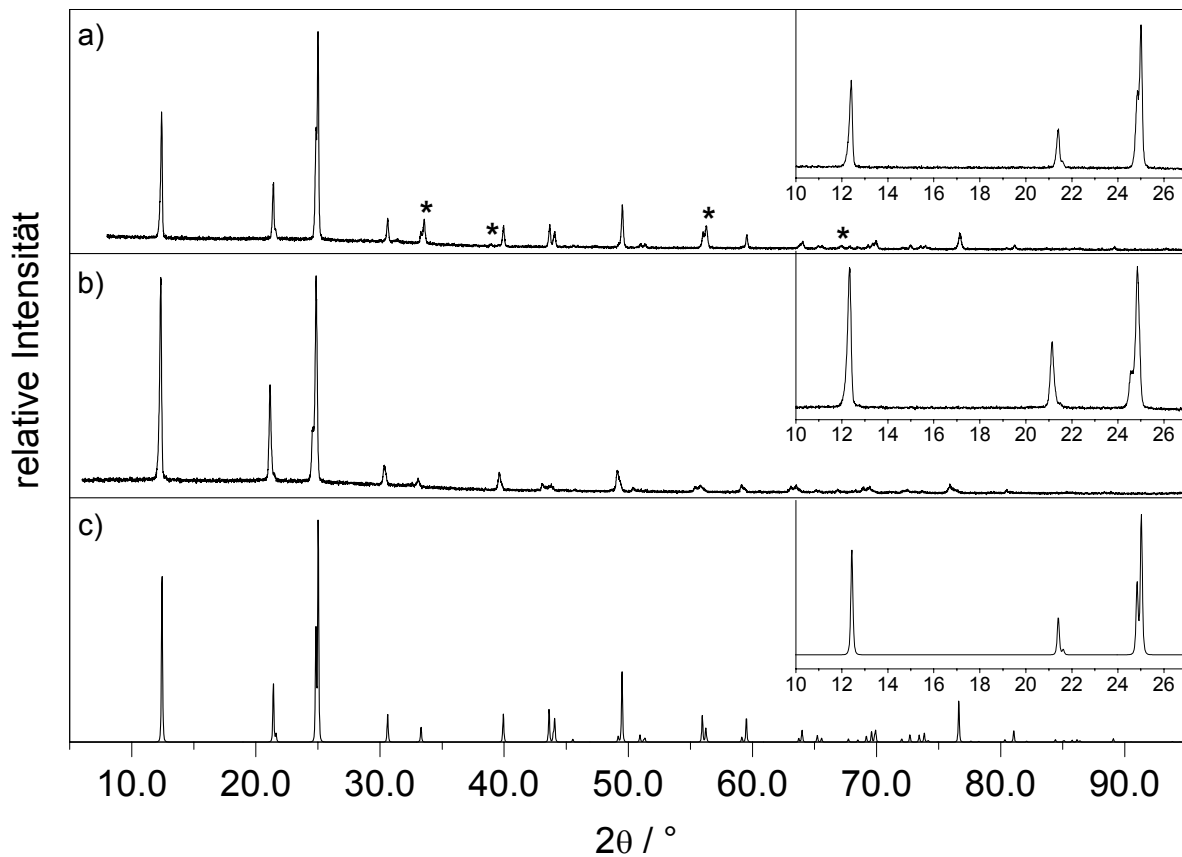


Bild 7.10: Röntgenpulverdiffraktogramme von Li_6B_{18} : a) $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ nach der Synthese, b) Mit Wasser während ca. 10 min gewaschenes Li_6B_{18} , c) Berechnetes Beugungsmuster für $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ nach [16]; Die eingefügten Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt aus dem betreffenden Pulverdiffraktogramm; Mit Sternen sind die Hauptreflexe von Li_2O markiert.

Die Struktur von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ bleibt beim Waschvorgang weitgehend erhalten. Neben leichten Veränderungen in den Winkelwerten (siehe z. B. die Reflexlagen bei ca. $2\theta = 21.3^\circ$) als Hinweis auf geringe Änderungen in den Dimensionen der Zelle deuten die Reflexintensitäten der gewaschenen Probe auf Veränderungen in den Besetzungen der Atompositionen hin. Die Strukturen sowohl der Ursprungs- wie auch der gewaschenen Proben wurden mittels Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenbeugungsdaten weiterführend untersucht (siehe Kapitel 7.2.4, S.127).

Die gewaschene Phase kann zwar im Gegensatz $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ an Luft gelagert werden, sie ist jedoch auch nur metastabil und kann sich beim Zerreiben in einem Achatmörser unter Feuererscheinung zersetzen. Beim Erhitzen an Luft entzündet sie sich bei ca. 240°C ebenfalls vulkanartig (siehe Bild 7.11).

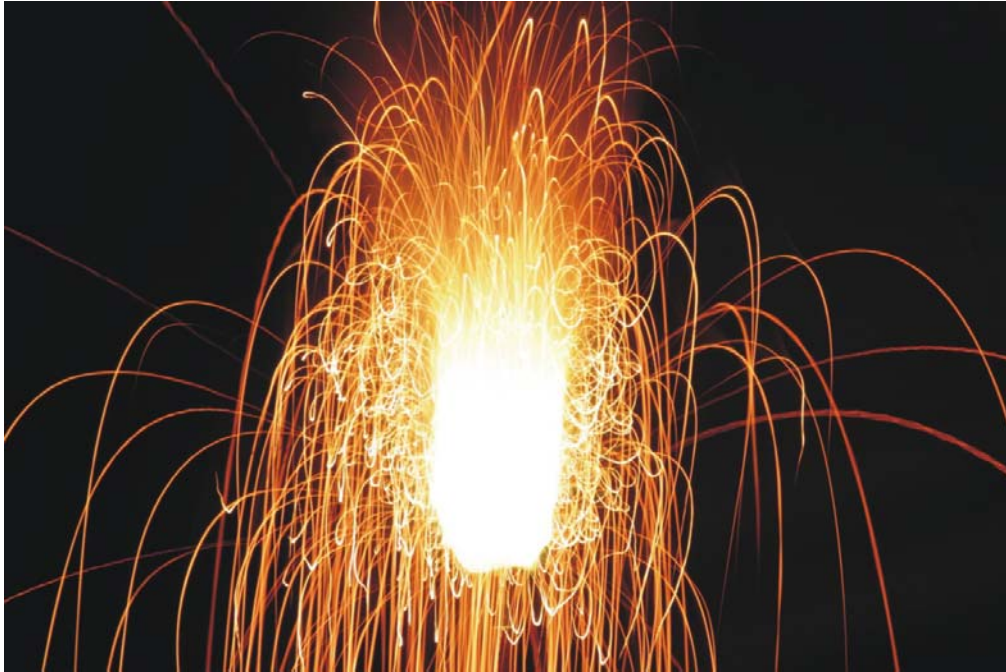


Bild 7.11: Erhitzen von mit Wasser gewaschenem $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ an Luft auf ca. $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Im Hinblick auf die Messungen der Speicherfähigkeiten von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ wurde das Verhalten einer mit Wasser gewaschenen Li_6B_{18} -Probe gegenüber Wasserstoff und erhöhter Temperatur mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Beugungsmuster sind im Bild 7.12 dargestellt.

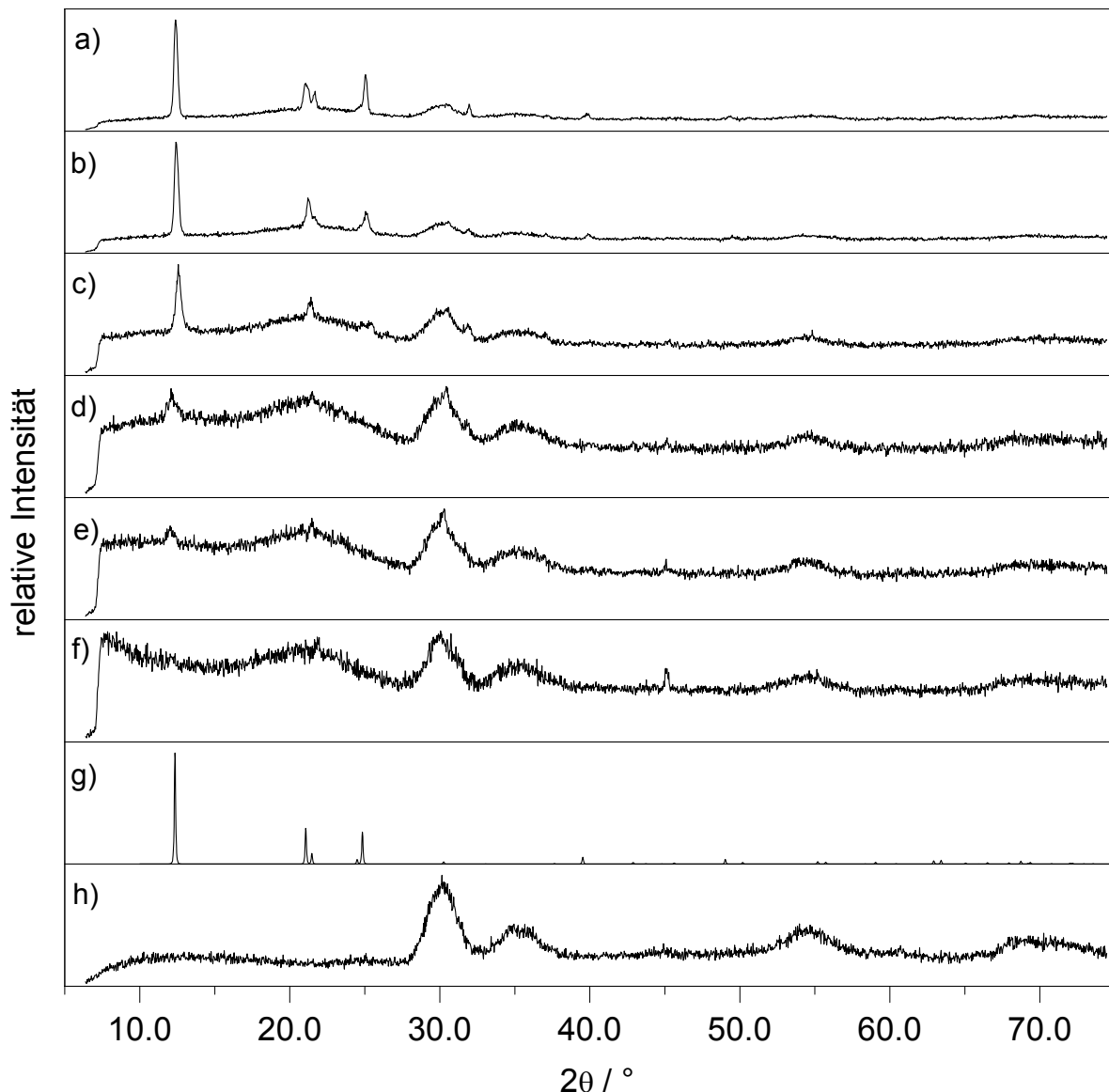


Bild 7.12: Röntgenpulverdiffraktogramme einer mit Wasser gewaschenen $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen unter ca. 12 bar Wasserstoff: a) Nach ca. 15 min bei 100 °C, b) Nach zusätzlich ca. einer Stunde bei 200 °C, c) Nach zusätzlich ca. 15 min bei 250 °C, d) Nach zusätzlich ca. einer Stunde bei 300 °C, e) Nach zusätzlich ca. 15 min bei 400 °C, f) Nach zusätzlich ca. 15 min bei 500 °C, g) Anhand von verfeinerten Strukturdaten gerechnetes theoretisch Diffraktogramm, h) Blindmessung ohne Probe mit Reflexen des Graphit-Heizelementes.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme belegen, dass sich die gewaschene Phase bei etwas über 200 °C langsam zu zersetzen beginnt. Weiteres stetiges Erhöhen der Temperatur über knapp zwei Stunden lässt die Reflexe von Li_6B_{18} bei 500 °C schliesslich vollständig verschwinden. Der neu auftretende Reflex bei ca. $2\theta = 45.1^\circ$ konnte keiner bekannten Phase schlüssig zugeordnet werden.

Im Zuge der Zersetzung wächst bei ca. $2\theta = 22^\circ$ ein breiter Reflex, der amorphem Bor zugeordnet werden kann. Im Gegensatz zum Erhitzen an Luft zerfällt die Phase

jedoch nicht schlagartig, womit der thermische Zerfall an Luft bei ca. 240 °C (siehe Bild 7.11) wohl einer spontanen Oxidation mit geringer Aktivierungsenergie zugeordnet werden kann. Im Bezug auf die Experimente zur Speicherkapazität konnte aus diesen thermischen Untersuchungen geschlossen werden, dass Li_6B_{18} unter den gewählten Standardbedingungen stabil ist.

7.2.3 Untersuchungen zur Speicherefähigkeit

Sowohl die Ursprungsphase $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$, wie auch die gewaschene Phase wurden Standardmessungen zur Bestimmung ihres Speichervermögens unterworfen. Dabei interessierte insbesondere, ob der Waschvorgang einen Einfluss auf die Speicherefähigkeit besitzt. In Bild 7.13 ist ein erster Messzyklus einer $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ -Probe dargestellt.

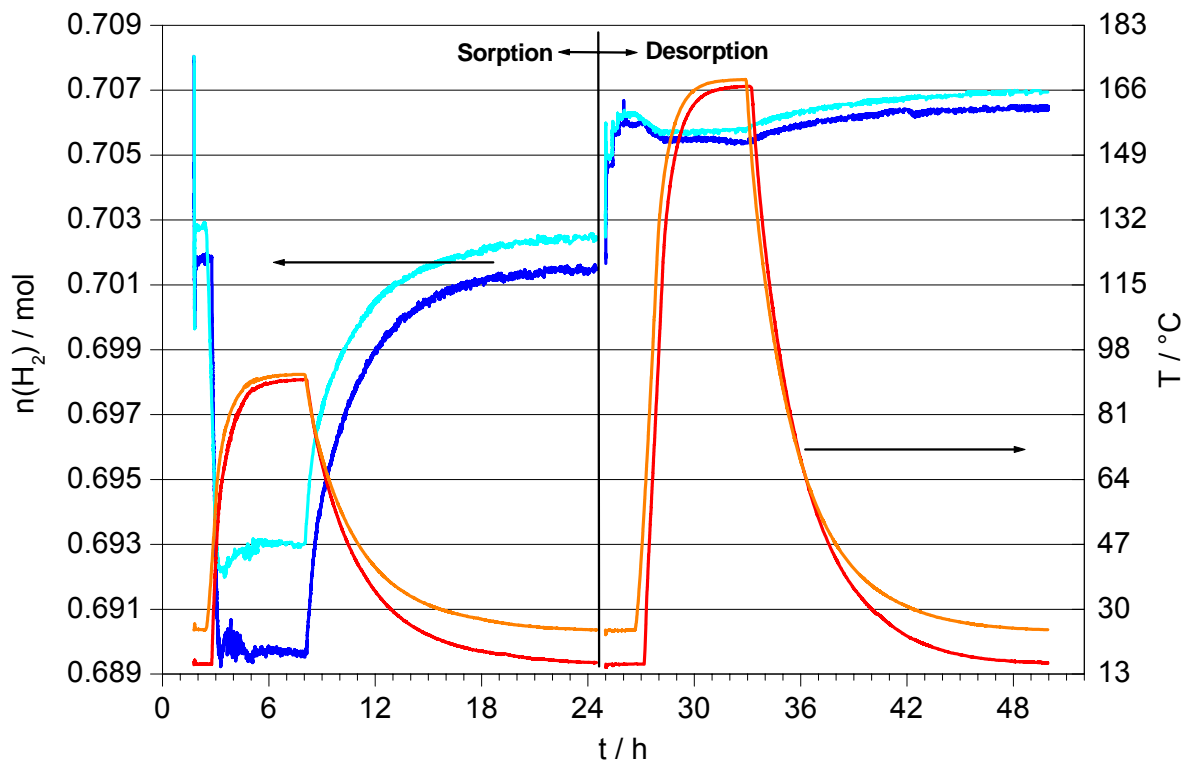


Bild 7.13: Erster Zyklus einer Standardmessung von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Die Phase zeigt typischerweise schon in der Aufdruckphase des Sorptionsteils eine Aufnahme von ca. 4.1(3) mmol Wasserstoff pro Gramm Substanz. Während der isochoren Phase erfolgt hingegen keine grosse Änderung mehr. Im Desorptionsteil konnten daraufhin vor der isochoren Phase ca. 70 % des sorbierten Wasserstoffs

wieder freigesetzt werden. Es fällt jedoch auf, dass $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ unter Standarddesorptionsbedingungen bei der Plateautemperatur wieder leicht Wasserstoff zu sorbieren vermag, wodurch der Prozentsatz an freigesetztem Wasserstoff auf Ende der Desorptionsphase auf ca. 60 % sinkt. Die Standardbedingungen stellen somit für $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ noch kein Optimum für eine maximale Speicherleistung dar.

Die Messungen an der gewaschenen Probe lieferten qualitativ ein ähnliches Bild, wie der folgenden Graphik entnommen werden kann:

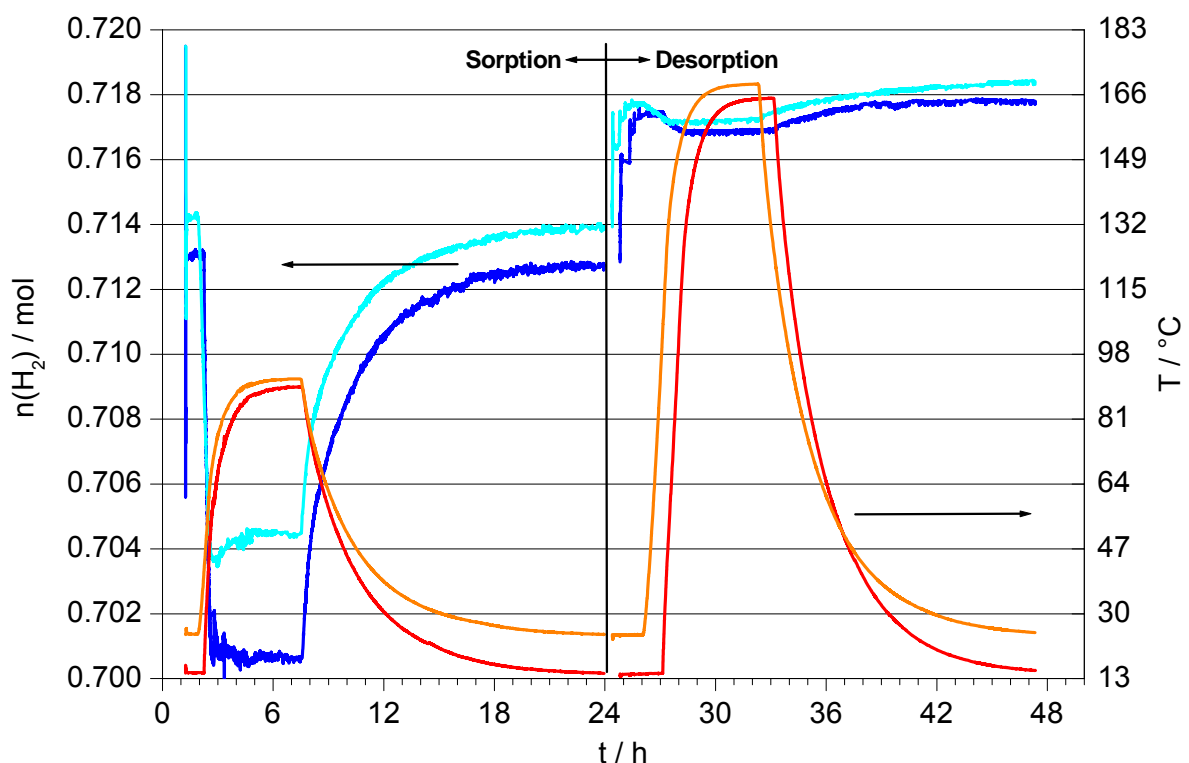


Bild 7.14: Erster Zyklus einer Standardmessung von mit Wasser gewaschenem $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Die gewaschene Probe sorbierte ebenfalls schon in der Aufdruckphase die Hauptmenge an Wasserstoff. Im Unterschied zur Ursprungsprobe wurden jedoch weit höhere Werte von durchschnittlich 7.3(6) mmol Wasserstoff pro Gramm Substanz gemessen. Es scheint somit, dass der Waschvorgang $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ zu einer verbesserten Aufnahmekapazität verhilft. Auf welchen strukturellen Veränderungen diese Erhöhung der Kapazität beruht, ob z. B. die Kanäle durch das Waschen teilweise geleert wurden, wurde anhand von Rietveld-Verfeinerungen der Pulverdaten untersucht (siehe Kapitel 7.2.4, S.127).

Wie schon bei der Ursprungsphase konnten auch bei den gewaschenen Proben vor der isochoren Phase ca. 70 % des sorbierten Wasserstoffs wieder freigesetzt werden. Die leichte Sorption bei der Plateautemperatur des Desorptionsteils senkte diesen Wert auf Ende des Zyklus jedoch wieder auf ca. 50 %.

Einschränkend zur Eignung als Speichermedium muss zu Li_6B_{18} jedoch von einer schlechten BE-Zyklusstabilität berichtet werden. Alle Proben, sowohl die Ursprungsproben, wie auch die gewaschenen Phasen zeigten zu Beginn des zweiten Zyklus wohl erneut eine vergleichbare Aufnahmefähigkeit - oft lag diese sogar leicht über dem Wert des ersten Zyklus - jedoch gelang in den zweiten Desorptionsphasen keine Freisetzung des Wasserstoffs mehr (vergleiche Bild 7.15).

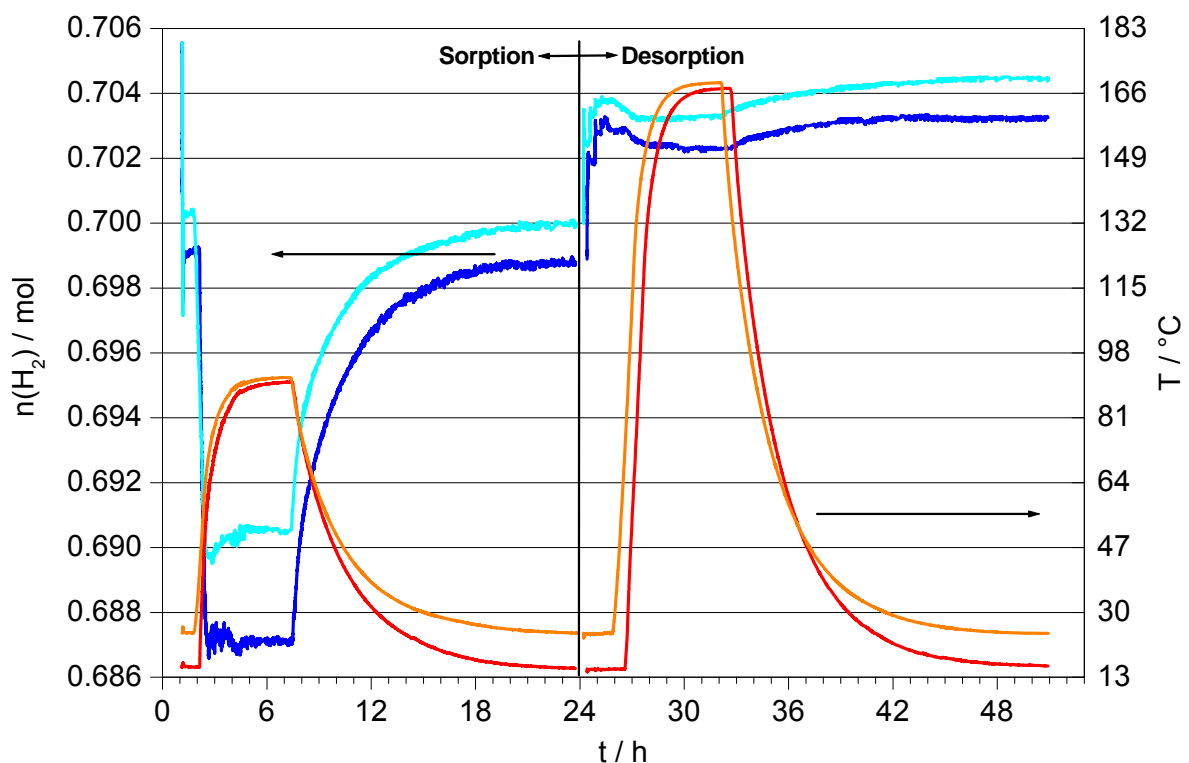


Bild 7.15: Zweiter Zyklus einer Standardmessung von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Worauf dieses Phänomen gründet, konnte noch nicht abschliessend geklärt werden. Womöglich bilden sich in den Kanälen von Li_6B_{18} wieder stabilere Anordnungen, die nur abweichend von den Standardbedingungen unter höheren Temperaturen und erniedrigtem Druck allenfalls aufgebrochen werden können. Weitere Reihenversuche müssen dies klären und auch zur Optimierung der BE-Zyklusbedingungen (siehe

oben) vorgenommen werden. Zum besseren Verständnis der strukturellen Abläufe während der BE-Zyklen wurden die involvierten Li_6B_{18} -Phasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerungen der Beugungsdaten weiterführend untersucht.

7.2.4 Strukturelle Untersuchungen

Sowohl die Ursprungs- wie auch die gewaschenen Phasen wurden jeweils vor und nach den BE-Zyklen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Beugungsmuster der Ursprungsproben sind im Bild 7.1 dargestellt.

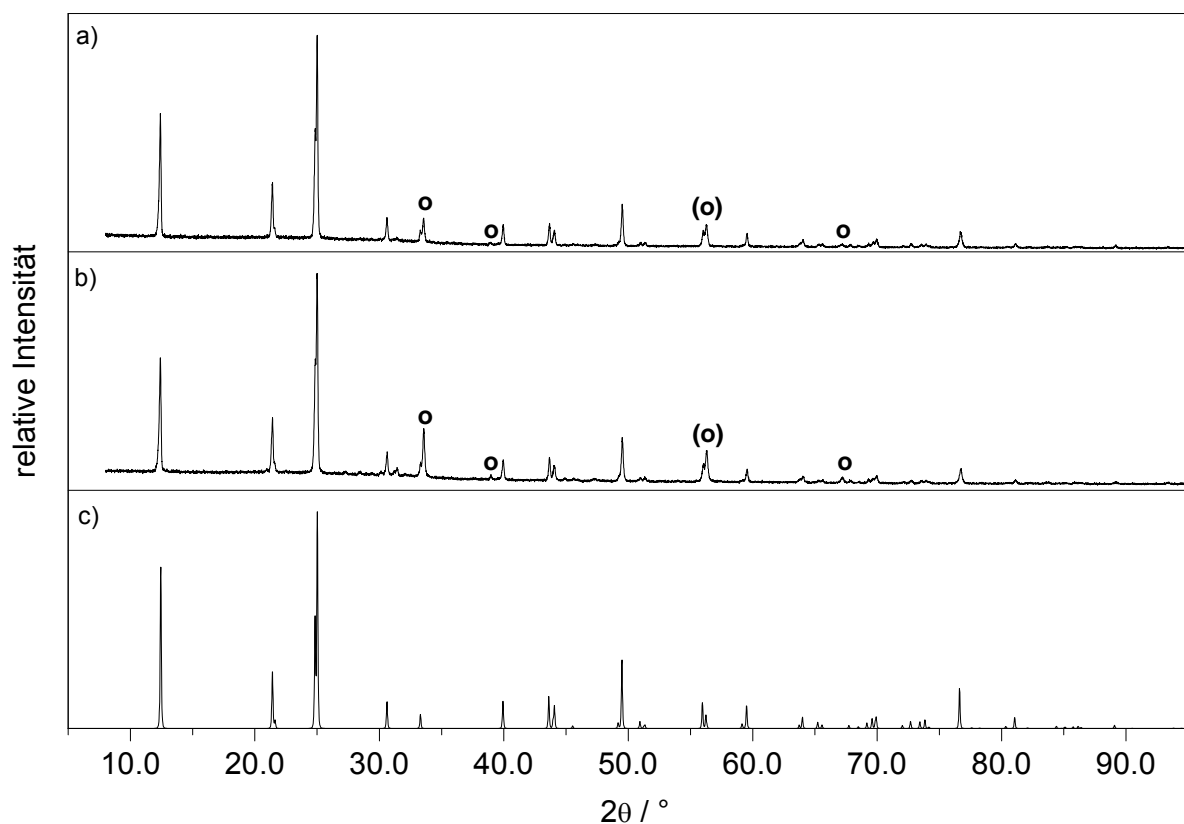


Bild 7.16: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$: a) Vor und b) Nach den BE-Zyklen, c) Berechnetes Beugungsmuster für $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ nach [16]; Mit einem Kreis sind die Hauptreflexe von Li_2O markiert (bei überlappenden Reflexen in Klammern).

Die Beugungsmuster der Ursprungsprobe vor und nach den Wasserstoffzyklen sind weitgehend deckungsgleich und können gut mit dem theoretischen berechneten Muster von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ [16] identifiziert werden. Ein Einfluss von Wasserstoff auf die Struktur der Ursprungsprobe kann somit unter den gewählten Bedingungen der Standardmessungen weitgehend verneint werden. Es scheint einzig ein leichter Zerfall der Kristallite aufzutreten, was sich einerseits in einer leichten Zunahme des

amorphen Untergrundes wie auch in einem relativen Anstieg der Reflexintensitäten der Minderheitskomponente Li_2O äussert.

Analoge Messungen wurden auch an den gewaschenen Proben vorgenommen. Die entsprechenden Beugungsmuster sind im Bild 7.17 dargestellt.

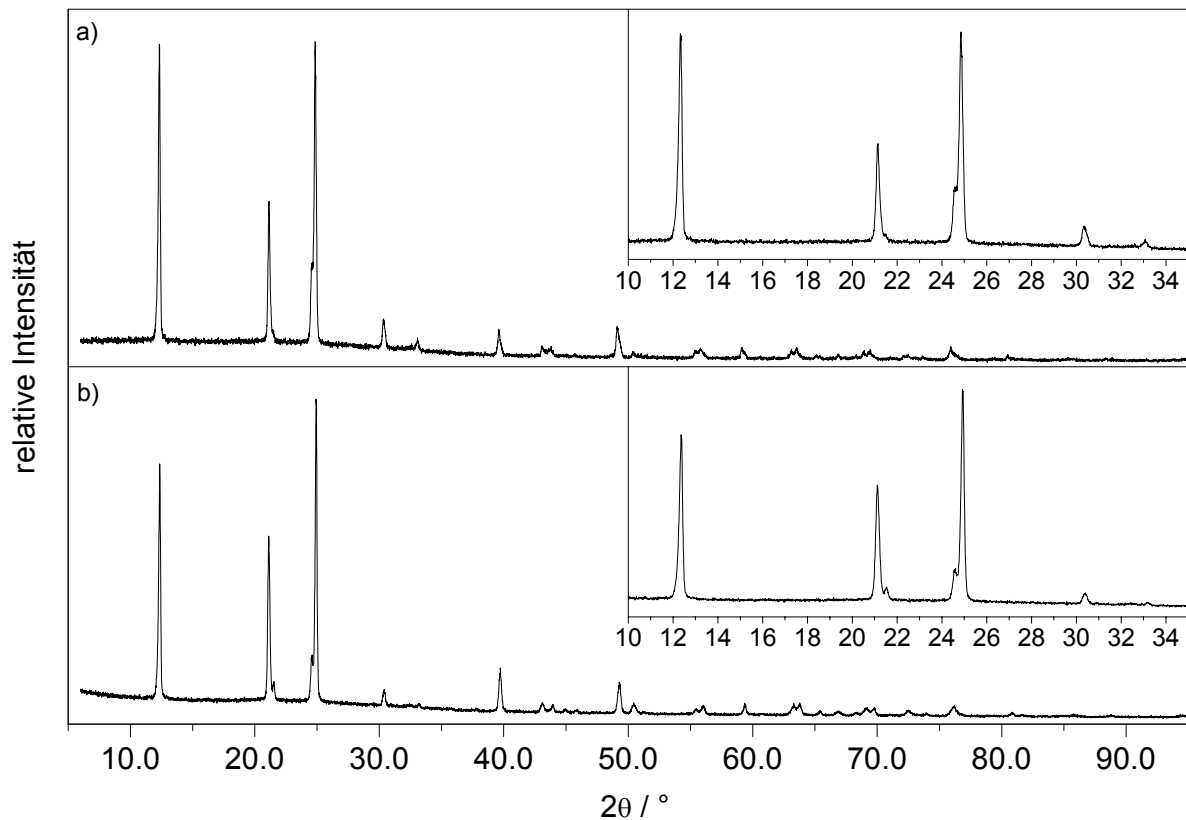


Bild 7.17: Röntgenpulverdiffraktogramme von mit Wasser gewaschenem $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$: a) Vor und b) nach den BE-Zyklen; Die eingefügten Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt aus dem betreffenden Pulverdiffraktogramm.

Im Gegensatz zu $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ erfuhr die gewaschene Phase im Zuge der BE-Zyklen strukturelle Veränderungen. Neben leichten Änderungen in den Reflexlagen und somit in den Gitterkonstanten sind auch deutlich unterschiedliche Reflexintensitäten zu beobachten (vergleiche eingefügte Ausschnitte im Bild 7.17). Worauf diese begründet sind, wurde anhand von Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdaten eruiert. Die verfeinerten strukturellen Daten zu den gewaschenen Phasen vor und nach den BE-Zyklen sind in den folgenden Tabellen und Bildern zusammengestellt.

Tabelle 7.7: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der mit Wasser gewaschenen Phase von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	$\text{Li}_{4.01}\text{B}_{18}\text{O}_{0.86}$
Formelgewicht [g / mol]	236.17
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 8.245(1) c = 4.185(1)
Zellvolumen [Å ³]	246.39
Raumgruppe	<i>P6 / mmm</i> (Nr. 191)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.592
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor ($2\theta_{\text{eff}} = 8^\circ$)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$
Messbereich	$6^\circ < 2\theta < 100^\circ$
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5° , 460
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0892
Rp ^{a)}	0.0684
red. χ^2 ^{a)}	1.473

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.8: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Li}_{4.01}\text{B}_{18}\text{O}_{0.86}$ (gewaschene Phase von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen).

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U_{iso} [Å ²]
B1	12q	0.4527(2)	0.0119(1)	$\frac{1}{2}$	1.000	0.0283(6)
B2	6i	$\frac{1}{2}$	0	0.7919(6)	1.000	0.0223(9)
O1	1a	0	0	0	0.860(5)	0.155(4)
Li1	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0.847(8)	0.013(3)
Li2A	6l	0.144(3)	0.288(7)	0	0.11(1)	0.03(1)
Li2B	6j	0.23(1)	0	0	0.11(1)	0.09(2)
Li3	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.000	0.151(9)

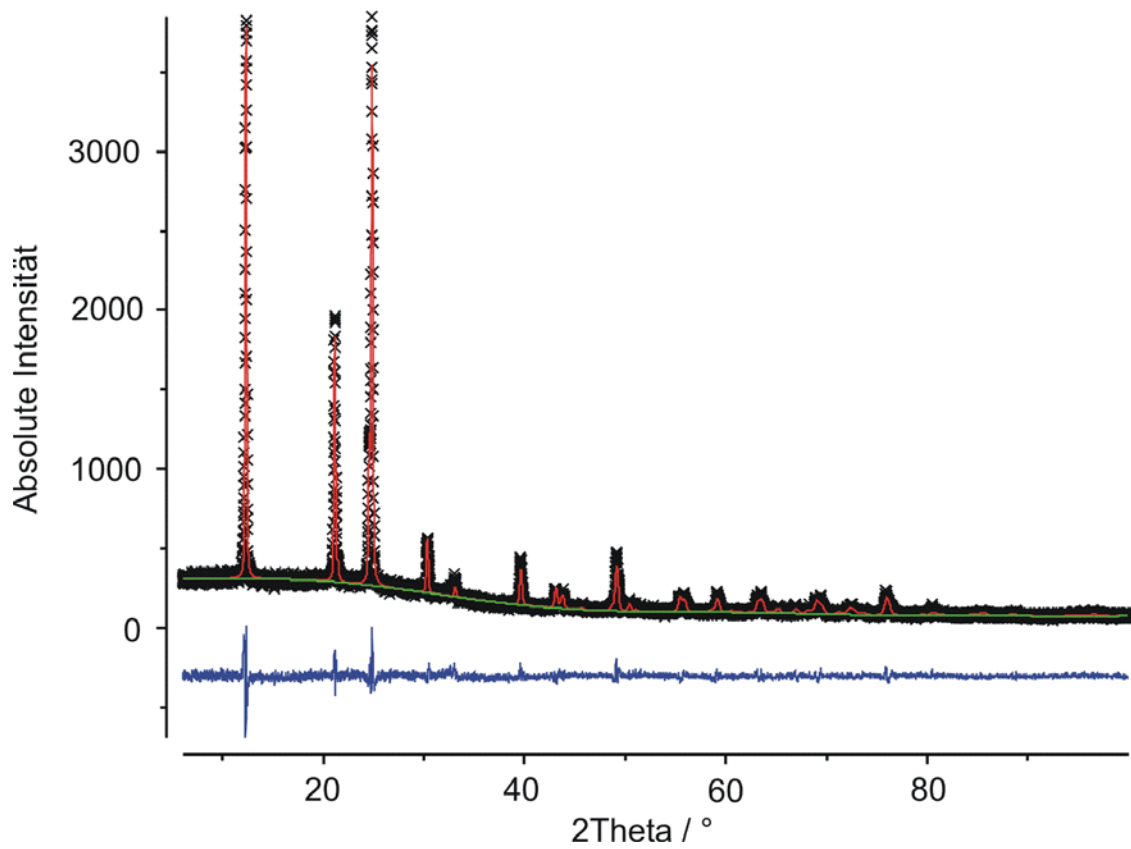


Bild 7.18: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{4.01}\text{B}_{18}\text{O}_{0.86}$ (gewaschene Phase von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen): Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar.

Tabelle 7.9: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der mit Wasser gewaschenen Phase von Li₆B₁₈(Li₂O)_x nach den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	Li _{3.76} B ₁₈ O _{0.71}
Formelgewicht [g / mol]	232.03
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 8.240(1) c = 4.196(1)
Zellvolumen [Å ³]	246.71(1)
Raumgruppe	<i>P6 / mmm</i> (Nr. 191)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.562
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor (2θ _{eff} = 8°)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; λ(CuKα ₁) = 1.54056 Å
Messbereich	6° < 2θ < 100°
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5°, 460
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0971
Rp ^{a)}	0.0662
red. χ ^{2 a)}	3.807

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.10: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter für Li_{3.76}B₁₈O_{0.71} (gewaschene Phase von Li₆B₁₈(Li₂O)_x nach den BE-Zyklen).

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U _{iso} [Å ²]
B1	12q	0.4458(2)	0.1188(2)	½	1.000	0.0399(8)
B2	6i	½	0	0.8030(6)	1.000	0.021(1)
O1	1a	0	0	0	0.705(5)	0.343(7)
Li1	2c	⅓	⅔	0	0.506(9)	0.013
Li2A	6l	0.068(2)	0.136(3)	0	0.276(6)	0.466
Li2B	6j	0.20(4)	0	0	0.015(7)	0.6(1)
Li3	1b	0	0	½	1.000	0.103(7)

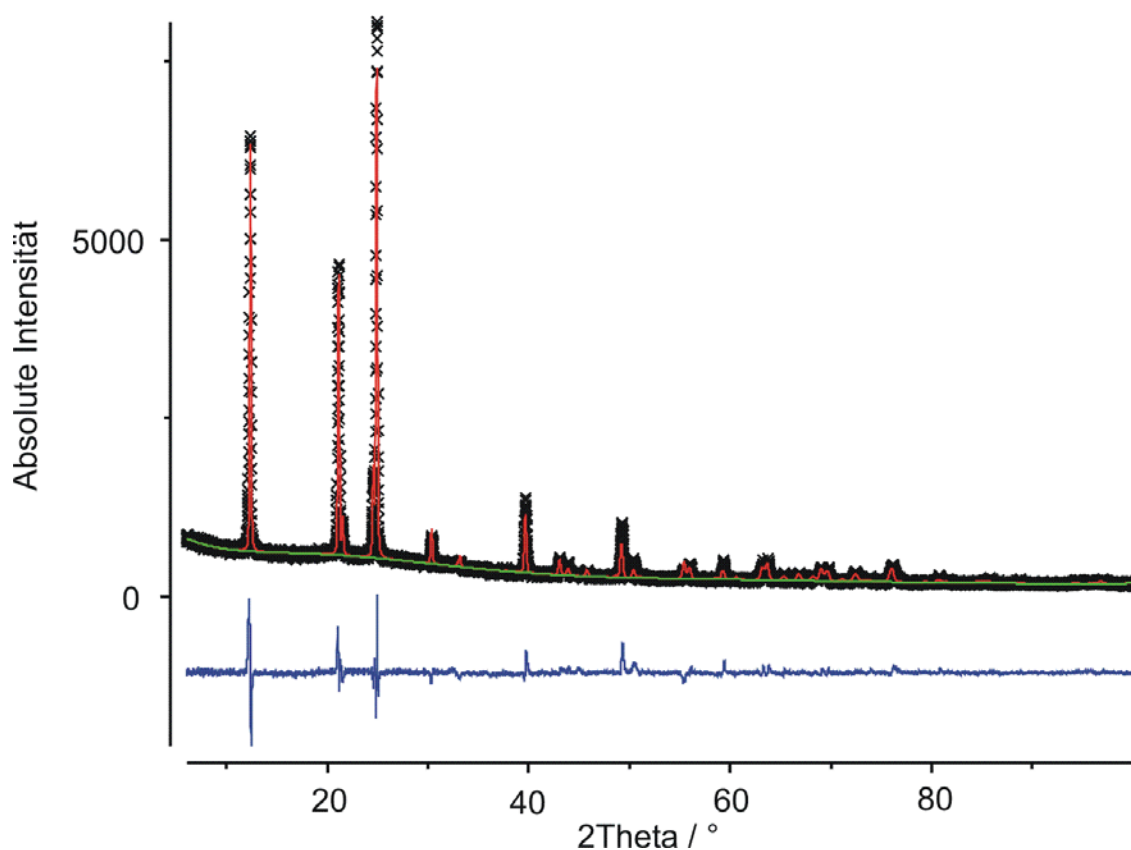


Bild 7.19: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{3.76}\text{B}_{18}\text{O}_{0.71}$ (gewaschene Phase von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ nach den BE-Zyklen): Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar.

Bei den strukturellen Verfeinerungen der gewaschenen Phasen anhand der Röntgenpulverdaten wurden insbesondere die Gitterkonstanten angepasst. Ausgehend von den Literaturdaten für $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ [16] wurde des weiteren versucht, mittels Verfeinerung der Atomlagen und deren Besetzungen sowie der Profilparameter das gemessene Beugungsmuster zu modellieren. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da über den Inhalt der Kanäle nach dem Waschvorgang prinzipiell keine weiteren Informationen bestanden. Durch den Kontakt mit Wasser, bzw. auch Wasserstoff für die Probe nach den BE-Zyklen, wird jedoch als zusätzliches Element einzig Wasserstoff allenfalls in die Struktur eingebracht. Da dieses in Röntgenbeugungsexperimenten aufgrund seiner geringen Streustärke neben den weit schwereren Elementen in den Kanälen nur einen verschwindend kleinen Beugungsanteil besitzt, konnte Wasserstoff bei der Verfeinerung in erster Näherung vernachlässigt werden. Es zeigte sich dabei, dass unter Beibehaltung des Bor-Gerüsts eine annehmbare Modellierung der Strukturen möglich ist. Innerhalb der Kanäle konnten die Lagen und Besetzungen jedoch nur mit relativ grossen

Ungenauigkeiten und grossen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden (vergleiche Tabelle 7.8 bzw. Tabelle 7.10 und Tabelle 7.12). Dies deutet auf ausgeprägte Fehlorderungen in den Kanälen der gewaschenen Proben hin. Offensichtlich reichte die Dauer des Waschvorgangs nicht aus, um der Struktur Zeit zum Ausbilden geordneter Lagen zu geben, bzw. den Waschvorgang überhaupt abzuschliessen; oder aber es findet generell keine Ausordnung unter diesen Bedingungen statt. Zum direkten Vergleich mit der Ursprungsphase wurde zusätzlich auch ihr Beugungsmuster verfeinert (siehe Tabelle 7.11, Tabelle 7.12 und Bild 7.20), wobei für die Minderheitskomponente Li_2O (ca. 10%) die Literaturwerte verwendet und nicht weiter verfeinert wurden.

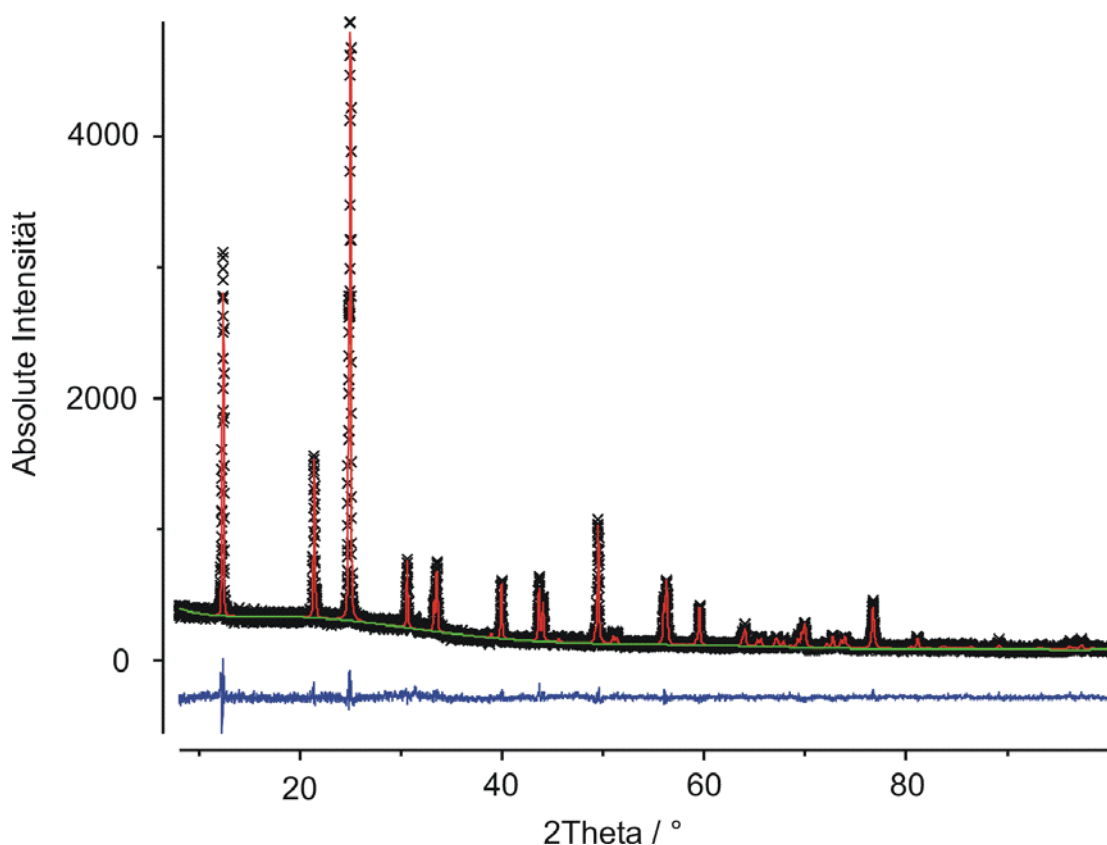
Tabelle 7.11: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	$\text{Li}_{6.27}\text{B}_{18}\text{O}_{0.95}$
Formelgewicht [g / mol]	253.29
Kristallsystem	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 8.199(1) c = 4.137(1)
Zellvolumen [Å ³]	240.84(1)
Raumgruppe	<i>P6 / mmm</i> (Nr. 191)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.748
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor ($2\theta_{\text{eff}} = 8^\circ$)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$
Messbereich	$8^\circ < 2\theta < 100^\circ$
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5° , 470
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0786
Rp ^{a)}	0.0603
red. χ^2 ^{a)}	1.286

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.12: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Li}_{6,27}\text{B}_{18}\text{O}_{0,95}$ ($\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen).

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
B1	12q	0.4524(2)	0.1239(2)	$\frac{1}{2}$	1.000	0.018(1)
B2	6i	$\frac{1}{2}$	0	0.7982(5)	1.000	0.020(1)
O1	1a	0	0	0	0.950(3)	0.029(1)
Li1	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	0.79(1)	0.012(3)
Li2A	6l	0.1409(6)	0.282(1)	0	0.525(7)	0.036(3)
Li2B	6j	0.225(5)	0	0	0.136(6)	0.036(3)
Li3	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.72(2)	0.029(6)

Bild 7.20: Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_{6,27}\text{B}_{18}\text{O}_{0,95}$ ($\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_x$ vor den BE-Zyklen): Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar.

In der Tabelle 7.13 sind sich die verschiedenen Phasen mit ihren Gitterkonstanten gegenübergestellt. Deutlich ersichtlich ist dabei die Zellvergrößerung durch den Waschvorgang; die Gitterkonstanten wachsen in allen drei Raumrichtungen um

ca. 0.4 - 0.5 Å an, was gleichbedeutend mit einer Aufweitung der Kanäle ist. Dieser Effekt kann sowohl durch einen erhöhten Platzbedarf in den Kanälen, wie auch durch eine erhöhte Repulsion zwischen den Boratomen infolge geringerer Kationendichte erklärt werden. Bemerkenswert sind zudem die deutlich erhöhten isotropen Auslenkungsparameter der Atome in den Kanälen als Folge des Waschvorgangs und der BE-Zyklen.

Tabelle 7.13: Vergleich der verschiedenen Li_6B_{18} -Phasen; \bar{U}_{iso} entspricht dem statistischen Mittel der isotropen Auslenkungsparameter aller Atome in den Kanälen.

Phase	Zusammensetzung	Gitterkonstanten	\bar{U}_{iso} [Å ²]	Quelle
Vor Waschen	$\text{Li}_{6.27}\text{B}_{18}\text{O}_{0.95}$	a = 8.199(1) Å c = 4.137(1) Å	0.03(1)	Diese Arbeit
Nach Waschen	$\text{Li}_{4.01}\text{B}_{18}\text{O}_{0.86}$	a = 8.245(1) Å c = 4.185(1) Å	0.09(7)	Diese Arbeit
Nach Waschen und H ₂	$\text{Li}_{3.76}\text{B}_{18}\text{O}_{0.71}$	a = 8.240(1) Å c = 4.196(1) Å	0.3(2)	Diese Arbeit
Ohne Waschen	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$	a = 8.213(4) Å c = 4.147(2) Å	0.056	Wörle [16]

7.2.5 Zusammenfassung

Die in der Literatur [16] als $\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ beschriebene luftempfindliche Phase vermag deutliche Mengen an Wasserstoff aufzunehmen. Wird sie vorgängig zur Beladung mit entgastem Wasser gewaschen, so kann sie an Luft gelagert werden und steigert ihre Aufnahmefähigkeit um knapp 80%. Bei der Desorption können jeweils zwischen 50 und 60% des Wasserstoffs wieder freigesetzt werden. Alle untersuchten Proben verloren ihre Speicherfähigkeit unter den gewählten Bedingungen jedoch schon nach der zweiten Beladung fast vollständig.

Tabelle 7.14: Speichertechnische und strukturelle Ergebnisse zur Phase Li_6B_{18} .

	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ ohne Waschen	$\text{Li}_6\text{B}_{18}(\text{Li}_2\text{O})_{0.92}$ gewaschen
Reversible Speicherdichte unter Standardbedingungen	0.41(3) Gew.% H_2 103(8) Mol% H_2	0.73(6) Gew.% H_2 172(14) Mol% H_2
Gitterkonstanten und Zusammensetzung vor BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	$\text{Li}_{6.27}\text{B}_{18}\text{O}_{0.95}$ $a = 8.199(1) \text{ \AA}$ $c = 4.137(1) \text{ \AA}$	$\text{Li}_{4.01}\text{B}_{18}\text{O}_{0.86}$ $a = 8.245(1) \text{ \AA}$ $c = 4.185(1) \text{ \AA}$
Gitterkonstanten und Zusammensetzung nach BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	Nicht verfeinert.	$\text{Li}_{3.76}\text{B}_{18}\text{O}_{0.71}$ $a = 8.240(1) \text{ \AA}$ $c = 4.196(1) \text{ \AA}$

7.3 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$

7.3.1 Zur Struktur

Das von Nesper et al. beschriebene $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ enthält ein Siliciumteilgerüst aus trigonal planaren Si_4 -Einheiten und planaren Si_5 -Ringen [17-19]. Die Fünfringe stapeln sich entlang der [100]-Richtung ekliptisch zu Säulen. In deren Achsen verläuft ein Strang aus Lithiumatomen, wobei diese sandwichartig zwischen den Ringebenen zu liegen kommen. Fünf weitere Lithiumatome koordinieren jeden Si_5 -Ring an seiner Peripherie, wodurch eindimensional unendliche Stränge der Zusammensetzung ${}^\infty[\text{Li}_6\text{Si}_5]$ resultieren. Diese Stränge sind ihrerseits in [001]-Richtung gestapelt und bilden Schichten parallel (010).

Zwischen diesen Schichten liegt eine Spiegelebene auf $(x, \pm 1/4, z)$, welche die Si₄-Sterne enthält. Diese sind entlang [100] in jeweils zweisträngigen Bahnen wie ineinander greifende Glieder eines Reissverschlusses aufgereiht. Jeweils zwölf Lithiumatome koordinieren einen Si₄-Stern zu einer zweiten eindimensional unendlichen Teilstruktur der Form ${}^1[\text{Li}_{12}\text{Si}_4]$.

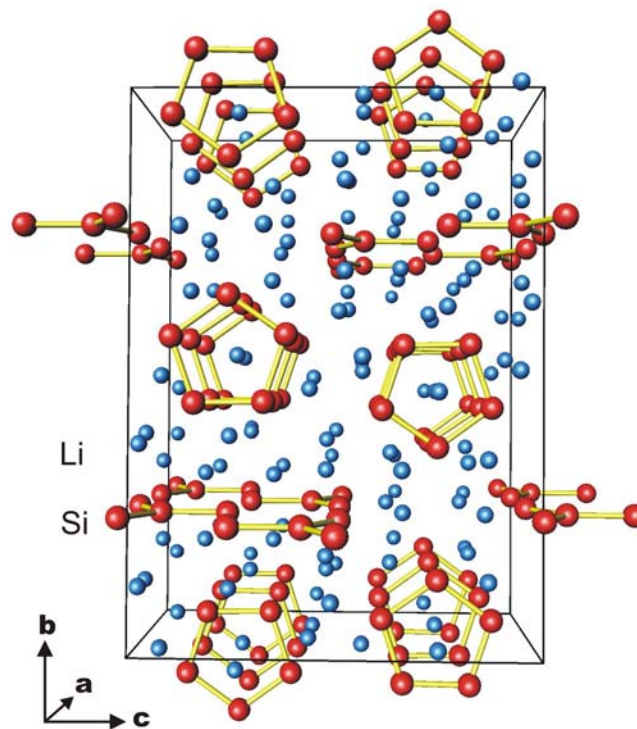


Bild 7.21: Perspektivische Darstellung der Struktur von Li₁₂Si₇.

Die Aufteilung von Li₁₂Si₇ in die entlang [100] eindimensional unendlichen Teilstrukturen gemäss $(\text{Li}_{12}\text{Si}_7)_2 = {}^1[\text{Li}_{12}\text{Si}_4]({}^1[\text{Li}_6\text{Si}_5])_2$ erleichtert nicht nur das räumliche Erfassen der Kristallstruktur, sondern auch das Verständnis der elektronischen Verhältnisse. Die in den Teilstrukturen enthaltenen Strukturelemente des Siliciums lassen sich gemäss dem Zintl-Klemm-Konzept als Polyanionen der Formen Si₄⁸⁻ bzw. Si₅⁸⁻ beschreiben, wobei diese isoelektronisch mit dem Carbonatanion bzw. dem Cyclopentenmolekül sind. Die oben beschriebene Fragmentierung lässt sich demnach zur Form $(\text{Li}_{12}\text{Si}_7)_2 = ({}^1[\text{Li}_{12}\text{Si}_4]^{4+})({}^1[\text{Li}_6\text{Si}_5]^{2-})_2$ erweitern.

7.3.2 Untersuchungen zur Speicherfähigkeit

Ein typischer Verlauf für einen Messzyklus von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ist im Bild 7.22 dargestellt.

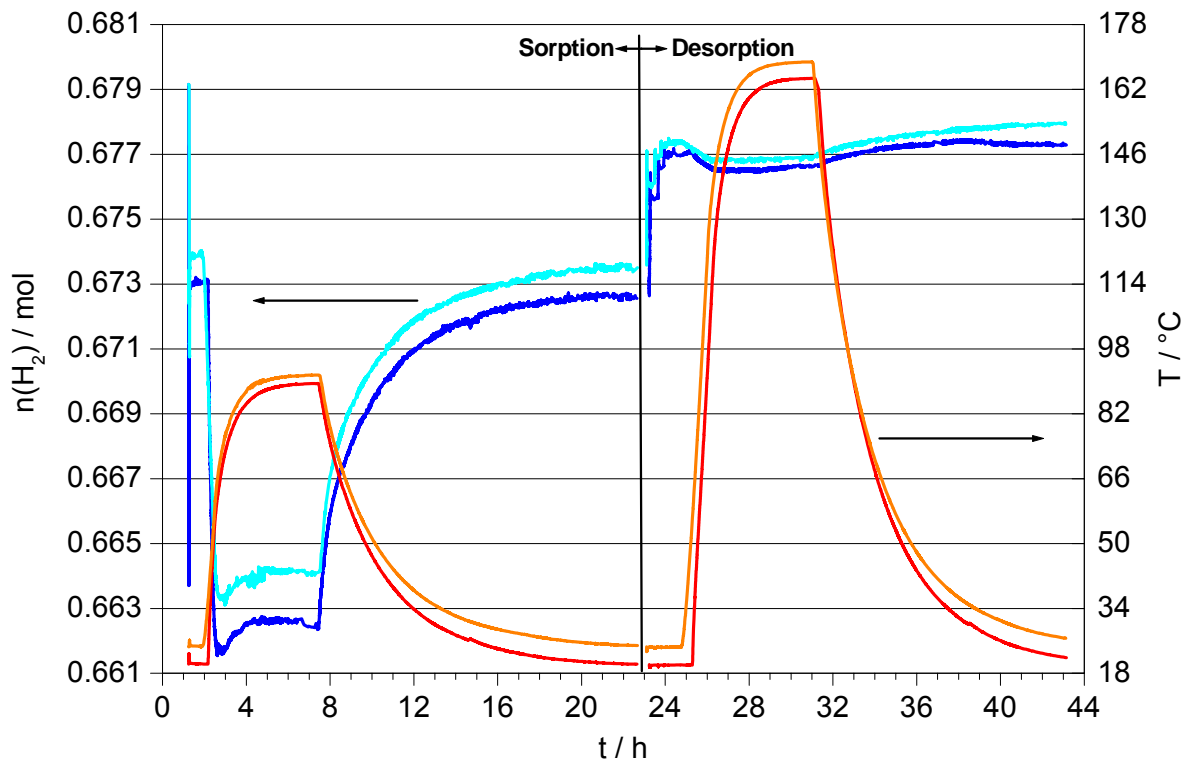


Bild 7.22: Erster Zyklus einer Standardmessung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Über die ersten drei BE-Zyklen wurden durchschnittlich $1.20(17)$ mmol Wasserstoff pro Gramm Substanz sorbiert. Davon konnten im Schnitt jedoch nur $30(8)\%$ wieder freigesetzt werden. Dies entspricht einer reversibel umgesetzten Wasserstoffmenge von $0.40(6)$ mmol. Unter Berücksichtigung der Probenmassen wird die reversible Speicherdichte zu $0.43(6)$ Gew.%, bzw. zu $59(8)$ Mol% Wasserstoff bestimmt. Dies entspricht einer theoretischen Summenformel des reversibel beladenen Zustandes von durchschnittlich $\text{Li}_{12}\text{Si}_7\text{H}_{1.2(2)}$. Diese Werte sind jedoch mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet, was v.a. auf chemische Ursachen zurückzuführen ist, wie weiter unten ausgeführt wird.

Der Umstand, dass in jedem Zyklus stets beträchtliche Mengen an Wasserstoff irreversibel gebunden wurden, wie auch die Erfahrungen aus den MK-Messungen betreffend der Bildung einer zweiten Phase (siehe Kapitel 6.7, S.97) deuten noch auf weitere Prozesse neben der Speicherung hin. Auch in den Einzelmessungen konnte

die im Kontrast zur grauen Farbe von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ auffallend violett schimmernde Phase des $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ beobachtet werden. In einem Probenträger wurde nach einer Einzelmessung folgende Situation vorgefunden:

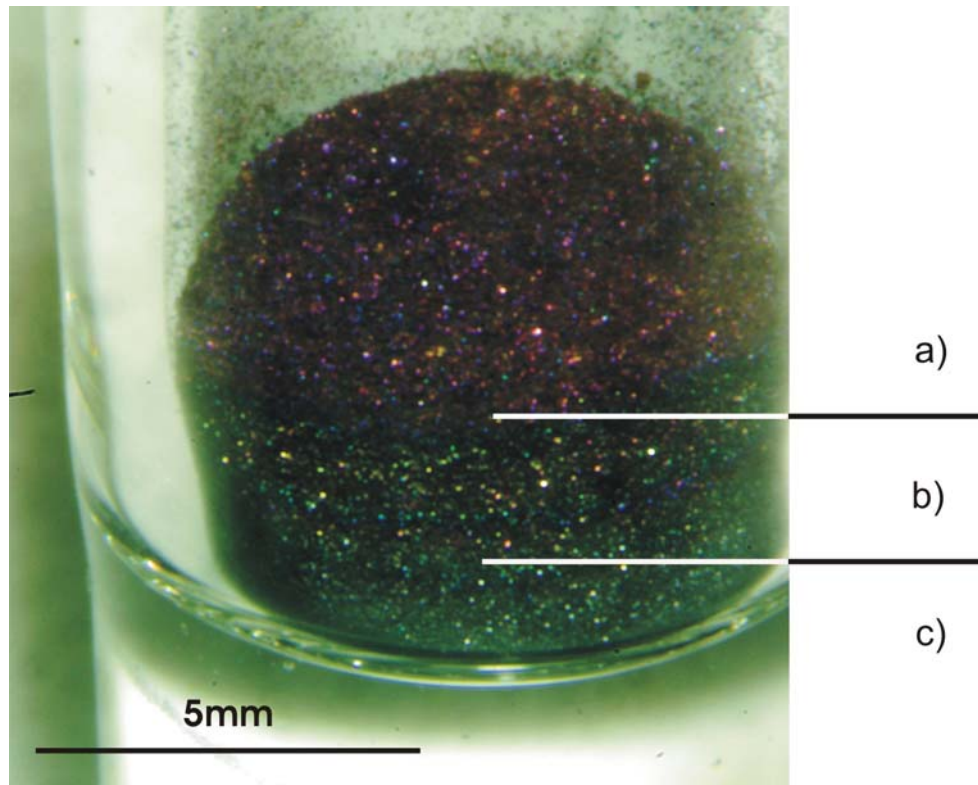


Bild 7.23: Detailaufnahme eines Probenträgers mit $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ nach einer Einzelmessung. Eingezeichnet sind die ungefähren Grenzen der Probenaufteilung für die Röntgenpulverdiffraktometrie: a) Oberer Probenbereich der violetten, zusammengebackenen Phase, b) Mittlerer Bereich mit mehreren, verschieden farbigen Schichten, c) Unterer Bereich mit weitgehend homogener graufarbener Phase.

Die oberste Schicht der Probe zeigte einen violetten Glanz (Bereich a)). In tieferen Lagen waren verschiedene weitere Schichtungen zu erkennen, die in diversen Farben von blau-violett bis gold-grün schimmerten (Bereich b)). Offensichtlich hatten sich in den BE-Zyklen verschiedene Phasen gebildet, die dann in Schichten von den zeitlichen Abläufen zeugten.

Die verschiedenen Schichten wurden in drei Portionen vorsichtig abgetragen (Bereiche a-c)), in Glaskapillaren abgefüllt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Beim Abtragen der Schichten erwies sich die oberste violette Schicht als eine zusammengesinterte Schicht, während die darunter liegenden Phasen aus lockerem Pulver bestanden. Die so erhaltenen Diffraktogramme sind im folgenden Bild dargestellt:

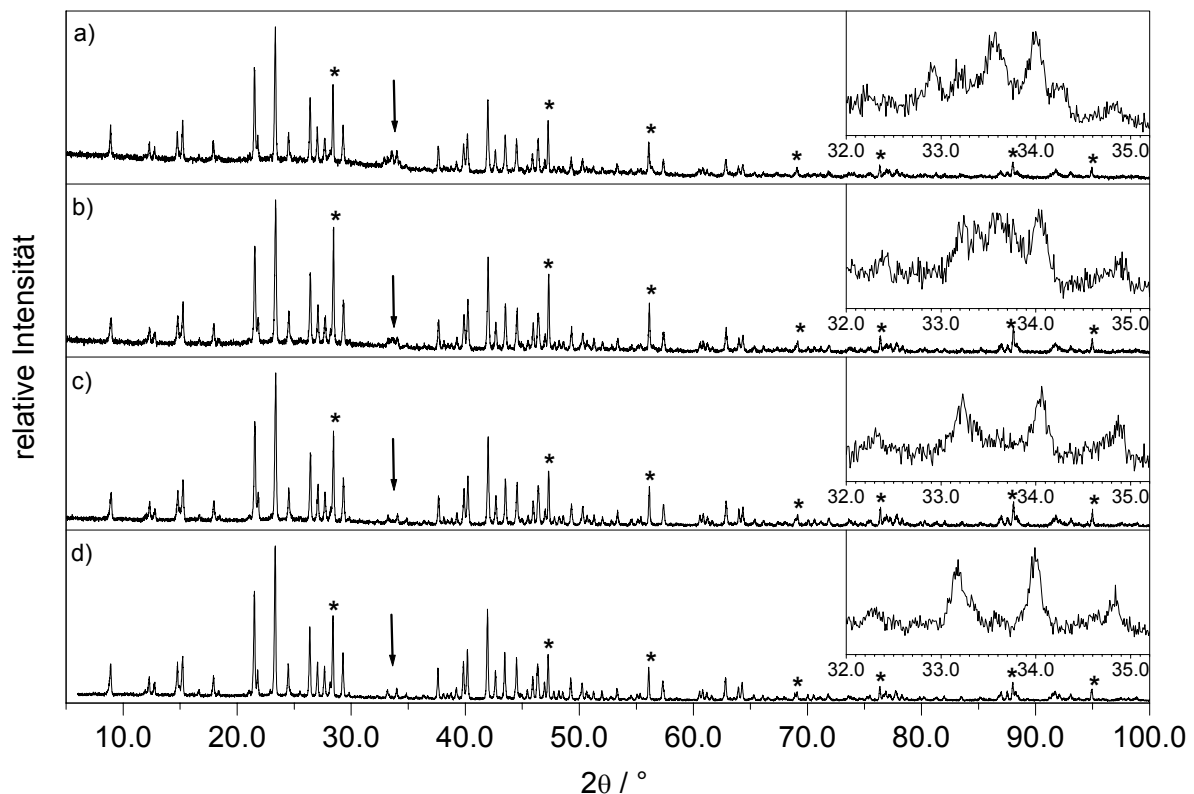


Bild 7.24: Röntgenpulverdiffraktogramme einer $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Probe nach einer Einzelmessung im Vergleich mit der Ausgangsprobe; Dargestellt sind die Diffraktogramme der drei Produktbereiche (vergleiche Bild 7.23) und der Ausgangsprobe: a) Diffraktogramm des oberen Produktbereichs, b) Diffraktogramm des mittleren Produktbereichs, c) Diffraktogramm des unteren Produktbereichs, d) Diffraktogramm der Ausgangsprobe; Mit einem Stern sind die Reflexlagen von elementarem Silicium (Edukt) markiert; Die eingefügten Diffraktogramme zeigen je einen Ausschnitt der zugehörigen Übersicht im Bereich von $32.0^\circ < 2\theta < 35.2^\circ$.

Die anhand ihrer auffälligen violetten Farbe eindeutig als $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ identifizierte Phase konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Die Kristallite waren entweder zu klein, oder aber die Phase hatte sich nur oberflächlich in einer dünnen Schicht gebildet, was in der Tat Sinn macht.

Auf den ersten Blick sind zwischen den drei Diffraktogrammen keine Unterschiede auszumachen. Im Winkelbereich von $32^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ (im Bild 7.24 mit Pfeilen markiert) weisen die drei Probenbereiche jedoch deutliche Differenzen auf. Insbesondere ist hierbei ein Vergleich mit der Ausgangsprobe interessant.

Die Beugungsmuster der Ausgangsprobe und der Produkte zeigen auf den ersten Blick keine deutlichen Unterschiede. Insbesondere gelang es in den Einzelmessungen nicht mehr, die in den MK-Messungen gefundene vollständige Umsetzung (siehe Kapitel 6.7, S.97) vom grauen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ in die violette Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ zu reproduzieren. Die im Bild 7.23 beobachtete obere Produktschicht kann jedoch

aufgrund ihrer Farbe eindeutig Li₁₄Si₆ zugeordnet werden. Zwar konnte diese Phase mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht nachgewiesen werden, dennoch zeigen die gemessenen Diffraktogramme interessante Einzelheiten.

Vergleicht man die Winkelbereiche von $32.0^\circ < 2\theta < 35.2^\circ$ der drei Produktbereiche nach der Wasserstoffbehandlung mit jener der Ausgangsprobe, so sind die Diffraktogramme der Ausgangsprobe und jenes des unteren Produktbereichs weitgehend identisch. Hingegen zeigen der mittlere und vor allem der obere Produktbereich deutliche Unterschiede. So treten bei diesen Diffraktogrammen zusätzliche Reflexe bei ca. $2\theta = 33.54^\circ$ (beide Probenbereiche) und bei $2\theta = 32.91^\circ$ (nur oberer Probenbereich) auf. Diese neu auftretenden Reflexe konnten keiner Phase in den Systemen Li / Si / H / Nb / O / N schlüssig zugeordnet werden. Sie könnten jedoch im Zusammenhang mit den farblichen Beobachtungen (vergleiche Bild 7.23, S.139) Hinweise auf Vorgänge liefern, die in Gegenwart von Wasserstoff ablaufen. Sowohl Farben, wie auch die Diffraktogramme deuten darauf hin, dass höher gelegene Bereiche im Probenträger stärker in Wechselwirkungen mit Wasserstoff involviert waren als tiefer gelegene. Eine mögliche Ursache davon wäre, dass im Zuge der BE-Zyklen sich an der Oberfläche die oben schon erwähnte gesinterte Schicht des oberen Bereichs gebildet hat. Durch diese Isolation der unteren Bereiche und einem Verbrauch des Wasserstoffs am oberen Bereich könnte ein Konzentrationsgradient innerhalb des Probenträgers zustande gekommen sein, welcher für die beobachteten Unterschiede verantwortlich ist.

Dieser Erklärung steht jedoch die ausgezeichnete Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs entgegen. Die Probe befand sich bei dieser Messung total während 19 Tagen unter Wasserstoff, davon 15 Tage unter Standardsorptions- und vier Tage bei Standarddesorptionsbedingungen. Es ist somit schwer vorstellbar, dass gewisse Bereiche nie mit Wasserstoff in Kontakt gekommen sein sollen. Allerdings könnte ein Wasserstoff - Silan - Gasgleichgewicht zu anderen lokalen Bedingungen beitragen und eine Erklärung für die beobachtete Schichtung liefern.

Womöglich zeigt das System auch eine relativ schnelle Kinetik und die beobachteten Begebenheiten stellen vor allem das Resultat der letzten, die Serie abschliessenden Standardbeladung dar.

Ein weiterer möglicher Erklärungsansatz wäre jener eines Transportphänomens. Im Zuge der Serie könnte Lithium in die höher gelegenen Bereiche diffundiert sein und sich dort die lithiumreichere Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ gebildet haben. Damit gingen die in der mittleren Phase beobachteten Ringe allenfalls auf eine lithiumarme Phase zurück. Ob die Temperaturunterschiede innerhalb der geringen Probenausdehnung von knapp einem Zentimeter für eine Transportreaktion ausreichen, ist dato schwierig zu beantworten. Womöglich sind die beobachteten Unterschiede innerhalb der drei Bereiche auch das Resultat von mehreren der diskutierten Prozesse.

7.3.3 Synthetische Untersuchungen

Aufgrund der Beobachtungen in den MK-Messungen bezüglich der vermuteten Umwandlung von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zu $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ wurden parallel zu den Speicherexperimenten synthetische Untersuchungen getätigt.

Die Synthese von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ nach Nesper et al. [18] wurde in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, um den Einfluss auf die Bildung der Phase und allfällige Einlagerungen in das Gitter zu testen. Zu diesem Zweck wurde die Synthese mit ca. 5 Mol% Lithiumhydrid ergänzt, der Gesamtgehalt an Lithium jedoch beibehalten. Um eine möglichst vollständige Zersetzung des Lithiumhydrids zu gewährleisten ($T_{\text{Zers.}}(\text{LiH}) = 972 \text{ °C}$) wurde die Synthesetemperatur von 950 °C [18] auf 1000 °C erhöht. Das Diffraktogramm einer so erhaltenen Probe ist im Vergleich mit einer entsprechenden Synthese ohne Lithiumhydrid in Bild 7.25 dargestellt.

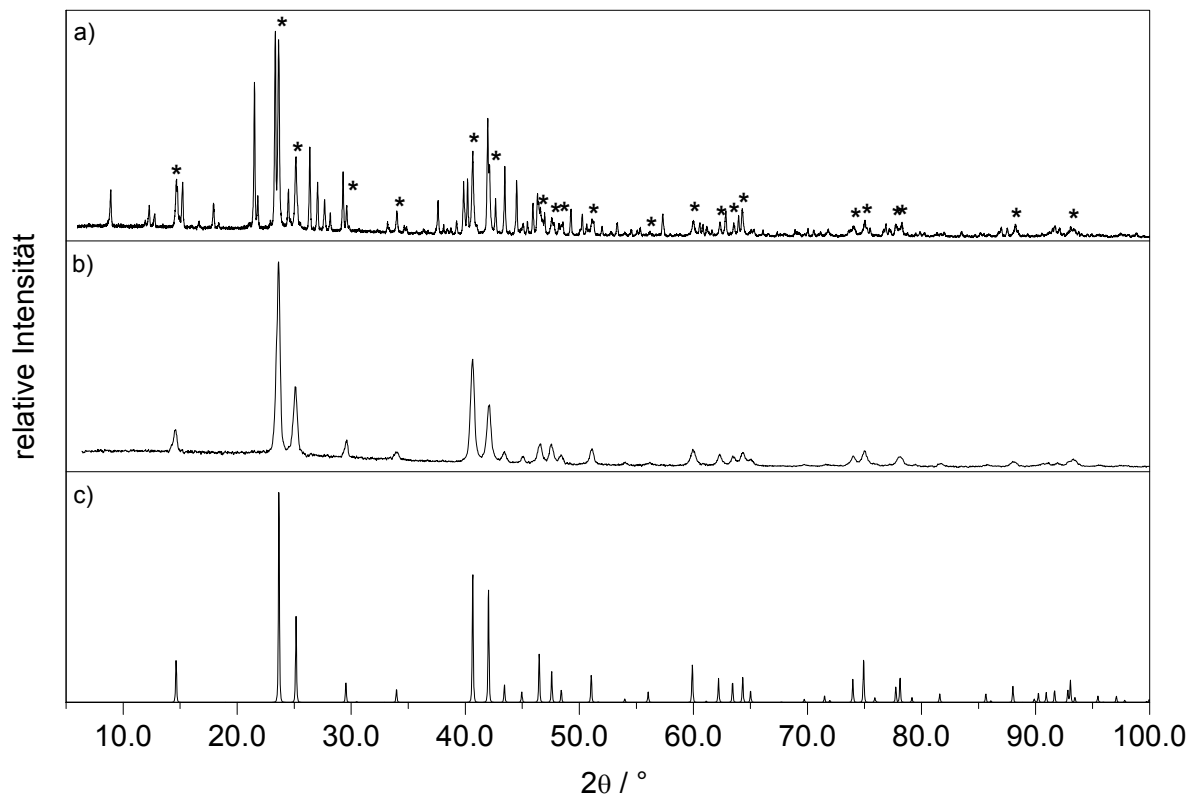


Bild 7.25: Röntgenpulverdiffraktogramme von Li₁₂Si₇-Synthesen mit und ohne Lithiumhydrid: a) Diffraktogramm des Produktes einer Li₁₂Si₇-Synthese gemäss [18] (mit Sternen sind die Reflexlagen von Li₁₄Si₆ markiert), b) Diffraktogramm des Produktes einer Li₁₂Si₇-Synthese nach [18] mit Zusatz von Lithiumhydrid, c) Diffraktogramm von Li₁₄Si₆ aus Einkristalldaten berechnet gemäss [99].

Das erste Diffraktogramm zeigt das Produkt einer Synthese von Li₁₂Si₇ nach Nesper et al. [18]. Als Nebenprodukt entstand nach dieser Vorschrift stets auch Li₁₄Si₆. Wurden nun 5 Mol% des Lithiums in dieser Synthese durch entsprechende Mengen Lithiumhydrid ersetzt, so erhielt man oft phasenreines Li₁₄Si₆. Die Phase Li₁₂Si₇ wurde mit diesen Stöchiometrien in Gegenwart von Lithiumhydrid höchstens in Spuren gebildet. Es scheint somit, dass die Gegenwart von Wasserstoff einen Einfluss auf die Produktverteilung hat.

Um die Phase Li₁₂Si₇ ohne das Nebenprodukt Li₁₄Si₆ zu erhalten, wurde die Synthese mit leichtem Siliciumüberschuss (40 Mol% statt 37 Mol%) durchgeführt, ebenso die entsprechende Synthese in Gegenwart von Lithiumhydrid. Die Diffraktogramme der so erhaltenen Produkte sind im Bild 7.26 dargestellt.

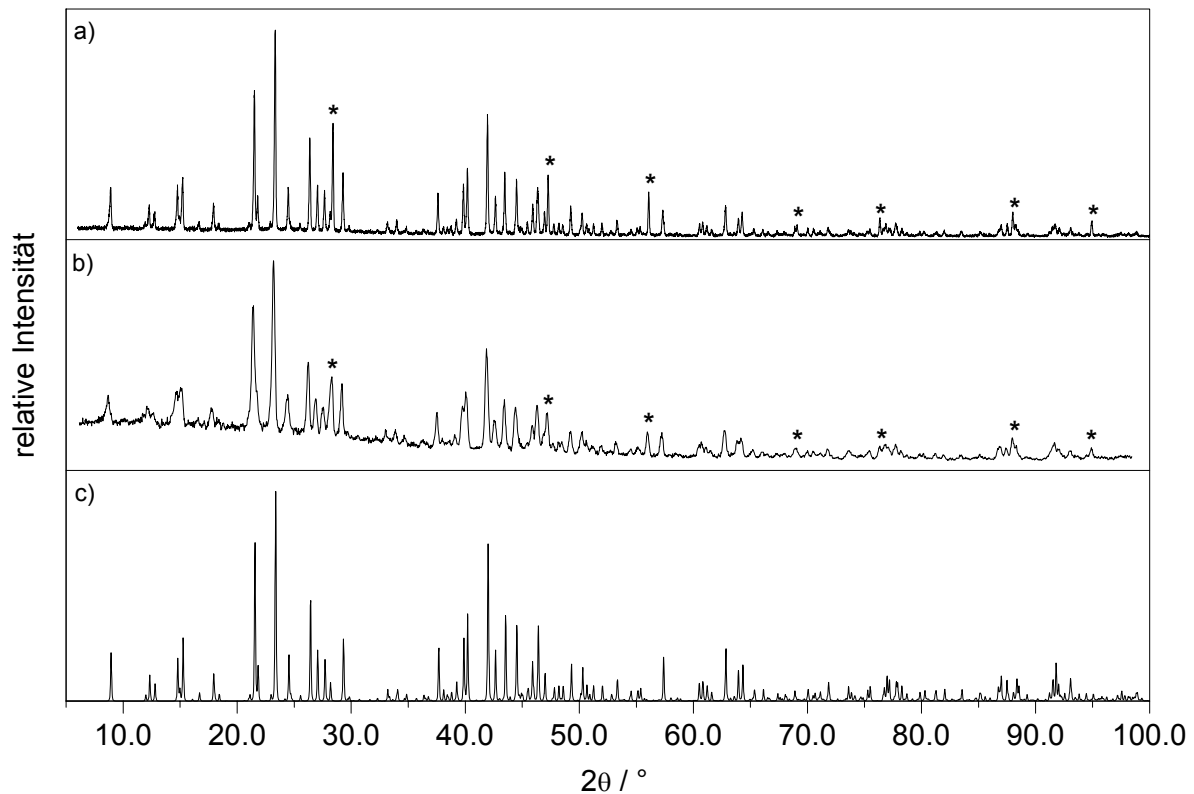


Bild 7.26: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Synthesen mit und ohne Lithiumhydrid: a) Diffraktogramm des Produktes einer $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Synthese mit leichtem Überschuss an Silicium, b) Diffraktogramm des Produktes der entsprechenden $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ -Synthese mit Zusatz von Lithiumhydrid, c) Diffraktogramm von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ aus Einkristalldaten berechnet gemäss [18]; mit Sternen sind die Reflexlagen von Silicium markiert.

Bei diesen Synthesen mit Siliciumüberschuss ist Gegensatz zur Synthese mit Lithiumüberschuss nach Nesper et al. [18] kein $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ nachweisbar, einzig etwas Silicium (Edukt) liegt neben $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ vor. Der in den Reaktionen mit Lithiumüberschuss beobachtete Einfluss des Lithiumhydrids trat in den Synthesen mit Siliciumüberschuss somit nicht mehr auf.

Weiterführende strukturelle Untersuchungen mussten die Frage klären, ob nun tatsächlich Wasserstoff einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat bzw. in die Struktur des $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ eingebaut wird und so allenfalls diese Phase zu stabilisieren vermag. Zu diesem Zweck wurden einerseits Einkristalluntersuchungen an den mit Lithiumhydrid hergestellten Proben durchgeführt (die aus den BE-Zyklen erhaltenen Proben enthielten keine geeigneten Kristalle für Einkristalluntersuchungen). Andererseits wiederholte man jene Synthesen mit Lithiumdeuterid und führte an diesen Proben Neutronenbeugungsexperimente durch.

7.3.4 Strukturelle Untersuchungen

Die strukturelle Charakterisierung des in Gegenwart von Lithiumhydrid hergestellten Li₁₄Si₆ erfolgte an einem rhomboedrischen Kristall. Für die Datensammlung wurde ein STOE-Diffraktometer mit Flächendetektor (IPDS; Graphit-Monochromator, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet.

Die Analyse der systematischen Auslöschungen steht mit den fünf Raumgruppen $R\bar{3}$ (Nr. 148), R3 (Nr. 146), R3m (Nr. 160), R32 (Nr. 155) und $R\bar{3}m$ (Nr. 166) in Einklang. Die Strukturbestimmung erfolgte in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit Hilfe direkter Methoden. Wegen der grossen Auslenkungsparameter der Li1- und Li2-Atome wurde eine Unterbesetzung beider Lagen angenommen. Durch die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren resultieren 0.63(7) (für Li1) und 0.91(5) (für Li2), was einer Zusammensetzung von Li_{13.35}Si₆ entspricht (siehe Tabelle 7.15). Nach der numerischen Absorptionskorrektur und der anisotropen Verfeinerung aller Auslenkungs- und Ortsparameter betragen die Gütefaktoren $R_1 = 0.0258$ und $wR_2 = 0.0662$. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung von Li_{13.35}Si₆ sind in Tabelle 7.15 bis Tabelle 7.18 aufgeführt.

Die aus den Einkristalluntersuchungen gewonnenen kristallographischen Daten sowie die Zusammensetzung zeigen im Rahmen der Standardabweichungen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten [99].

Tabelle 7.15: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Li}_{13.35}\text{Si}_6$.

Zusammensetzung	$\text{Li}_{13.35}\text{Si}_6$
Molmasse [g/mol]	261.19
Kristallabmessung [mm]	0.25 x 0.15 x 0.15
Elementarzelle [Å]	a = 4.436(1) c = 18.095(4)
Zellvolumen [Å ³]	308.4(1)
Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 1
Dichte ρ (berechnet) [g/cm ³]	1.406
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.613
F(000)	124
Temperatur [°C]	20
Datensammlung	Scanner STOE IPDS
Monochromator; Wellenlänge	Graphit-Monochromator; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$
Detektorabstand [mm]; Messmethode	80 mm; $\varphi = 0 - 200^\circ$; $\Delta\varphi = 1.5^\circ$; 4 min.
Messbereich [°]	$2.9 < 2\theta < 48.4$
h(min), h(max); k(min), k(max); l(min), l(max)	-5, +4; -4, +5; -18, +18
Zahl gemessener Reflexe	605
Unabhängige Reflexe	69 [R(int) = 0.0486]
Absorptionskorrektur	Numerisch
Strukturlösung	SHELXS-97 (Direkte Methoden)
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 (Kleinste Fehlerquadrate auf der Basis von F^2)
Zahl verfeinerter Parameter	14
Restraints	0
R-Werte für alle Daten	$R_1 = 0.0258$, $wR_2 = 0.0662$
Goodness of Fit (GooF) für F^2	1.175
Gewichtungsschema	a = 0.0436, b = 0.4542
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.338 und -0.164

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.3 (S.33).

Tabelle 7.16: Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, Besetzungsfaktoren sowie Wyckoff-Lagen von Li_{13.35}Si₆. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U _{eq} [Å ²]
Li1	3b	0	0	0.5	0.63(7)	0.069(13)
Li2	6c	0	0	0.2084(6)	0.91(5)	0.040(5)
Li3	6c	0	0	0.3531(6)	1	0.036(3)
Si1	6c	0	0	0.0646(1)	1	0.017(1)

Tabelle 7.17: Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter von Li_{13.35}Si₆; Die Parameter U_{ij} sind definiert für exp[U₁₁h₂a*² + ... + 2U₂₃klb*c*].

Atom	U ₁₁ [Å ²]	U ₂₂ [Å ²]	U ₃₃ [Å ²]	U ₂₃ [Å ²]	U ₁₃ [Å ²]	U ₁₂ [Å ²]
Li1	0.08(17)	0.08(17)	0.050(20)	0	0	0.040(8)
Li2	0.046(6)	0.046(6)	0.026(8)	0	0	0.023(3)
Li3	0.021(3)	0.021(3)	0.066(7)	0	0	0.010(2)
Si1	0.018(1)	0.018(1)	0.017(1)	0	0	0.009(1)

Tabelle 7.18: Interatomare Abstände d für Li_{13.35}Si₆; n bezeichnet die Zahl der entsprechenden Abstände.

Atom-	Paar	d [Å]	n
Li1-	Li3	2.66(1)	2
	Li2	2.670(3)	6
	Si1	3.157(1)	4
Li2-	Si1	2.60(1)	1
	Li3	2.62(1)	1
	Li1	2.670(3)	3
	Si1	2.784(4)	3
Li3-	Li2	2.62(1)	1
	Li1	2.66(1)	1
	Li3	2.66(1)	3
	Si1	2.687(4)	3

Atom-	Paar	d [Å]	n
Si1-	Si1	2.339(2)	1
	Li2	2.60(1)	1
	Li3	2.687(4)	3
	Li2	2.784(4)	3

Die Neutronenbeugungsexperimente am Pulver des in Gegenwart von LiD hergestellten $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ erfolgte am HRPT des Paul-Scherrer-Instituts (Villigen, Schweiz) mittels thermischer Neutronen bei -271.55 °C (Kryostat). Bei der anschliessenden Rietveld-Verfeinerung benutzte man als Startsatz die Literaturwerte von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ [99]. Verfeinert wurden die Gitterkonstanten, die Besetzungen der Atomlagen, sowie die Profilkoeffizienten der Modelkurven (siehe Tabelle 7.19, Tabelle 7.20 und Bild 7.27).

Tabelle 7.19: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der in Gegenwart von LiD synthetisierten Phase $\text{Li}_{13.89}\text{Si}_6$ vor den BE-Zyklen.

Zusammensetzung	$\text{Li}_{13.89}\text{Si}_6$
Formelgewicht [g / mol]	264.94
Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.402(1) c = 18.020(1)
Zellvolumen [Å ³]	302.36(4)
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 1
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	1.433
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	-271.55 °C (Kryostat)
Messgerät	HRPT, PSD ³ He-Detektor
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; $\lambda = 1.1545\text{ Å}$
Messbereich	$4.5^\circ < 2\theta < 165^\circ$
Schrittweite, Messzeit [h]	0.05° , 28
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.0564
Rp ^{a)}	0.0426
red. χ^2 ^{a)}	10.04

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.20: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter der in Gegenwart von LiD synthetisierten Phase Li_{13.89}Si₆.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U _{iso} [Å ²]
Li1	3b	0	0	0.5	0.77(2)	0.015
Li2	6c	0	0	0.2064(3)	0.93(2)	0.015
Li3	6c	0	0	0.3546(3)	1.00	0.015
Si1	6c	0	0	0.0646(2)	1.00	0.035(1)

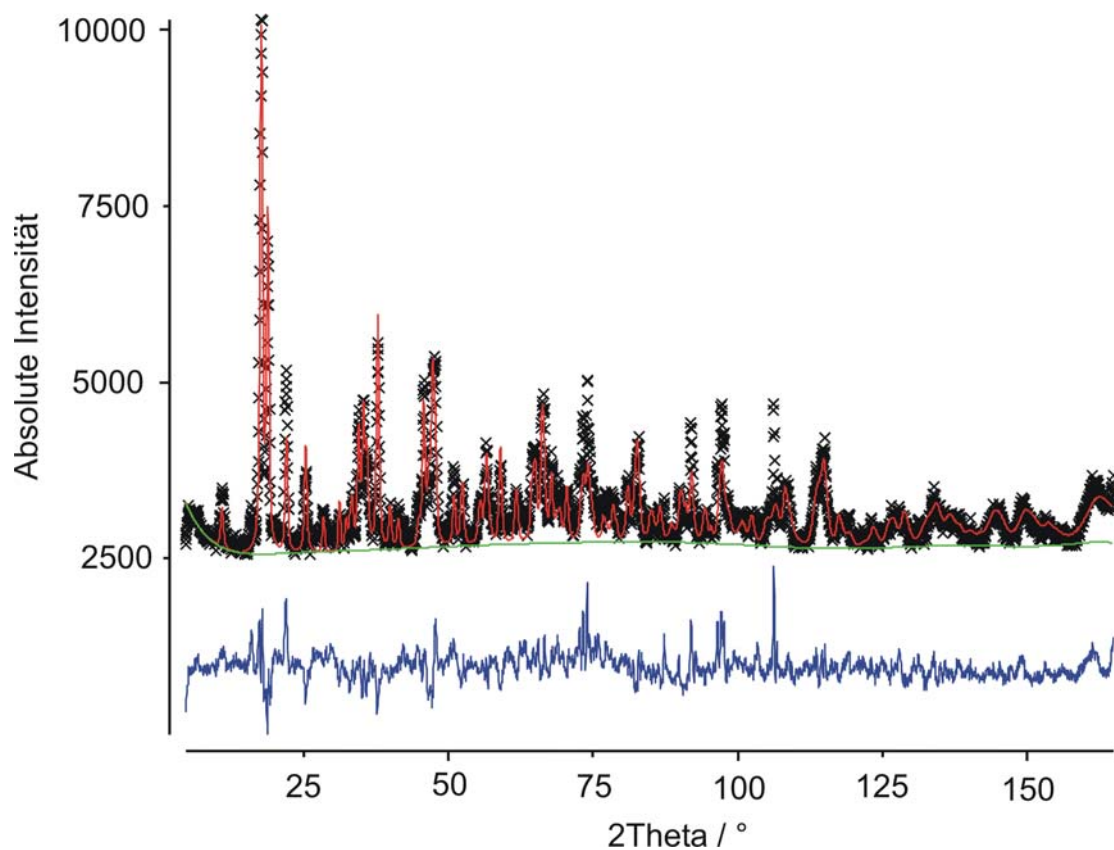


Bild 7.27: Rietveld-Verfeinerung der in Gegenwart von LiD synthetisierten Phase Li_{13.89}Si₆: Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen der Neutronenbeugung (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar.

Die Neutronenbeugungsdaten der in Gegenwart von LiD hergestellten Li_{13.89}Si₆-Probe liessen sich bei der Verfeinerung problemlos an die Literaturdaten von Li₁₄Si₆ anpassen. Die Anwesenheit von Deuterium auf Zwischengitterplätzen konnte aufgrund von fehlender Restkerndichte ausgeschlossen werden. Die Lithiumpositionen liessen sich ebenfalls gut mit den Literaturdaten beschreiben. Eine Mischbesetzung dieser Positionen mit Lithium und Deuterium konnte aufgrund der

grossen Unterschiede in den Streulängen von Lithium (-1.90 fm) und Deuterium (6.67 fm) ebenfalls ausgeschlossen werden.

Das experimentelle Beugungsmuster konnte jedoch nicht vollständig verstanden werden. Insbesondere der Reflex bei $2\theta = 106.25^\circ$ und die mangelnde Intensität im Bereich von $75^\circ < 2\theta < 100^\circ$ liessen sich nicht erklären. Weder das Aluminium des Kryostaten, noch allfälligen Verunreinigungen durch Indium (Dichtung des Messbehälters) ergeben Reflexe im Winkelbereich von 106° . Auch ein Einbezug von kristallinem Argon im Probenbehälter oder allfällige Vorzugsorientierungen führten zu keiner besseren Beschreibung des experimentellen Beugungsmusters. Eine Erklärung dieser Ungereimtheiten konnte nicht gefunden werden.

Als Konsequenz sowohl aus den Einkristall- wie auch aus den Neutronenmessungen kann ein Einbau von Wasserstoff bzw. Deuterium als Grund für die Bildung von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ anstatt $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ bei den Synthesen in Gegenwart von LiH bzw. LiD ausgeschlossen werden. Als plausible Erklärung für die beobachteten Produkte kann an dieser Stelle somit einzig die Bildung von Silanen im Syntheseverlauf angeführt werden. Liegt beim Erreichen der Zersetzungstemperatur von LiH bzw. LiD (972°C) noch elementares Silicium vor, so könnten sich flüchtige Silane bilden, wodurch die Schmelze ärmer wird an Silicium und sich dadurch die lithiumreichere Phase $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ anstelle von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ bilden würde. Diese für die Resultate der synthetischen Untersuchungen plausible Erklärung vermag hingegen nicht, die Beobachtungen in den Beladungsmessungen zu erklären. Unter den Bedingungen der Standardmessungen ist eine Reaktion von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ mit Wasserstoff zu Silanen unter Bildung von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ bisher nicht bekannt. Die beobachtete Entstehung von $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ in den Wasserstoffzyklen kann somit noch nicht schlüssig erklärt werden.

7.3.5 Zusammenfassung

Li₁₂Si₇ zeigte unter den Bedingungen der Standardmessungen eine deutliche Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff (siehe Tabelle 7.21). Die Desorption erreichte unter den gewählten Bedingungen jedoch nur ca. 30% bezüglich der sorbierten Mengen an Wasserstoff. Im Anschluss an die Beladungszyklen wurde in den Proben wiederholt die Phase Li₁₄Si₆ gefunden. Ein kausaler Zusammenhang zwischen den beträchtlichen Mengen an irreversibel sorbiertem Wasserstoff und der wiederholt beobachteten Bildung von Li₁₄Si₆ in den Beladungszyklen konnte auch mit synthetischen Untersuchungen nicht gefunden werden. SyntheseprozEDUREN zur Herstellung von Li₁₂Si₇ lieferten beim Zusatz von LiH bzw. LiD zwar Li₁₄Si₆ als Hauptprodukt. Weder in Einkristall-, noch in Neutronenbeugungsexperimenten konnte jedoch ein Einbau von Wasserstoff bzw. Deuterium in die Struktur nachgewiesen werden.

Tabelle 7.21: Speichertechnische und strukturelle Ergebnisse zur Phase Li₁₂Si₇.

Reversible Speicherdichte unter Standardbedingungen	0.43(6) Gew.% H ₂ 59(8) Mol% H ₂
Strukturelle Befunde aus XRD-Untersuchungen	Im Anschluss an Wasserstoffzyklen wurde wiederholt die Phase Li ₁₄ Si ₆ in der Probe nachgewiesen.
Synthesen von Li ₁₄ Si ₆ in Gegenwart von LiH bzw. LiD und die Untersuchung der Produkte mittels Röntgen- und Neutronenbeugung	Es konnten keine Hinweise auf einen Einbau von Wasserstoff bzw. Deuterium in die Struktur gefunden werden.

7.4 $K_8Zn_xGe_{46-x}$

7.4.1 Zur Struktur

$K_8Zn_xGe_{46-x}$ kristallisiert im Clathrat-I-Strukturtyp (siehe Bild 7.28), dessen Netzwerk aus Polyedern mit 20 (pentagonales Dodekaeder) und 24 Ecken (Tetraikaidekaeder) aufgebaut ist [37].

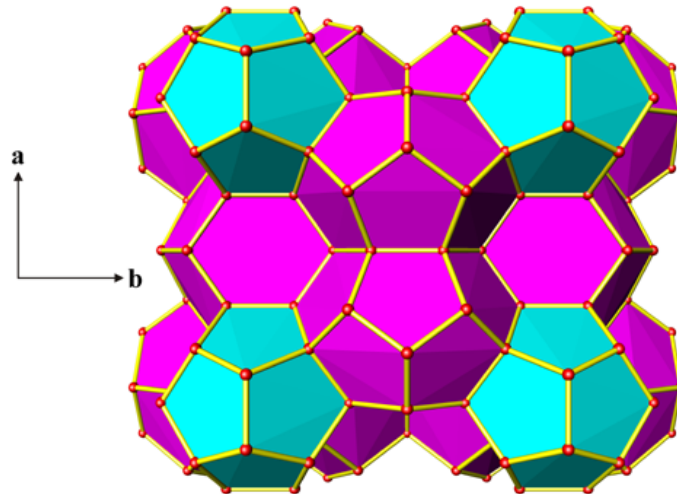


Bild 7.28: Kristallstruktur von $K_8Zn_xGe_{46-x}$ (Clathrat-I-Strukturtyp).

Das pentagonale Dodekaeder wird allein von Germaniumatomen aufgespannt, wohingegen im Gerüst des Tetraikaeders neben den Germanium- auch Zinkatome auftreten (vergleiche Bild 7.29). Die beiden Polyeder sind über Fünfringe kondensiert, wobei zwei Dodekaeder und sechs Tetraikaederaeder eine Einheitszelle bilden.

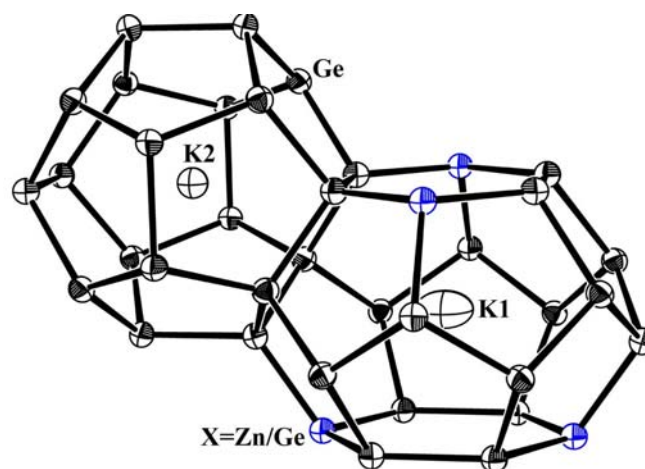


Bild 7.29: Perspektivische Darstellung der Koordinationssphäre der Kaliumatome in $K_8Zn_xGe_{46-x}$.

7.4.2 Untersuchungen zur Speicherefähigkeit

Die Hohlraumstruktur $K_8Zn_xGe_{46-x}$ wurde unter Standardbedingungen auf ihre Speicherefähigkeit hin getestet. Aufgrund der Vorversuche in den MK-Messungen (vergleiche Kapitel 6.5, S.85) wurde vorrangig eine Physisorption erwartet, was durch die Einzelmessungen auch bestätigt wird (siehe Bild 7.30).

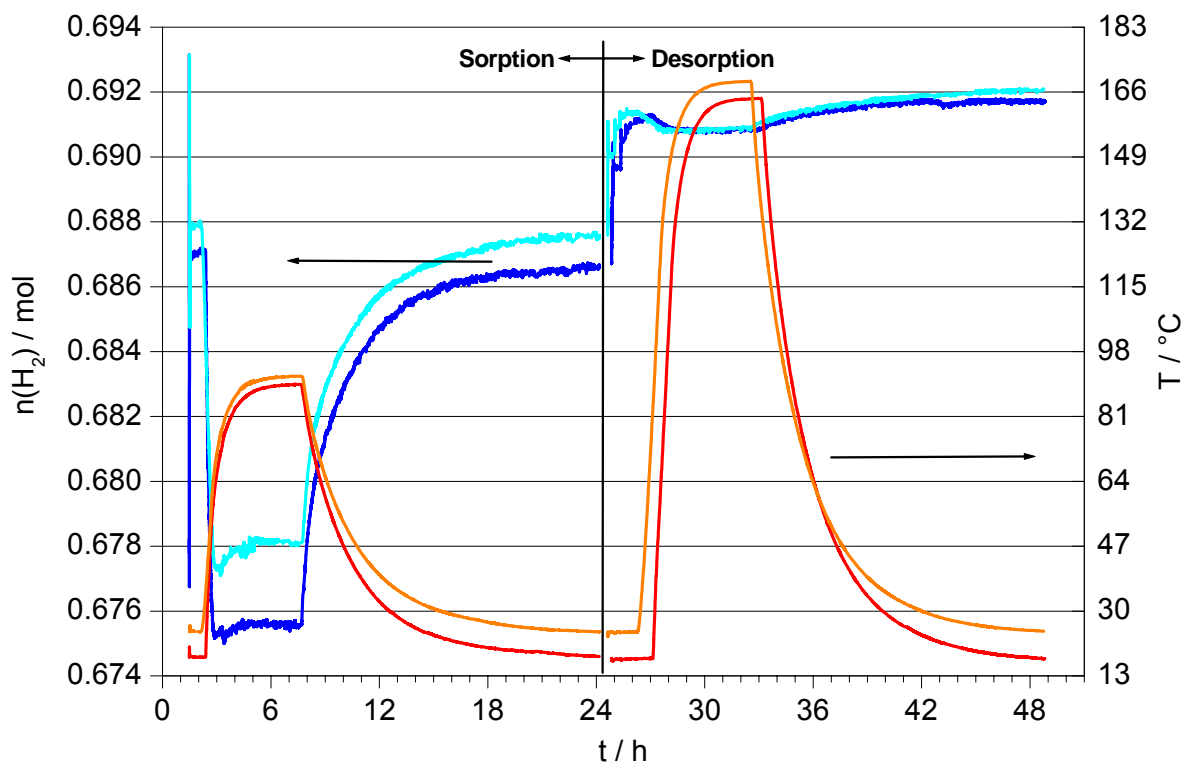


Bild 7.30: Standardmessung zum Speicherverhalten von $K_8Zn_xGe_{46-x}$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Im Aufdruckbereich des Sorptionsteils zeigte das Clathrat schon weitgehend seine volle Sorptionskapazität von durchschnittlich 0.24(3) Gew.% bzw. 440(33) Mol% Wasserstoff. Wie schon in den MK-Messungen beobachtet, ist die Menge an sorbiertem Wasserstoff fast ausschliesslich eine Funktion des Druckes. Einzig im Sorptionsteil zeigt die Phase bei erhöhter Temperatur eine etwas höhere Sorptionsfähigkeit. Durch den isochoren Teilbereich der Sorption erhöht sich die Menge an sorbiertem Wasserstoff jedoch nicht nachhaltig, es bleibt nach Erreichen der Raumtemperatur bei der schon im Aufdruckbereich sorbierten Gasmengen. Sobald der Druck zu Beginn des Desorptionsteils gesenkt wird, setzt das Clathrat auch wieder knapp 90% des sorbierten Wasserstoffs frei.

Unter den Druckbedingungen des Desorptionsteils (1.2 bar Wasserstoff) ist anschliessend keine Sorption mehr zu beobachten. Dieses Verhalten des Clathrates weist stark auf eine Physisorption hin, wobei wohl nur schwache Oberflächenattraktionen stattfinden, die bei Drucksenkung den Entropiegewinn des Gases nicht aufzuwiegen vermögen.

7.4.3 Strukturelle Untersuchungen

Die Untersuchungen der Proben vor und nach den BE-Zyklen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ergaben wie schon in den MK-Messungen keinerlei Hinweise auf strukturelle Veränderungen durch Einwirken von Wasserstoff (vergleiche Bild 7.31).

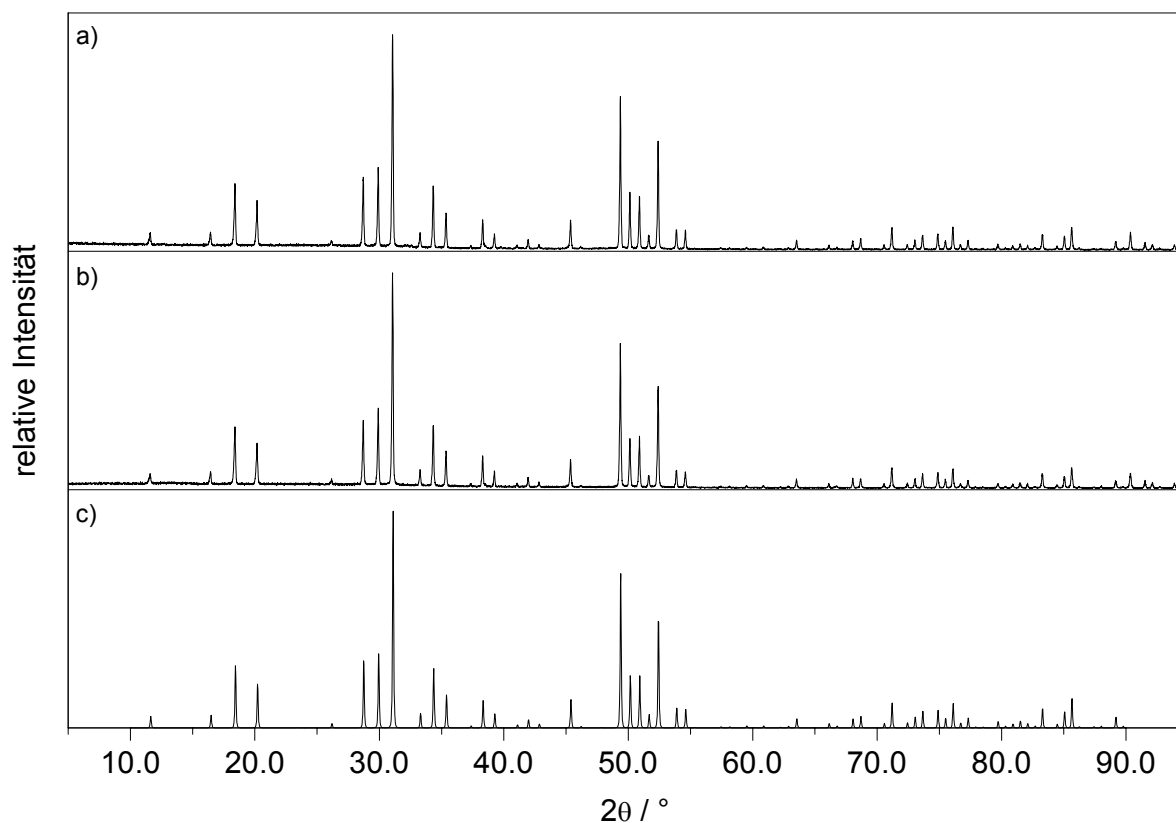


Bild 7.31: Pulverdiffraktogramme von $K_8Zn_xGe_{(46-x)}$: a) $K_8Zn_xGe_{(46-x)}$ vor und b) nach den BE-Zyklen, c) Theoretisch berechnetes Diffraktogramm für $K_8Zn_xGe_{(46-x)}$ mit $x = 4$ nach [37].

Die Beugungsmuster der Proben vor und nach den Einzelmessungen sind weitgehend deckungsgleich. Dieser vollständige Erhalt der Struktur ist ein weiterer Hinweis, dass unter den gewählten Bedingungen wohl ausschliesslich Physisorption stattfindet.

7.4.4 Zusammenfassung

Das Clathrat $K_8Zn_xGe_{(46-x)}$ zeigt unter Standardbedingungen eine deutliche Speicherfähigkeit für Wasserstoff (siehe Tabelle 7.22). Aufgrund der beobachteten Messkurven scheint v.a. Physisorption aufzutreten. Diese Hypothese wird zusätzlich durch das Ausbleiben von strukturellen Veränderungen unterstützt.

Tabelle 7.22: Speichertechnische und strukturelle Ergebnisse zur Phase $K_8Zn_xGe_{(46-x)}$.

Reversible Speicherdichte unter Standardbedingungen	0.24(3) Gew.% H_2 440(33) Mol% H_2
Strukturelle Befunde aus XRD-Untersuchungen	Die Phase erfährt durch das Einwirken von Wasserstoff unter Standardbedingungen keinerlei strukturelle Veränderungen.

7.5 CaSi

7.5.1 Zur Struktur

CaSi kristallisiert im CrB-Strukturtyp. Bild 7.32 zeigt eine perspektivische Darstellung der Struktur von CaSi [38]. Alle Atome des Siliciumteilgerüsts sind darin zweifach verknüpft und bilden eine lineare, ebene Kette. Die Calciumatome koordinieren die Siliciumatome in einer dichten Packung trigonal-prismatisch.

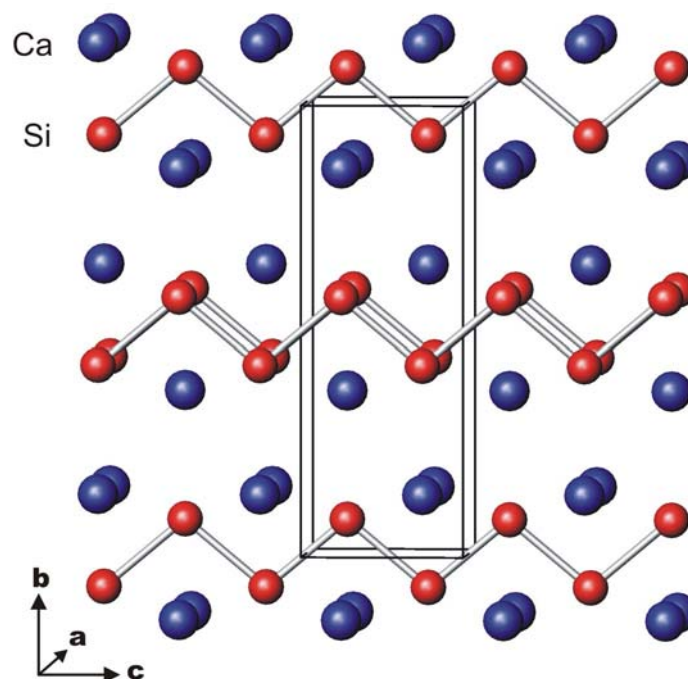


Bild 7.32: Perspektivische Darstellung der Struktur von CaSi.

CaSi folgt wie viele andere Verbindungen von Metallen und Halbmetallen dem Zintl-Klemm-Konzept. Die zweibindigen Siliciumatome sind alle äquivalent und lassen sich formal als zweibindige Sechs-Elektronenspezies $(2b)Si^{2-}$ beschreiben, wodurch der Aufbau von CaSi als $(Ca^{2+})_{\infty}[Si^{2-}]$ formuliert werden kann.

7.5.2 Untersuchungen zur Speicherfähigkeit

Nach den in den MK-Messungen beobachteten Speicheraktivitäten und strukturellen Veränderungen wurde CaSi in Einzelmessungen eingehend untersucht. Eine typische Messkurve ist im Bild 7.33 dargestellt.

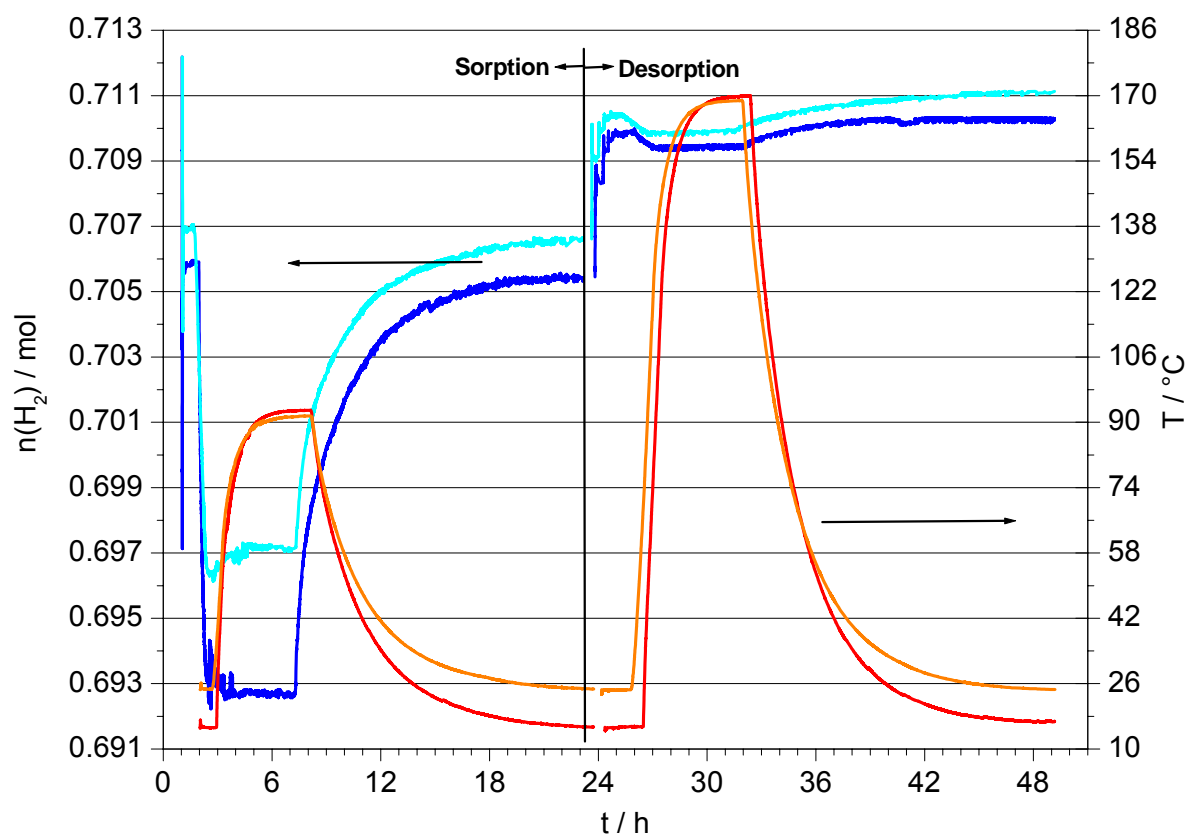


Bild 7.33: Standardmessung zum Speicherverhalten von CaSi: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

CaSi zeigt eine durchschnittliche Aufnahmekapazität für Wasserstoff von 1.12(6) Gew.% bzw. knapp 38(2) Mol%, was einer theoretischen Summenformel des beladenen Zustandes von $CaSiH_{0.76(4)}$ entspricht.

Bei mehreren Beladungen wurde wiederum der thermische Effekt kurz vor Erreichen der Plateautemperatur beobachtet (vergleiche Bild 6.18, S.93 und Bild 6.23, S.101). Eine Detailansicht dieses Bereiches von Bild 7.33 ist in der folgenden Graphik dargestellt.

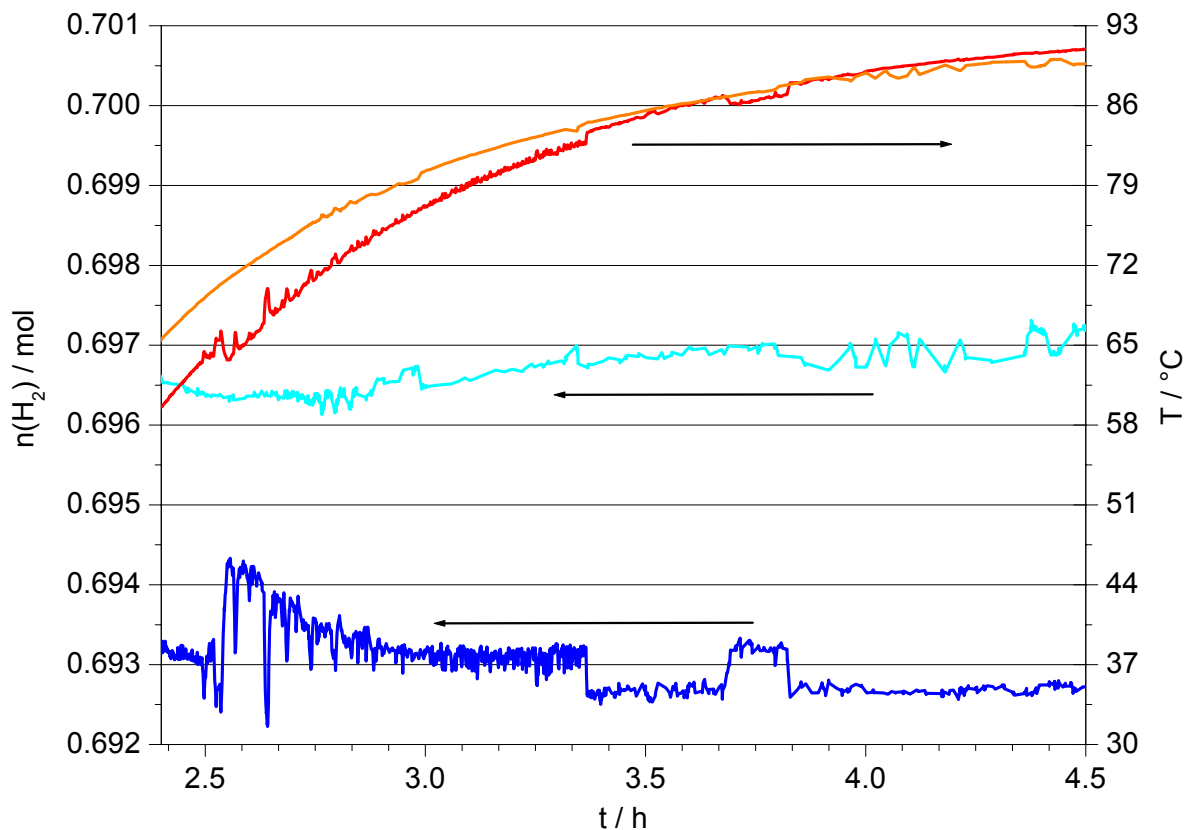


Bild 7.34: Detailansicht des Sorptionsteils einer Einzelmessung mit CaSi: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Im Unterschied zu den Messungen im Rahmen der MK-Messungen traten hier jedoch nie die drastischen Druckabnahmen im Anschluss an die thermischen Ausschläge ein. Beim Auftreten der Oszillationen lag die Reaktortemperatur zwischen ca. 65 bis 86 °C und damit erneut in einem anderen Bereich als beide MK-Messungen (vergleiche Bild 6.18, S.93 und Bild 6.23, S.101). Eine exotherme Reaktion ist somit wie schon im Kapitel 6.7.2 (S.100) diskutiert weitgehend auszuschliessen und als wahrscheinlichste Ursache die Ofensteuerung zu nennen. Dem widerspricht jedoch, dass dieser Effekt überdurchschnittlich oft bei Messungen mit CaSi auftritt.

Da in diesen Einzelmessungen nie eine starke Druckabnahme wie in den MK-Messungen beobachtet wurde, erstaunte auch der Umstand nicht, dass keine der CaSi-Proben nach den Wasserstoffbeladungen Strukturänderungen erfahren hatten.

Im Gegensatz zu den Einzelmessungen waren in den MK-Messungen nicht Reinsubstanzen, sondern oft mehrkomponentige Proben verwendet worden. Insbesondere lagen neben allfällig weiteren Calciumsiliciden auch Niobsilicide in den Proben vor. Das Pulverdiffraktogramm einer typischen CaSi-Probe aus den MK-Messungen ist im folgenden Bild dargestellt.

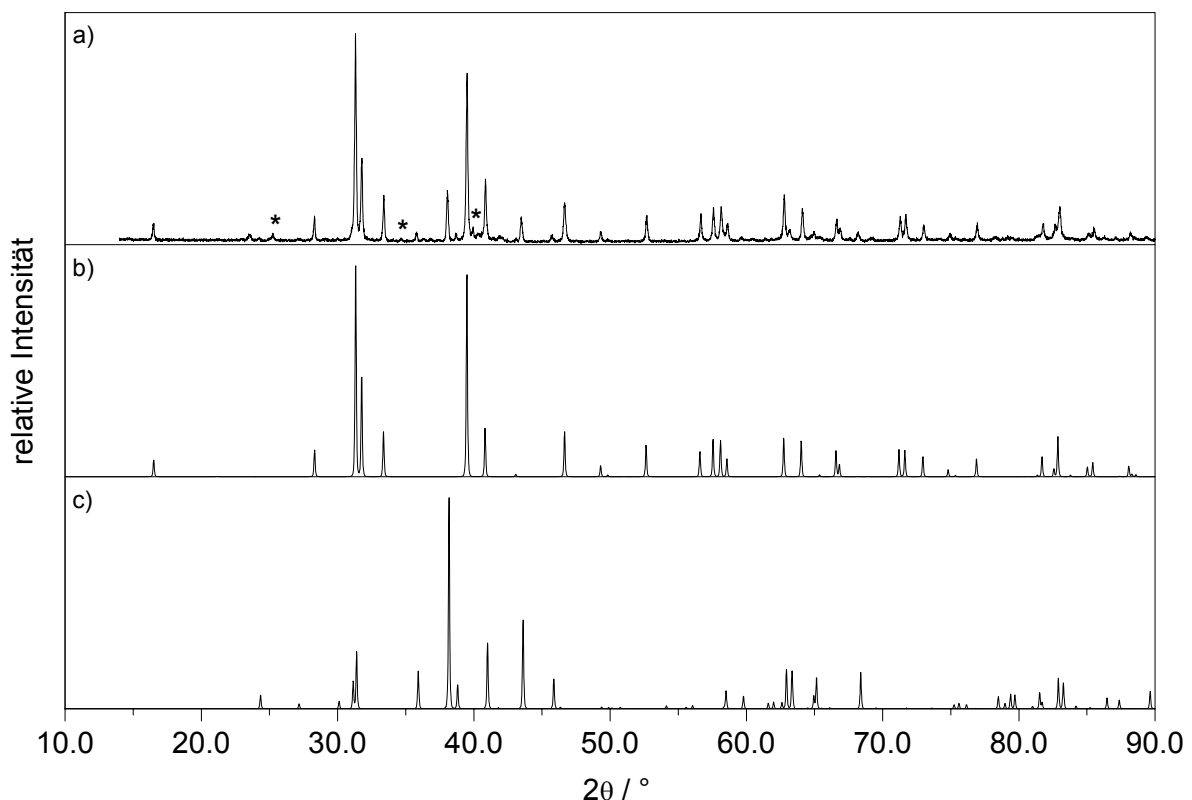


Bild 7.35: Röntgenpulverdiffraktogramme einer CaSi-Probe aus den MK-Messungen, a) CaSi-Probe vor der Beladung mit Wasserstoff (mit Sternen sind die Hauptreflexe von NbSi₂ markiert), b) Aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm für CaSi gemäss [38], c) Aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm für Nb₅Si₃ gemäss [53].

Neben der Hauptphase CaSi (vergleiche mittleres Diffraktogramm b) im Bild 7.35) befand sich in der Probe als Minderheitskomponente die Phase Nb₅Si₃. In Spuren trat auch das Niobdisilicid auf (Hauptreflexe mit Sternen markiert). Die Niobsilicide waren auch in den anderen MK-Proben mit CaSi zugegen, teilweise in Gegenwart anderer binärer Calciumsilicide wie CaSi₂ (TR3 und TR6) oder Ca₁₄Si₁₉.

Diese MK-Proben zeigten im Röntgenpulverdiffraktogramm nach der Wasserstoffbeladung allesamt keine Reflexe von CaSi mehr (siehe Bild 7.36 und Diskussion in den Kapiteln 6.6.3 und 6.7.3, S.95 und S.103).

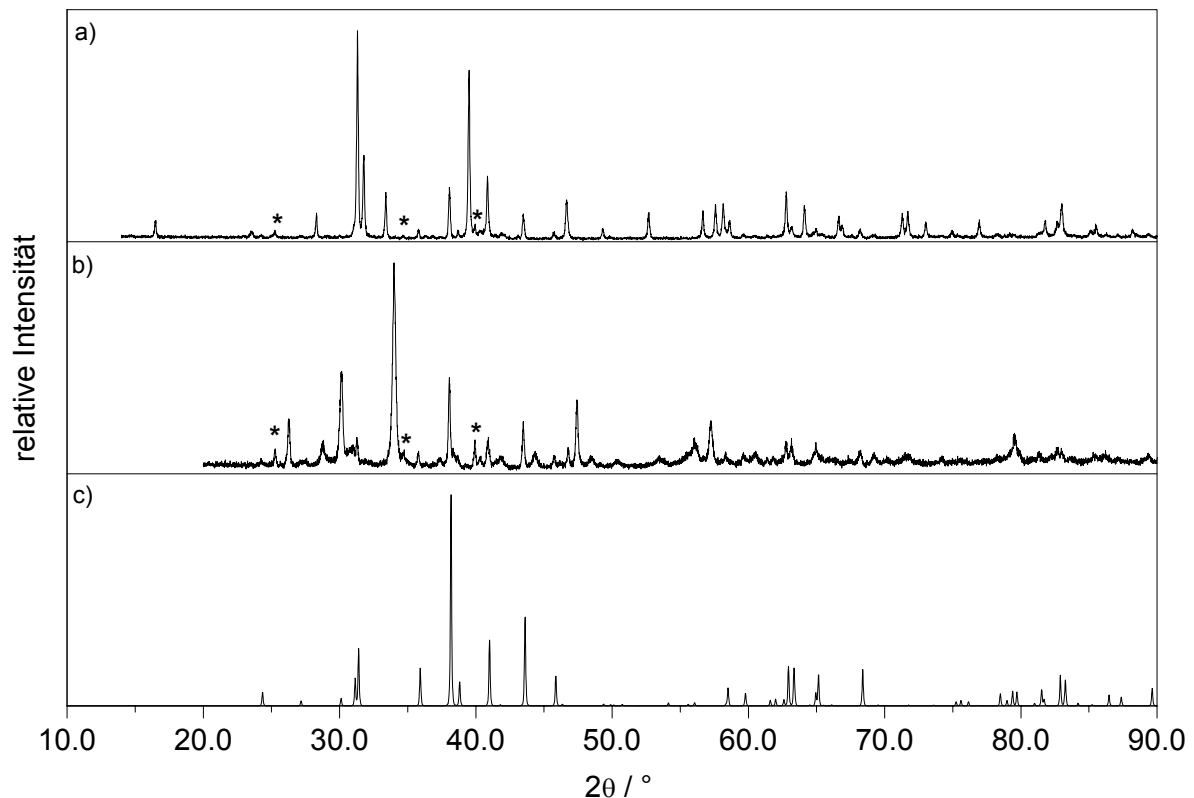


Bild 7.36: Röntgenpulverdiffraktogramme einer CaSi-Probe aus den MK-Messungen, a) CaSi-Probe vor der Beladung mit Wasserstoff, b) CaSi-Probe nach der Beladung mit Wasserstoff, c) Aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm für Nb_5Si_3 gemäss [53]; mit Sternen sind die Hauptreflexe von NbSi_2 markiert.

In einer kürzlich publizierten Arbeit [100] beschreiben Aoki et al. in einer knappen Mitteilung die reversible Hydrierung von CaSi. Ein darin dargestellter kleiner Ausschnitt eines Röntgenpulverdiffraktogramms der als $\text{CaSiH}_{1.3}$ bezeichneten Phase zeigt starke Ähnlichkeit mit dem in dieser Arbeit gefundenen Beugungsmuster (siehe Bild 7.36b)). Leider liefern Aoki et al. keine strukturellen Informationen zur hydrierten Phase von CaSi ausser einer möglichen Indizierung, weshalb weitere Untersuchungen zur besseren Beschreibung der beladenen Phase unternommen wurden (siehe Kapitel 7.5.3, S.162).

Im Zuge dieser Arbeit interessierte zusätzlich die Frage nach einem allfälligen Einfluss der Niobsiliciden auf die Reaktion von CaSi mit Wasserstoff. Aus diesem Grund wurde eine phasenreine CaSi-Probe mit ca. 10 Gew.% Niobsiliciden (Nb_5Si_3 und NbSi_2 , ca. 3:1) versetzt und in dieser Form einer Einzelmessung unterworfen. Doch trotz längerer Haltezeit von 55 Stunden wie in der entsprechenden MK-Messung erfolgte erneut keine Druckabnahme (siehe Bild 7.37).

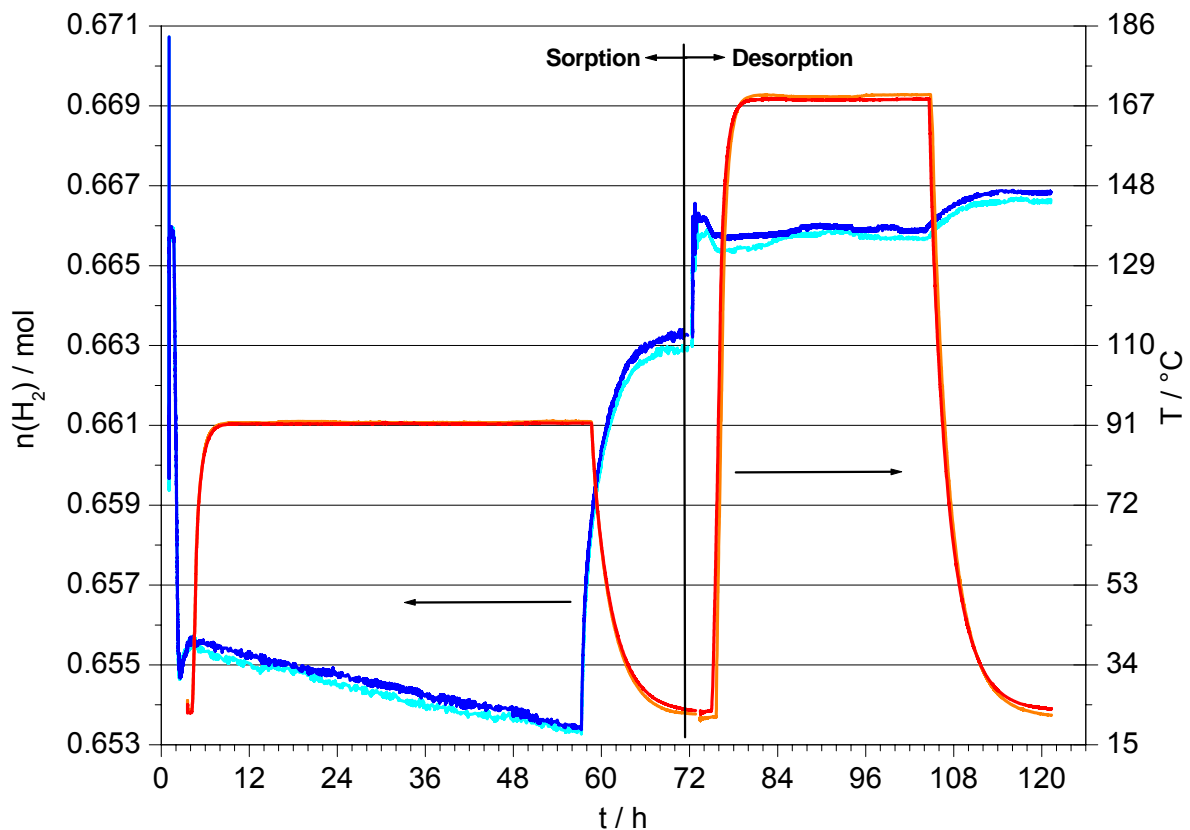


Bild 7.37: Einzelmessung zum Speicherverhalten von mit Niobsiliciden versetztem CaSi: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt); die Haltezeit der Sorption betrug abweichend vom Standardverfahren 55 statt fünf Stunden.

Die Zugabe von Niobsiliciden begünstigte in keiner Weise die Reaktion mit Wasserstoff. Vielmehr blieb die bei reinen CaSi-Proben beobachtete Speicherfähigkeit vollständig aus.

Die strukturellen Analysen der Proben nach der Wasserstoffbehandlung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten keinerlei Veränderungen.

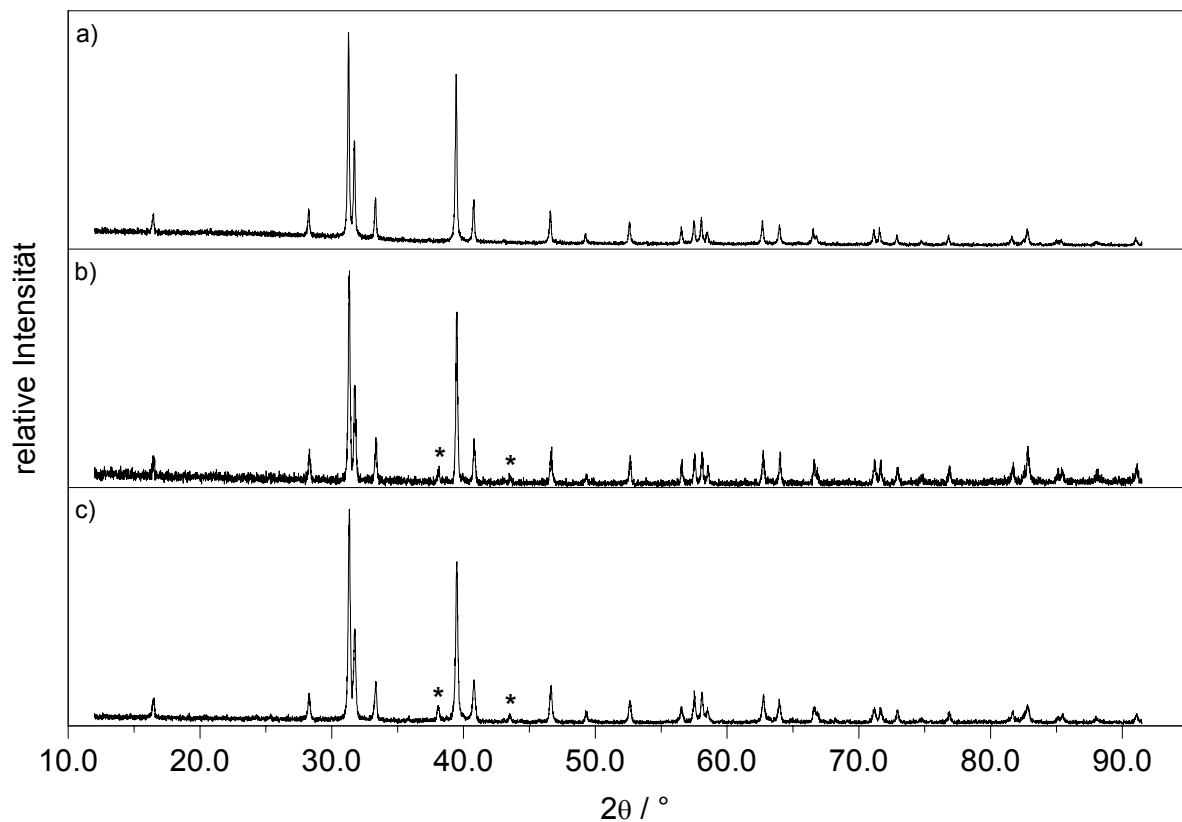


Bild 7.38: Röntgenpulverdiffraktogramme einer CaSi-Probe im Zuge der Einzelmessungen in Gegenwart von Niobsiliciden, a) CaSi-Probe nach der Synthese, b) CaSi-Probe mit ca. 10 Gew.% Nb₅Si₃ versetzt vor der Wasserstoffbehandlung, c) CaSi-Probe mit ca. 10 Gew.% Nb₅Si₃ versetzt nach der Wasserstoffbehandlung; mit Sternen sind die Hauptreflexe von Nb₅Si₃ markiert.

Die Beugungsmuster von CaSi vor und nach der Wasserstoffbehandlung (Bild 7.38, Diffraktogramme b) und c)) sind sehr ähnlich. Die in den MK-Messungen beobachteten strukturellen Änderungen konnten somit in den Einzelmessungen auch in Gegenwart von Niobsiliciden nicht reproduziert werden.

Zum Zwecke eines besseren Verständnisses der Vorgänge in den MK-Messungen wurden jene Proben eingehenden morphologischen und strukturellen Untersuchungen unterzogen und mit den Proben der Einzelmessungen verglichen.

7.5.3 Morphologische und strukturelle Untersuchungen

Im Besonderen interessierte in diesen Untersuchungen die Verteilung der Niobsilicide, aber auch Unterschiede in der Beschaffenheit der CaSi-Kristalle. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie an den Proben der MK-Messungen, wie auch an jenen der Einzelmessungen durchgeführt. Bild 7.39 zeigt Aufnahmen der beiden Proben vor der Wasserstoffbehandlung.

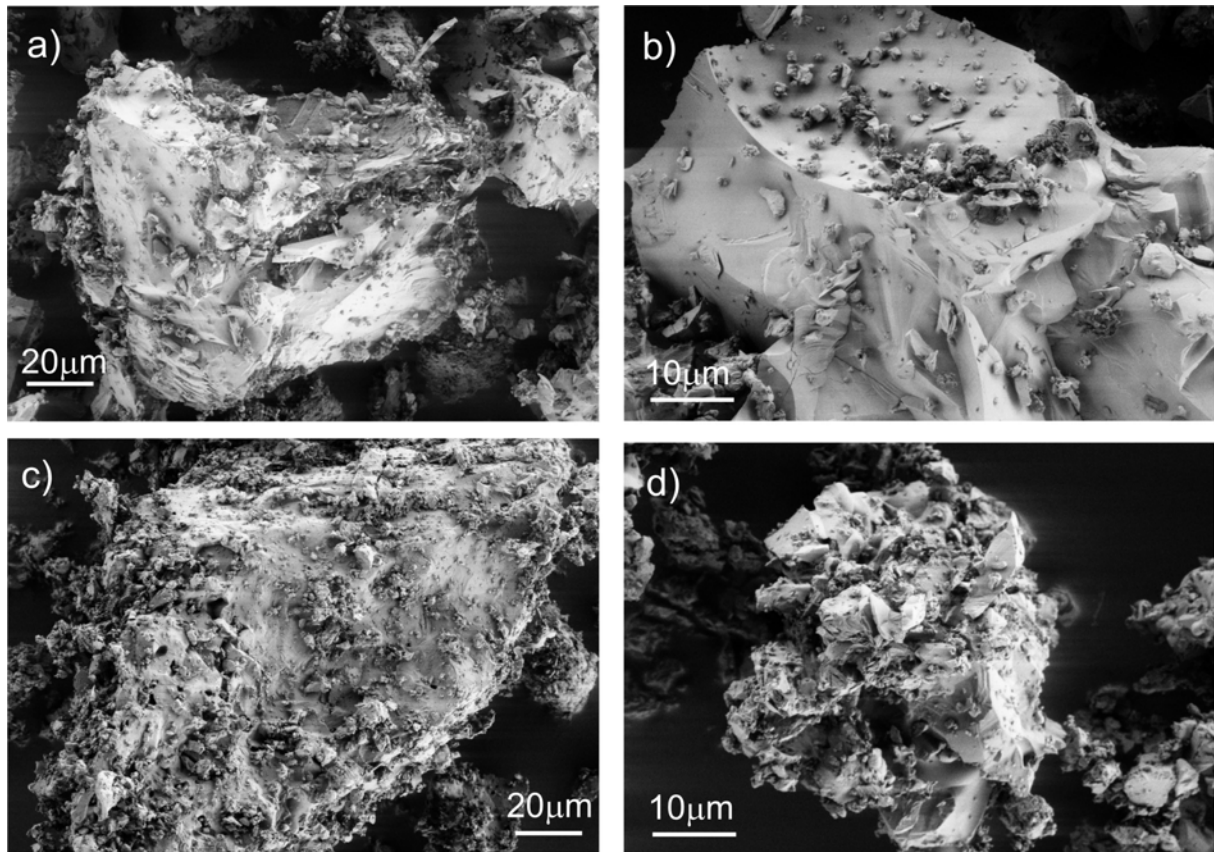


Bild 7.39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CaSi-Proben vor der Wasserstoffbehandlung: a) und b) CaSi-Probe vor einer MK-Messung, c) und d) CaSi-Probe vor einer Einzelmessung; Balkenlänge in der linken Spalte: 20µm, in der rechten Spalte: 10µm.

Generell lässt sich sagen, dass die Probe vor dem MK-Experiment (a) und b) in Bild 7.39) schöner gewachsene Kristalle enthielt. Alle Aufnahmen zeigten grosse, flächig gewachsene Kristalle mit scharfen Kanten und glatten Oberflächen (siehe z. B. Aufnahme b) in Bild 7.39). Im Gegensatz dazu enthielten die Proben der Einzelmessungen kleine, furchige Kristallite mit rauen Oberflächen. In beiden Probenarten sind dunklere Kontraste zu erkennen, die den Niobsiliciden zuzuordnen sind (Bild 7.43). In den Proben der MK-Messungen sind diese Phasen synthesebedingt enthalten, zu den Proben der Einzelmessungen sind sie zugesetzt worden.

Im Anschluss an die Einzelmessungen und die dort ausgebliebenen strukturellen Veränderungen der CaSi-Proben kam der Verdacht auf, dass die Niobsilicide in den MK-Proben mit den CaSi verwachsen sind und so eine Interaktion mit dem Wasserstoff ermöglichten. Da die Niobsilicide den Proben der Einzelmessungen nur zugemengt wurden erwartete man dort einen weniger innigen Kontakt. Dieser Verdacht kann jedoch anhand der mikroskopischen Aufnahmen nicht bestätigt werden, da in beiden Probenarten kleine Kristallite von Niobsiliciden den CaSi-Kristallen anhaften.

Dass sich die beiden Proben im Kontakt mit Wasserstoff jedoch grundlegend anders verhalten, lässt sich anhand der Aufnahmen im Bild 7.40 eindrücklich darlegen.

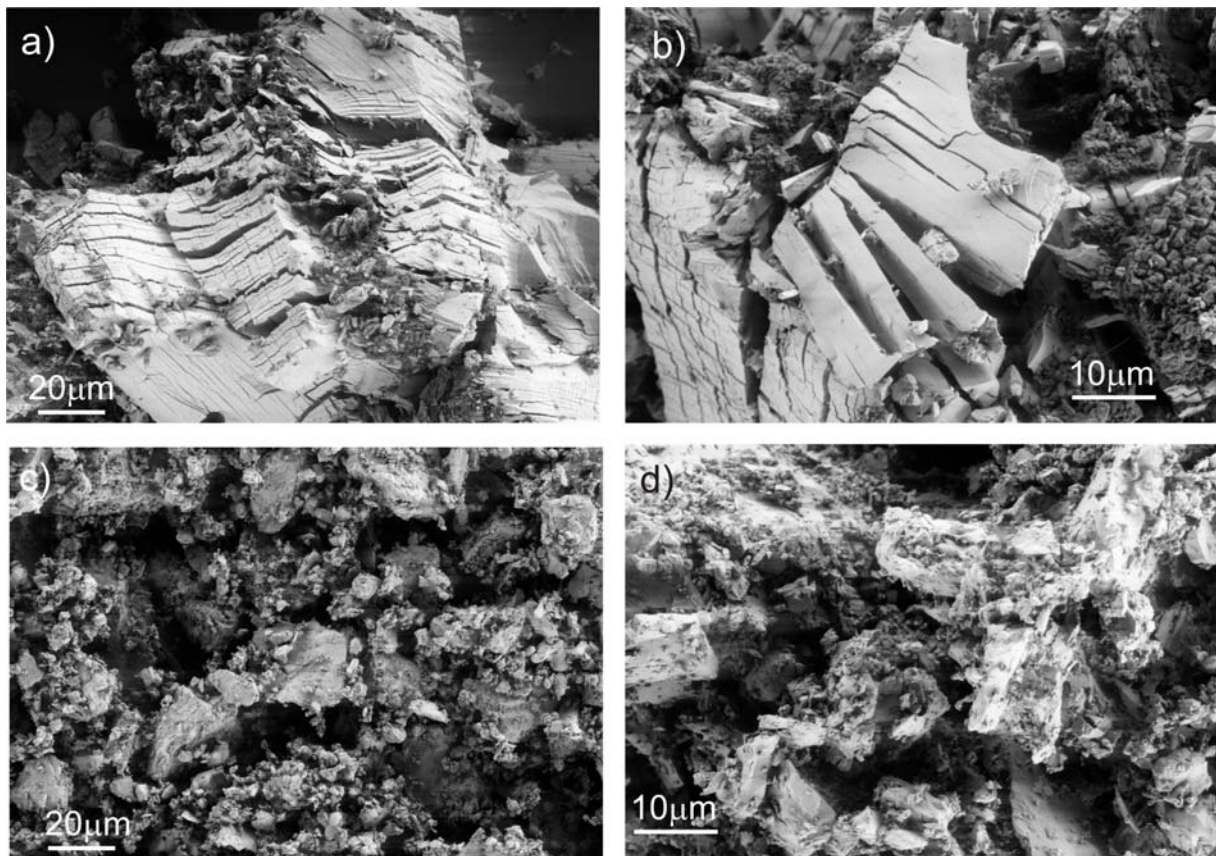


Bild 7.40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CaSi-Proben nach der Wasserstoffbehandlung: a) und b) CaSi-Probe nach einer MK-Messung, c) und d) CaSi-Probe nach einer Einzelmessung; Balkenlänge in der linken Spalte: 20 μm , in der rechten Spalte: 10 μm .

In den MK-Messungen reagierte der Wasserstoff gemäss den röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen mit CaSi zu einer neuen Phase. Die daraus resultierenden Spannungen führten zu Rissen in den Kristallen. Die aufgebrochenen Kristalle lassen mit den linearen, flächigen Brüchen einen Schichtaufbau der neuen Phase vermuten.

Im Gegensatz dazu vermochte der Wasserstoff anscheinend nicht mit den Kristalliten der Einzelmessungen zu reagieren. Aus den zahlreichen Aufnahmen ist allenfalls ein Zerfall der Kristallite zu vermuten, scheinen diese im Schnitt doch etwas kleiner und erinnern in ihrem Habitus an eine Verwitterung. In den rasterelektronen-mikroskopischen Untersuchungen lassen sich jedoch keinerlei Hinweise darauf finden, weshalb CaSi in den MK-Messungen mit Wasserstoff reagierte, nicht aber in den Einzelmessungen. Ein Einfluss der Niobsilicide kann aber aufgrund der oben diskutierten Untersuchungen weitgehend ausgeschlossen werden.

Das unterschiedliche Verhalten der CaSi-Proben in den MK-Messungen und den Einzeluntersuchungen kann somit nicht mit Hilfe der Niobsilicide erklärt werden. Die von Aoki et al. [100] publizierte Speicherdichte von 1.9 Gew.% Wasserstoff unter etwas drastischeren Bedingungen (Beladung: 90 bar / 200 °C, Entladung: 10 mbar / 200-300 °C) in Kombination mit dem beobachteten Auftreten der beladenen Phase in den MK-Messungen, nicht aber in den Einzelmessungen könnten durch folgende Hypothese erklärt werden:

CaSi wird über mindestens zwei Stufen hydriert, wobei die erste Stufe schon bei milden, die zweite jedoch erst bei drastischeren Bedingungen erfolgt. In der ersten Stufe werden die in den Einzelmessungen beobachteten 1.12(6) Gew.% bzw. knapp 38(2) Mol% Wasserstoff gespeichert. Erhöht man den Druck weiter, so wird in einer zweiten Stufe bis ca. 90 bar weiter Wasserstoff aufgenommen bis zur von Aoki et al. beobachteten Speicherdichte von 1.9 Gew.%. Der in der ersten Stufe von CaSi aufgenommene Wasserstoff ist nur leicht gebunden und wird schon bei milden Bedingungen (Drucksenkungen oder leichtes Erwärmen wieder freigesetzt). Der nach der zweiten Stufe vorliegende Zustand entspricht der in den MK-Messungen und von Aoki et al. gefundenen Phase und kann nur unter drastischeren Bedingungen (Vakuum und mindestens 200 °C) wieder entladen werden. Liegen nun die minimalen Bedingungen zur Erreichen der zweiten Beladungsstufe in etwa bei den in dieser Arbeit gewählten Standardbedingungen, so würden leichte Unterschiede in

den Bedingungen bzw. der Beschaffenheit der Proben darüber entscheiden, ob diese zweite Stufe erreicht und die Strukturänderungen im Anschluss beobachtet werden können (Proben der MK-Messungen) oder ob nur die erste Stufe erreicht und infolge der leichten Desorption wieder verlassen wird (Proben der Einzelmessungen). Um diese Hypothese zu klären, müssen weitere Experimente unternommen werden.

Für eine erste Charakterisierung der neuen aus CaSi durch Einwirken von Wasserstoff erhaltenen Phase wurden Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Die daraus erhaltenen Reflexlagen für die beladene Phase (vergleiche Bild 6.25, S.103 und Bild 7.36 b), S.159) sind in Tabelle 7.23 zusammengestellt.

Tabelle 7.23: Aus XRD-Untersuchungen an Pulvern gewonnene Reflexlagen, d-Werte und relative Intensitäten der neuen durch Einwirken von Wasserstoff auf CaSi gebildeten Phase; breite Reflexe sind unterstrichen.

2θ [°]	d-Werte [Å]	Rel. Intensität [%]
26.27	3.39	27.1
<u>28.80</u>	<u>3.10</u>	<u>14.9</u>
30.14	2.96	50.2
34.00	2.63	100.0
<u>41.86</u>	<u>2.16</u>	<u>8.5</u>
<u>44.35</u>	<u>2.04</u>	<u>10.4</u>
47.43	1.92	36.0
<u>48.44</u>	<u>1.88</u>	<u>9.2</u>
<u>50.37</u>	<u>1.81</u>	<u>5.0</u>
<u>53.42</u>	<u>1.71</u>	<u>7.7</u>
<u>55.99</u>	<u>1.64</u>	<u>16.2</u>
57.25	1.61	24.7
<u>79.47</u>	<u>1.21</u>	<u>17.8</u>

Aus den Beugungsmustern von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) ergeben sich weitere Informationen zum Aufbau der gesuchten Phase. Im Bild 7.41 ist eine TEM-Aufnahme einer MK-Probe von CaSi und das zugehörige Beugungsmuster dargestellt.

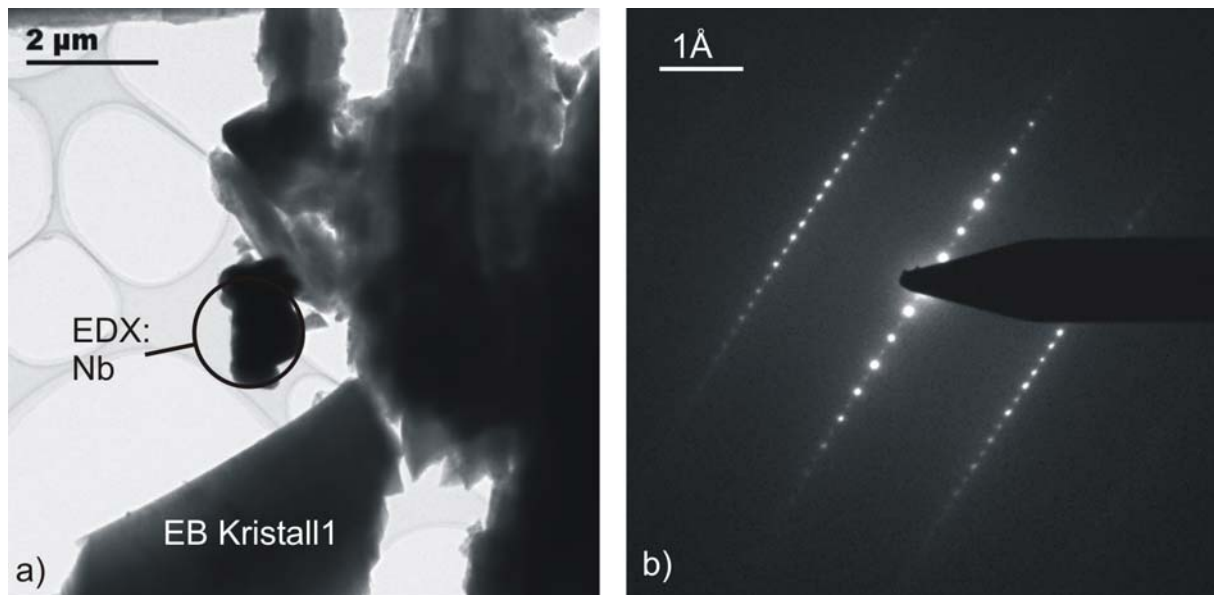


Bild 7.41: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen einer CaSi-Probe nach der MK-Messung: a) Übersichtsaufnahme; mit einem Kreis ist der dunkle Kontrast eingezeichnet, dessen elementspezifische Abbildung (EDX) Niob nachweist (siehe Bild 7.43; am unteren Bildrand ist der für die Elektronenbeugung (EB) verwendete Kristall 1 bezeichnet, b) Elektronenbeugung am Kristall 1.

Die mittels Transmissionselektronenmikroskopie gewonnenen Schichtabstände dieser MK-Probe von CaSi und die zugehörigen Beugungsmuster sind im Bild 7.42 dargestellt.

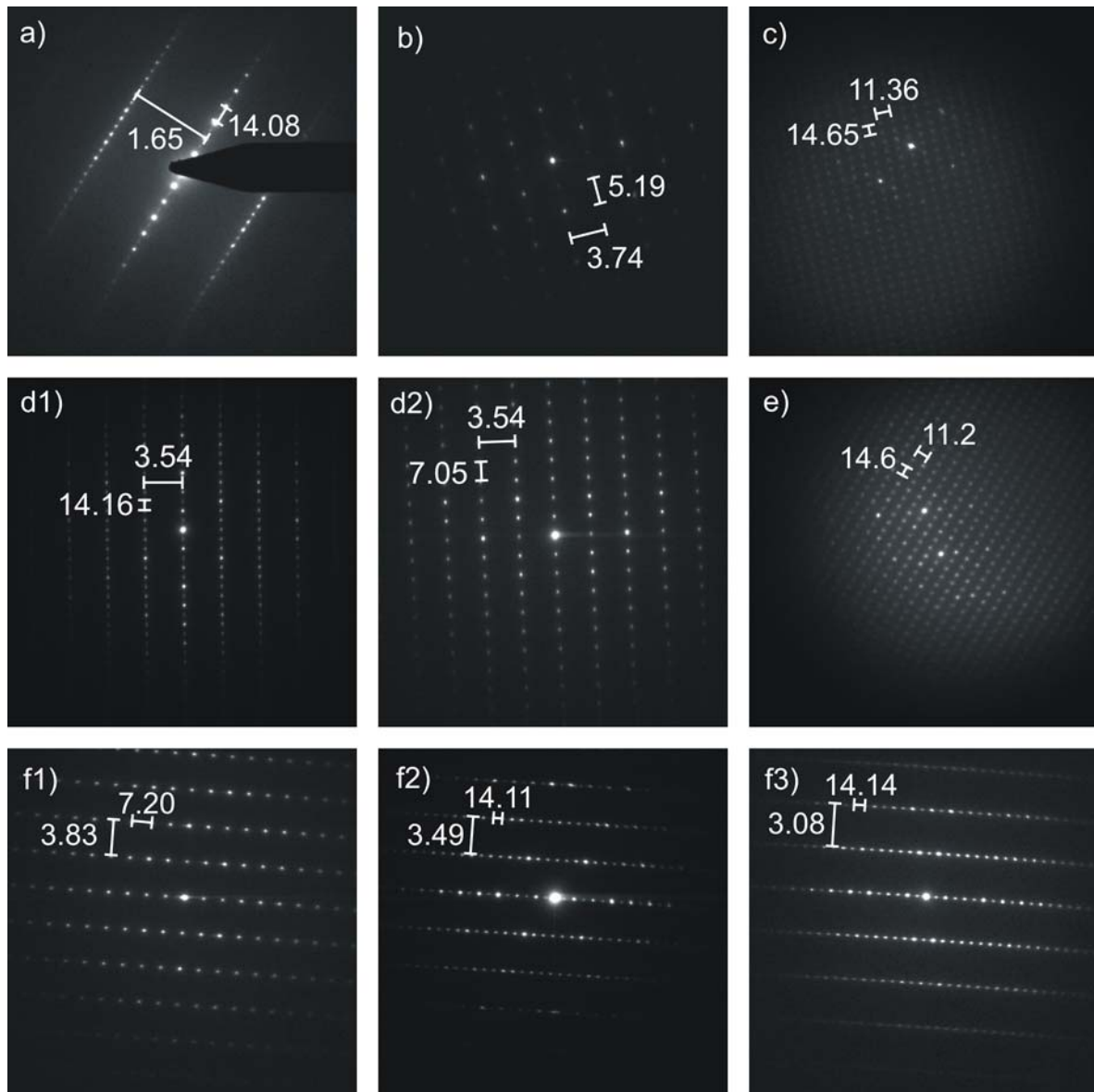


Bild 7.42: Aus TEM-Untersuchungen an sechs verschiedenen Kristallen (a-f)) erhaltene Beugungsmuster einer mit Wasserstoff beladenen CaSi-Probe aus den MK-Messungen; die Beugungsmuster d1) und d2) bzw. f1), f2) und f3) stammen jeweils von demselben Kristall in unterschiedlichen Orientierungen.

Mittels EDX wurden von vier Kristallen auch elementspezifische Abbildungen vorgenommen. Die resultierenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 7.24 aufgelistet.

Tabelle 7.24: Mittels EDX erhaltene elementspezifische Zusammensetzungen der Kristalle der neuen durch Einwirken von Wasserstoff auf CaSi gebildeten Phase.

Kristall	Ca [At.%]	Si [At.%]
1	50.3(3)	49.7(4)
2	49.2(6)	50.8(9)
3	47.9(5)	52.1(7)
4	47.6(4)	52.4(7)

Dies ergibt für die neue Phase eine statistische Stöchiometrie zwischen Calcium und Silicium von $\text{Ca}_{0.49(1)}\text{Si}_{0.51(1)}$, was im Rahmen der Standardabweichungen gut mit der Stöchiometrie des Eduktes übereinstimmt.

Mit EDX konnten zusätzlich die dunklen Kontraste in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (vergleiche Bild 7.41 a), S.166) dem Niobsilicid Nb_5Si_3 zugeordnet werde.

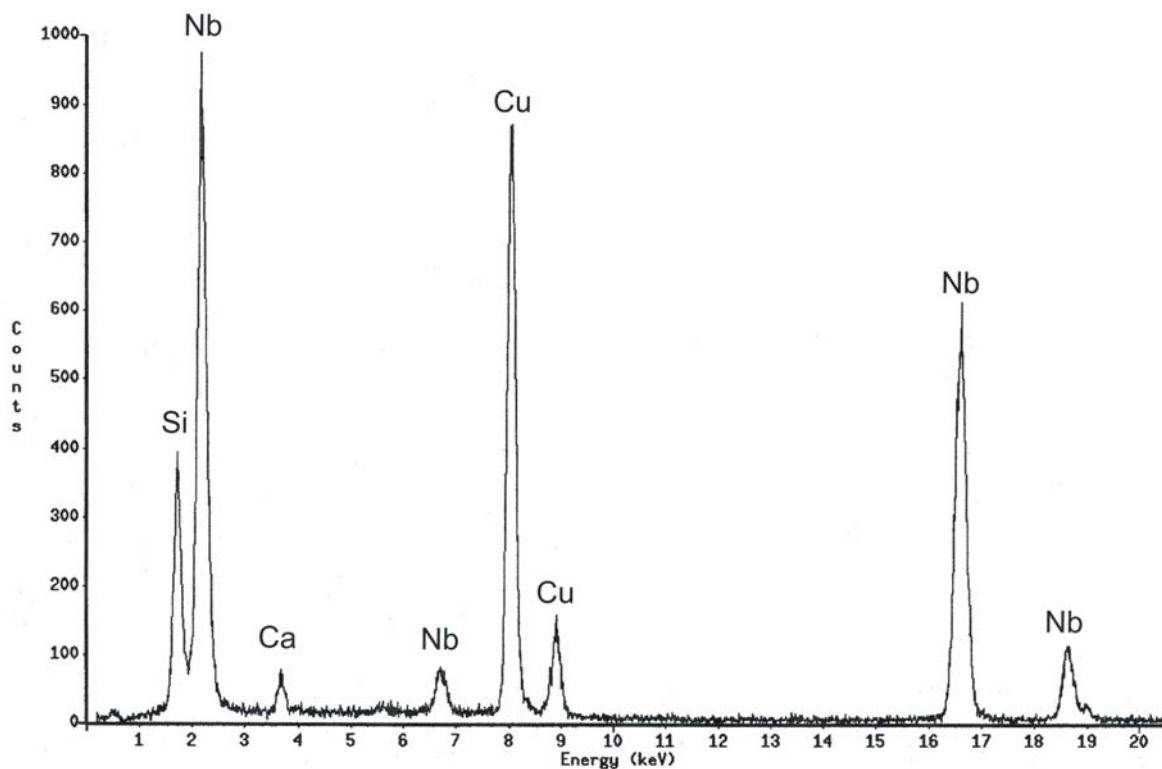


Bild 7.43: EDX-Messkurve der dunklen Kontraste in Bild 7.41.

Im Zuge der Untersuchungen an der neuen Phase erwies sich diese wie ihre Eduktphase CaSi als relativ beständig. Auch nach zwei Tagen an Luft hatten die Reflexe der neuen Phase nur wenig an Intensität verloren.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms (Bild 7.36b)) erwies sich als weit schwieriger als das relativ einfache Beugungsmuster auf den ersten Blick erwarten lässt.

In der kürzlich publizierte Arbeit von Aoki et al. [100] über die reversible Hydrierung von CaSi schlagen die Autoren eine Indizierung basierend auf einer orthorhombischen Zelle (RG: *Pbcn*, Nr.: 60, $a = 11.217(1) \text{ \AA}$, $b = 14.615(2) \text{ \AA}$, $c = 3.8165(3) \text{ \AA}$) mit einem Elementarzellenvolumen von 625.66 \AA^3 vor. Aufgrund des kleinen, in der Publikation präsentierten Ausschnittes eines Röntgendiffraktogramms kann die Güte dieser Indizierung jedoch nicht beurteilt werden. Die Indizierung des in dieser Arbeit erhaltenen Diffraktogramms wurde mit der von Aoki et al. vorgeschlagenen Gitterkonstanten überprüft. Die grosse Zelle in Kombination mit der orthorhombischen Symmetrie erlaubt aufgrund der grossen Zahl von Reflexlagen eine passable Indizierung - einige Reflexe werden jedoch nicht beschrieben.

Das Beugungsmuster enthält neben relativ scharfen Reflexen (z. B. $2\theta = 26.268^\circ$, 30.141° , 33.999° , 47.432° und 57.246°) auch sehr breite Reflexe mit einem völlig anderen Reflexprofil (z. B. $2\theta = 53.462^\circ$, 56.058° und 79.528°). Entweder liegen in der Probe verschiedene Phasen (ev. mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt) mit jeweils unterschiedlichen Reflexprofilen vor, oder eine Stapelfehlordnung führt dazu, dass nicht alle Raumrichtungen gleich gut geordnet sind, was zur Verbreiterung von bestimmten Reflexgruppen führt. Beide Erklärungen würden auf eine unvollständige bzw. variable Beladung von CaSi mit Wasserstoff hindeuten.

Eine weitere Möglichkeit zur Indizierung des in Bild 7.36b) dargestellten Beugungsmusters basiert auf einer monoklinen Zelle ($a = 7.25046 \text{ \AA}$, $b = 3.8319 \text{ \AA}$, $c = 11.0330 \text{ \AA}$, $\beta = 92.746^\circ$) mit einem Elementarzellenvolumen von 306.18 \AA^3 . Wird eine Hydrierung der Siliciumketten des CaSi mit einem Wasserstoffatom pro Siliciumatom angenommen, so muss die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{H}^-)([\text{SiH}]^-)$ resultieren, um die Elektroneutralitätsbedingung zu erfüllen.

Anhand der Volumeninkremente (H : 18.92 \AA^3 , H^- : 18.27 \AA^3 , Si^- : 28.27 \AA^3 , Ca^{2+} : 10.79 \AA^3 (berechnet aus $CaSi_2$) [101]) wird für diese Zusammensetzung ein Volumen von 76.3 \AA^3 pro Formeleinheit berechnet. Die oben vorgeschlagene Indizierung würde demnach exakt 4.0 Formeleinheiten enthalten. Die beiden Indizierungen sind zusammen mit dem experimentellen Diffraktogramm im Bild 7.44 dargestellt:

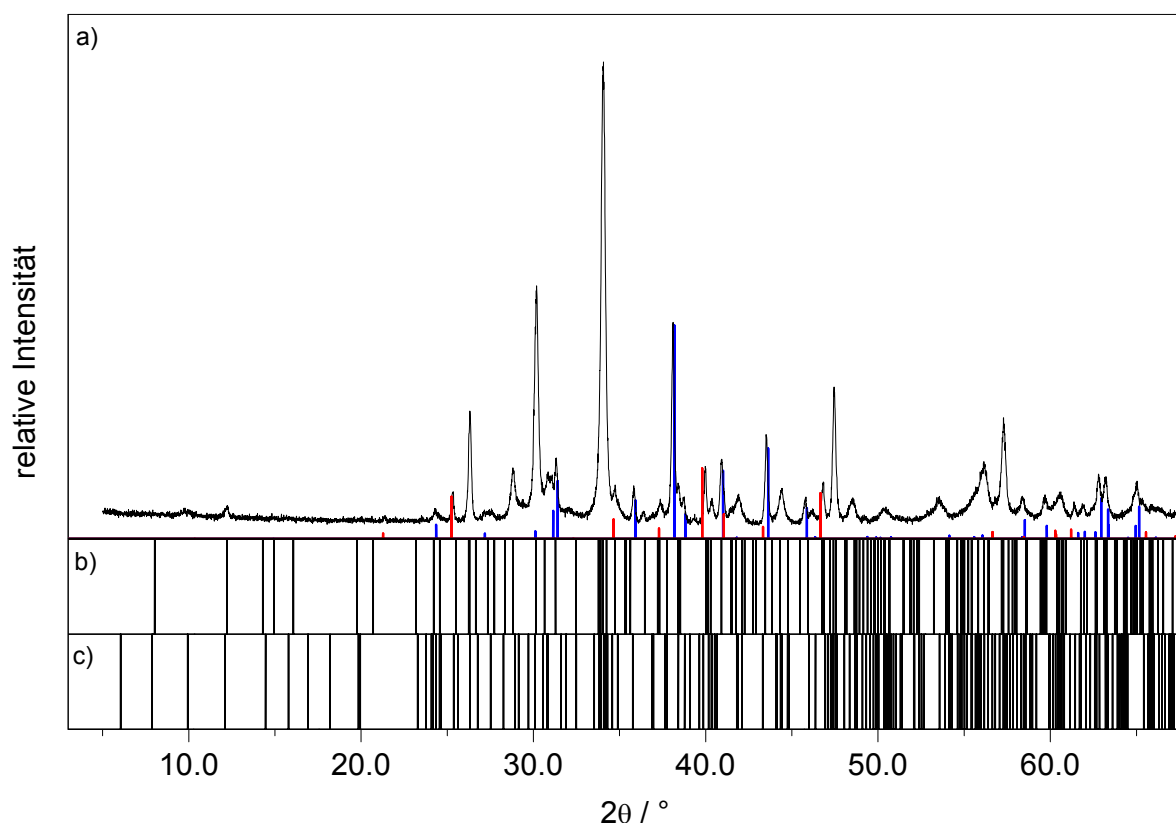


Bild 7.44: Indizierungen des Diffraktogramms einer mit Wasserstoff beladenen $CaSi$ -Probe aus den MK-Messungen: a) Röntgenpulverdiffraktogramm mit den Linienlagen der als Nebenprodukte enthaltenen Niobsilicide ($NbSi_2$: rot, Nb_5Si_3 : blau), b) Indizierung mittels monokliner Zelle (diese Arbeit, $a = 7.2505 \text{ \AA}$, $b = 3.8319 \text{ \AA}$, $c = 11.0330 \text{ \AA}$, $\beta = 92.746^\circ$), c) Indizierung mittels orthorhombischer Zelle nach Aoki et al. [100] (RG: $Pbcn$, Nr.: 60, $a = 11.217(1) \text{ \AA}$, $b = 14.615(2) \text{ \AA}$, $c = 3.8165(3) \text{ \AA}$).

Beide Indizierungen vermögen das Diffraktogramm nicht vollständig zu beschreiben. Es sind somit weitere Untersuchungen nötig, um gut kristalline und phasenreine Proben zu erhalten, die sich eindeutig indizieren lassen und damit eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten ermöglichen würden.

Das in dieser Arbeit gemessene Neutronen - Pulverdiffraktogramm (siehe Bild 7.45) könnte nach erfolgter Strukturlösung zur Lokalisierung der Wasserstoffatome dienen.

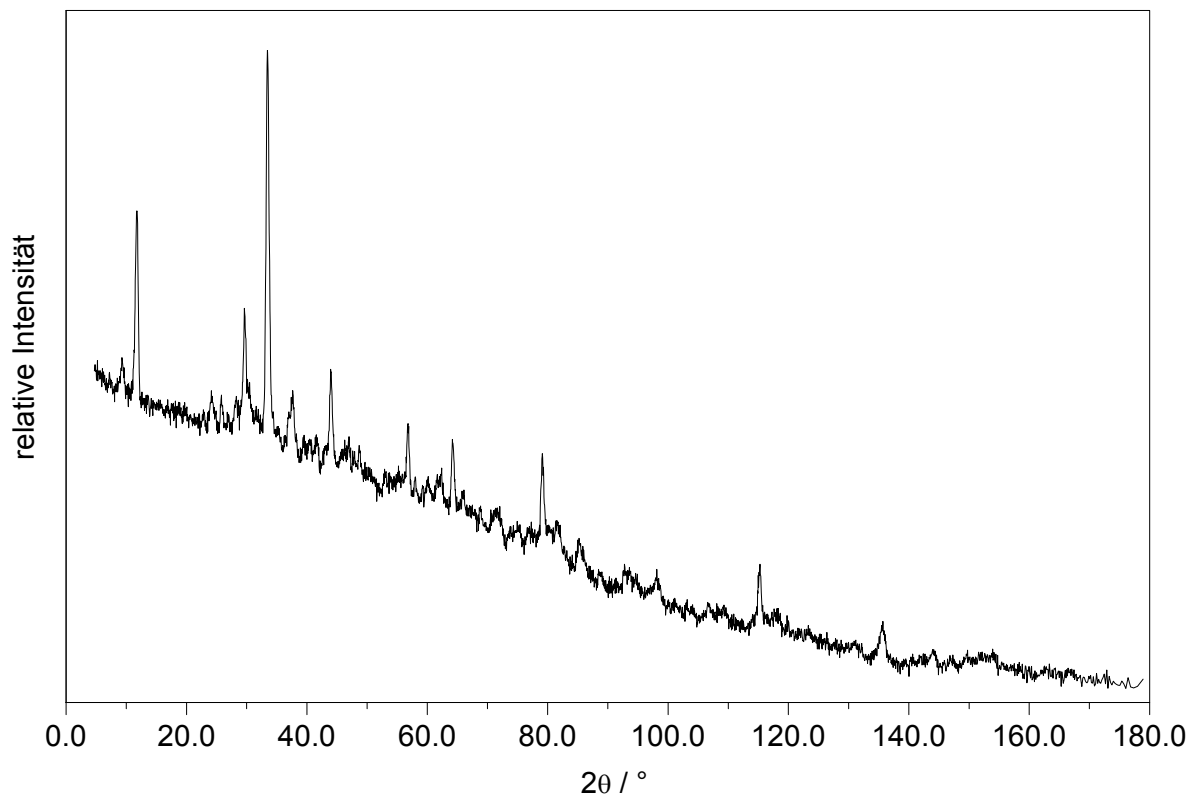


Bild 7.45: Auf Kupferstrahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) umgerechnetes Neutronen-Beugungsmuster ($\lambda = 1.4940 \text{ \AA}$) einer mit Wasserstoff beladenen CaSi-Probe aus den MK-Messungen.

7.5.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde für CaSi eine Speicherkapazität von 1.12(6) Gew.% bzw. 38(2) Mol% Wasserstoff gefunden, was einer Summenformel von $\text{CaSiH}_{0.76(4)}$ entspricht. Die in den MK-Messungen mehrfach beobachteten strukturellen Veränderungen konnten in den Einzelmessungen nicht mehr gefunden werden. Gemäss Aoki et al. [100] stellt die dort gefundene Phase wohl die beladene Form des CaSi dar. Eine konsistente Indizierung des Diffraktogramms gelang bisher jedoch nicht, womit die Struktur der beladenen Phase nach wie vor unbekannt ist. Aufgrund der beschriebenen Befunde wird für CaSi ein mindestens zweistufiger Beladungsprozess postuliert, wobei der erste leicht reversibel ist, der zweite jedoch erst bei drastischeren Bedingungen erfolgt.

7.6 YbSi_{1,4}

7.6.1 Zur Struktur

Palenzona et al. berichteten kürzlich über die Entdeckung des neuen binären Ytterbiumsilicids Yb₃Si₄ [96]. Sie ordneten es mittels Pulverdaten dem Ho₃Si₄-Struktur-typ [96, 102] zu und bestimmten lediglich dessen Gitterkonstanten. Die Zusammensetzung von Yb₃Si₄ (= YbSi_{1,33}) resultierte dabei aus der Annahme der partiellen Besetzung der 8f-Lage des Siliciums von $\frac{1}{3}$ entsprechend der Situation des Holmiumsilicids und dem zur Synthese eingesetzten Verhältnis der Elemente von Yb:Si = 3:4. Im Zuge seiner Untersuchungen im binären System Yb/Si ist es Kubata [55, 103] erstmals gelungen, Einkristalluntersuchungen an dieser Phase durchzuführen und die Zusammensetzung mit YbSi_{1,40(2)} zu bestimmen.

Die Kristallstruktur von YbSi_{1,4} ist in Bild 7.46 und Bild 7.47 dargestellt und besteht aus Blöcken von je drei kondensierten trigonalen Yb₆-Prismenschichten.

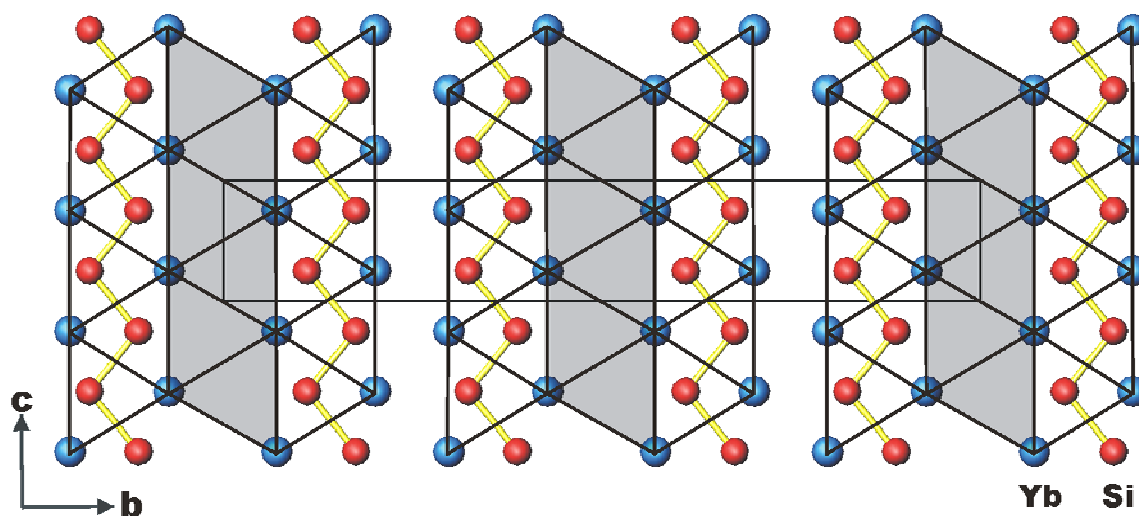


Bild 7.46: Die Kristallstruktur von YbSi_{1,4} in Richtung [-100]. Dargestellt sind drei Blöcke je bestehend aus drei kondensierten Yb₆-Prismenschichten. Die trigonalen Prismen weisen dabei zu $\frac{1}{3}$ eine partielle Besetzung (grau unterlegt) und zu $\frac{2}{3}$ eine Vollbesetzung mit Silicium auf.

Die beiden äusseren Prismenschichten eines Blockes sind dabei jeweils vollständig mit Silicium besetzt. Die innere Prismenschichten, in den Bildern grau unterlegt, weisen eine partielle Besetzung von 80% auf.

Die Blöcke der Prismenschichten sind abwechselnd entlang [100] um $\frac{1}{2}\vec{a}$ gegeneinander verschoben (Bild 7.47).

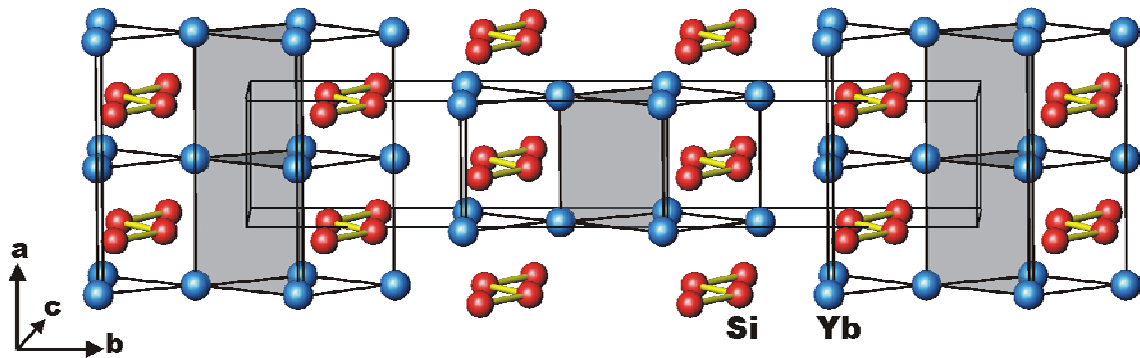


Bild 7.47: Die Kristallstruktur von YbSi_{1.4} in Richtung [001]. Wiederum sind drei Blöcke aus drei kondensierten trigonalen Yb₆-Prismenschichten dargestellt. Diese sind abwechselnd entlang [100] um $\frac{1}{2}a$ gegeneinander verschoben.

Durch die Vollbesetzung liegen in den äusseren Prismenschichten eines Blockes planare Zickzack-Ketten aus Silicium vor, wie sie aus der Struktur des YbSi (CrB-Strukturtyp) bekannt sind.

Strukturelle Untersuchungen mittels Elektronenbeugung und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) erlaubten es Kubata, Informationen über eine lokale Ordnung der partiell mit Silicium besetzten trigonalen Prismen zu erhalten. Er konnte zeigen, dass YbSi_{1.4} in zwei unterschiedliche Ordnungsvarianten vorliegt. YbSi_{1.4}-I, eine der Ordnungsvarianten, entspricht dabei einer doppelten Überstruktur der röntgenographisch ermittelten Zelle. Das abgeleitete Strukturmodell ist in Bild 7.48 dargestellt.

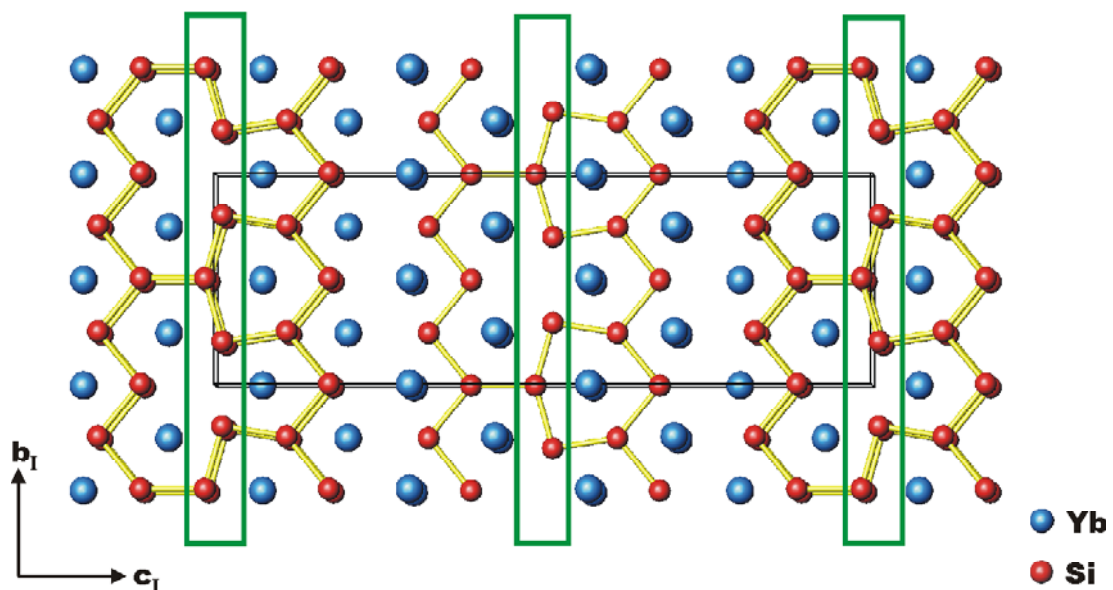


Bild 7.48: Perspektivische Darstellung des Strukturmodells von YbSi_{1.4}-I in einer Projektion entlang [100]. Die grünen Rechtecke markieren jene Bereiche, welche die lokal geordneten Kettenblöcke und die unterbesetzten Siliciumlagen enthalten.

Das Strukturmodell von $\text{YbSi}_{1.4}\text{-I}$ kann in der Raumgruppe *Imm2* (Nr. 44) beschrieben werden. Es erklärt alle Befunde aus den strukturellen Untersuchungen und erfüllt sowohl die Stöchiometrie, wie auch die erforderlichen Abstandskriterien.

In $\text{YbSi}_{1.4}\text{-II}$ tritt die Struktur von $\text{YbSi}_{1.4}\text{-I}$ in nahezu parallelen Domänen auf, die Besetzung der Yb_6 -Prismen ist aber in das benachbarte Prisma ($\text{YbSi}_{1.4}\text{-IIa}$) oder um $\frac{1}{2}\bar{b}$ ($\text{YbSi}_{1.4}\text{-IIb}$) in das übernächste Prisma verschoben. In beiden Fällen dieser Ordnungsvariante liegt eine inkommensurable, modulierte Struktur vor (vergleiche [55]).

7.6.2 Untersuchungen zur Speicherfähigkeit

Im Verlauf der MK-Messungen wurden unter den gewählten Bedingungen strukturelle Veränderungen beobachtet (siehe Kapitel 6.6, S.89). Diverse Proben von $\text{YbSi}_{1.4}$ wurden deshalb in Einzeluntersuchungen erneut den Bedingungen der MK-Messungen unterworfen. Es konnte jedoch nur in einer einzigen Probe im ersten Zyklus eine leichte reversible Speicherfähigkeit gefunden werden (siehe Bild 7.49).

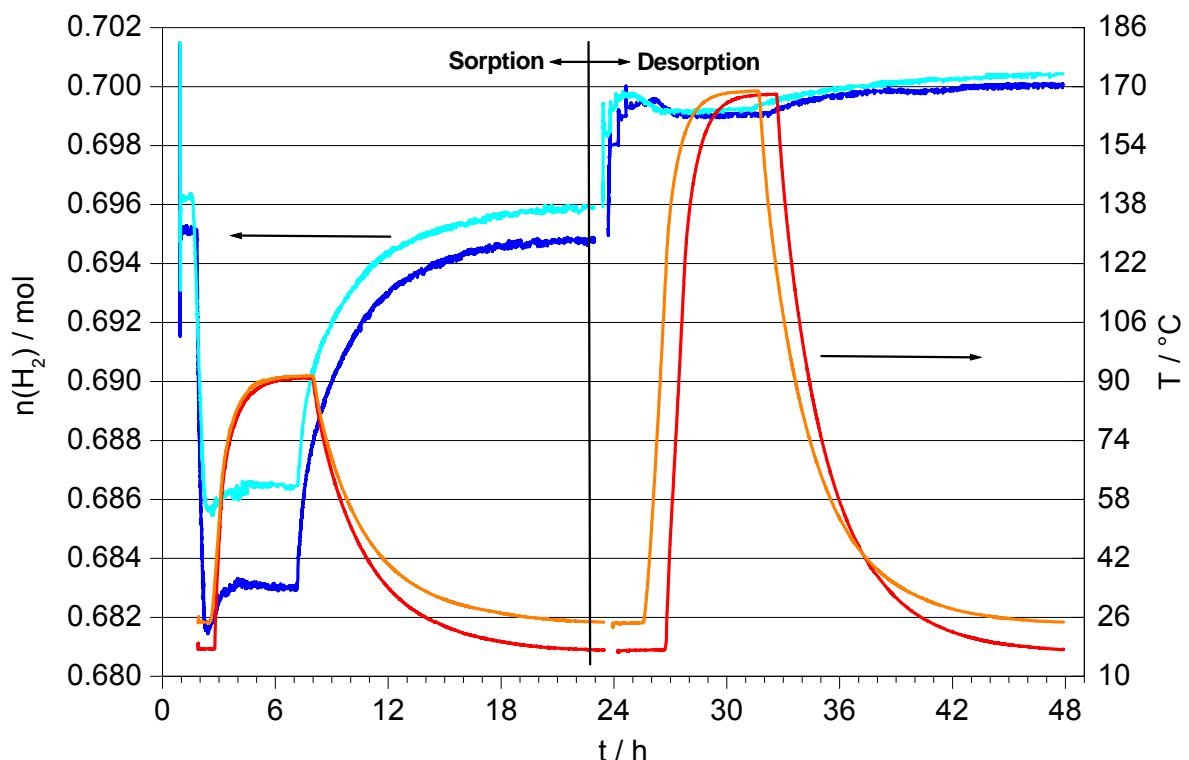


Bild 7.49: Erster Zyklus einer Standardmessung von $\text{YbSi}_{1.4}$: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

Es wurden dabei schon im Aufdruckbereich des Sorptionsteils 1.1 mmol Wasserstoff vom Silicid aufgenommen. Im isochoren Bereich stieg die Differenz zur Blindmessung im Bereich der Plateautemperatur auf 3.4 mmol. Nach dem Abkühlen sank der Wert jedoch wieder auf 1.1 mmol. Es erfolgte somit im isochoren Teil keine bleibende Aufnahme. Von den 1.1 mmol wurden beim Entlasten im Desorptionsteil wieder 1.0 mmol freigesetzt. In der isochoren Phase der Desorption ergab sich keine signifikante Änderung mehr.

Für diese Messung wurden 2.028 g YbSi_{1.4} eingesetzt, womit die sorbierten 1.1 mmol Wasserstoff einem Speichervermögen des YbSi_{1.4} (M: 212.37 g/mol) von ca. 0.11 Gew.% bzw. 11.5 Mol% entspricht.

Die Probe zeigte im zweiten Zyklus nochmals ein vergleichbares Sorptionsverhalten (siehe Bild 7.50), doch erfolgte im Desorptionsteil keine Freisetzung von Wasserstoff mehr.

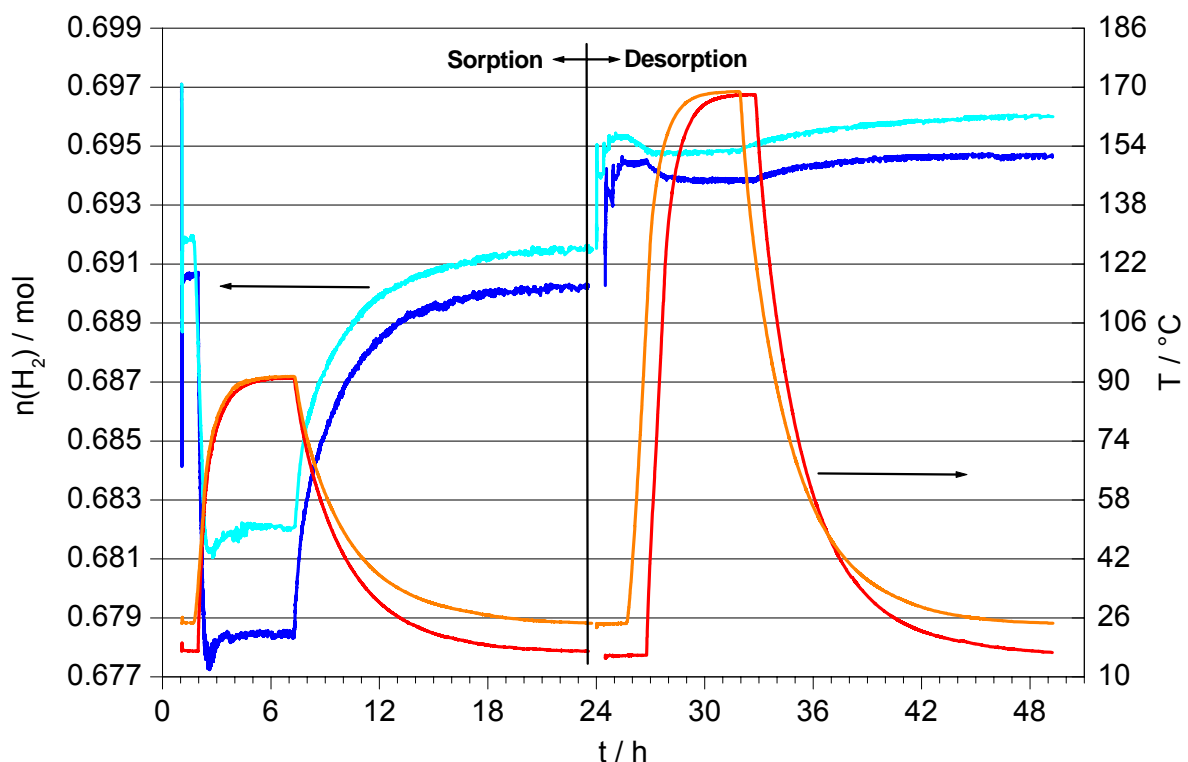


Bild 7.50: Zweiter Zyklus einer Standardmessung von YbSi_{1.4}: Molzahlen von Wasserstoff (blau) und Temperatur (rot) aufgetragen gegen die Zeit; in der linken Bildseite ist die Sorption, in der rechten Seite die Desorption aufgetragen (in hellen Strichtönen ist die Blindmessung dargestellt).

In den weiteren BE-Zyklen, wie auch in den Messungen anderer Proben konnte das hier beschriebene Speicherverhalten nicht mehr beobachtet werden.

Die in den MK-Messungen beschriebene Abnahme in den Molzahlen zu Beginn des isochoren Sorptionsteils, wie auch die drastische Abnahme beim Erreichen der Plateautemperatur (vergleiche Kapitel 6.6.2, S.91) blieben ebenso aus wie die strukturellen Veränderungen. Keine der untersuchten Proben zeigte nach den BE-Zyklen die in den MK-Messungen beobachteten strukturellen Änderungen. In Bild 7.51 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit Wasserstoff behandelten Probe im Vergleich mit einer solchen aus den MK-Messungen dargestellt.

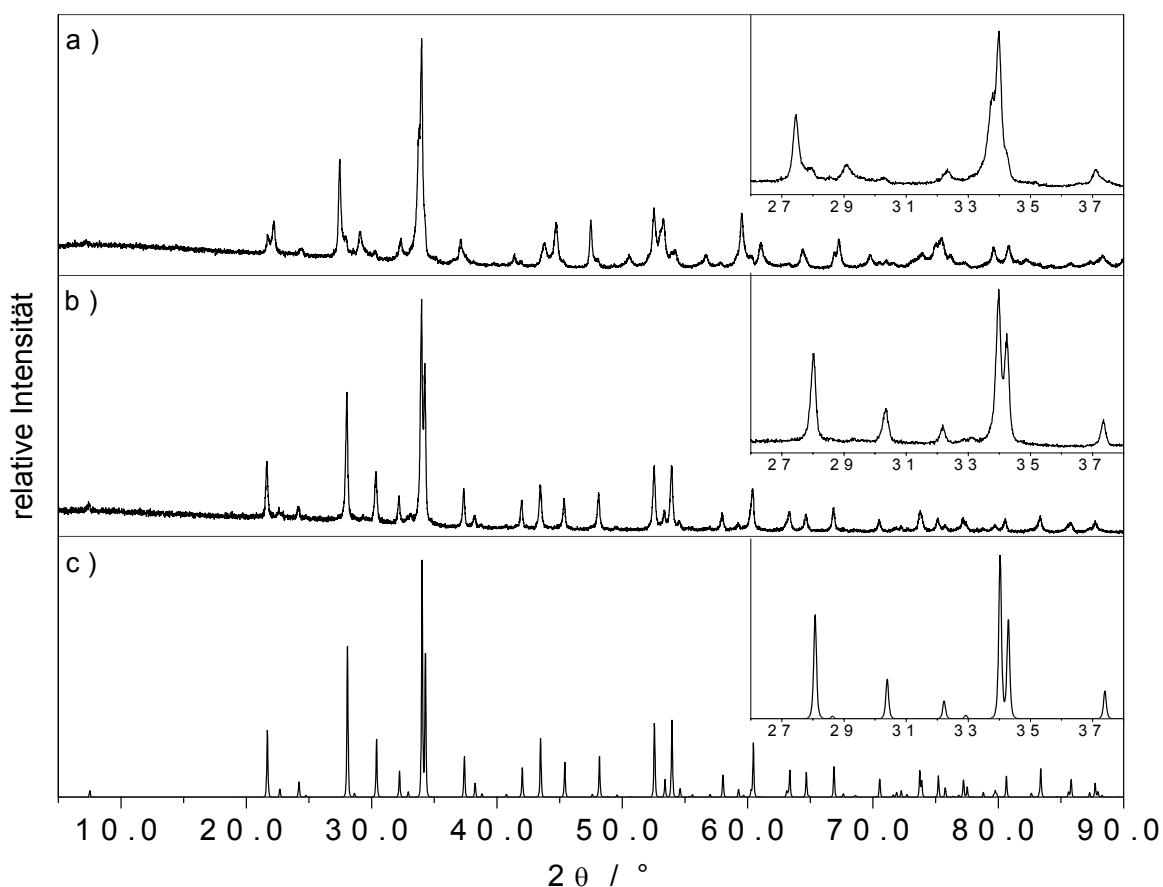


Bild 7.51: Röntgenpulverdiffraktogramme von mit Wasserstoff behandelten $\text{YbSi}_{1.4}$ -Proben: a) Aus einer MK-Messung, b) Aus den Einzeluntersuchungen, c) Aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm für $\text{YbSi}_{1.4}$ gemäss [55]; die eingefügten Pulverdiffraktogramme zeigen jeweils einen Ausschnitt der zugehörigen Übersicht im Bereich von $26^\circ < 2\theta < 38^\circ$.

Im Beugungsmuster der aus den MK-Messungen stammenden Probe treten zusätzliche Reflexe auf. Diese konnten hingegen in keiner Probe der Einzelmessungen beobachtet werden.

7.6.3 Thermische, strukturelle und morphologische Untersuchungen

Aus den Pulveruntersuchungen war ersichtlich, dass alle Proben der MK-Messungen die gleiche strukturelle Veränderung erfuhren. Hingegen konnten diese bei den Einzeluntersuchungen nicht beobachtet werden. Dieses unterschiedliche Verhalten der Proben von YbSi_{1.4} überraschte. Deshalb wurden diverse, im folgenden Abschnitt beschriebene Untersuchungen (Thermogravimetrie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie) durchgeführt, um allfällige Unterschiede zwischen den Proben der MK-Messungen und jenen der Einzelmessungen aufzudecken.

Thermogravimetrie

Alle untersuchten YbSi_{1.4}-Proben wurden jeweils zweimal auf der Thermowaage erhitzt und der Massenverlauf als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Für eine Probe aus den MK-Messungen sind in Bild 7.52 die experimentellen Werte dargestellt:

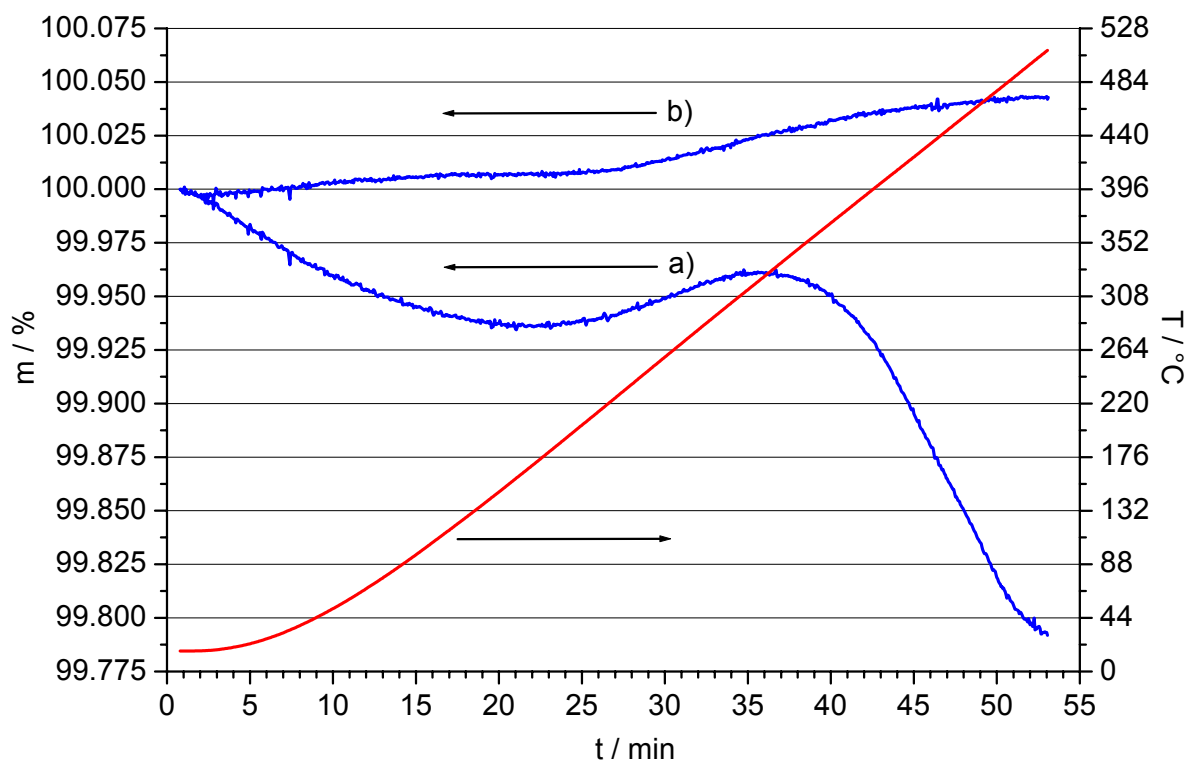


Bild 7.52: Thermogravimetrische Untersuchungen einer YbSi_{1.4}-Probe der MK-Messungen: a) erstes Erhitzen, b) zweites Erhitzen; in blau ist der Massenverlauf in Prozent, in rot die zugehörige Temperatur dargestellt.

Das in einer MK-Messung beladene $\text{YbSi}_{1.4}$ zeigt beim ersten Erhitzen einen Kurvenverlauf, der grob in drei Stufen unterteilt werden kann: Zu Beginn erfolgt eine moderate Abnahme der Masse mit der Temperatur. Bei ca. 80 °C setzt ein zweiter Prozess ein, der zu einer Erhöhung der Masse führt. Als dritter Prozess beginnt ab ca. 270 °C eine erneute, beim weiteren Ansteigen der Temperatur drastische Abnahme der Masse.

Der zweite Prozess, der bei beiden Temperaturerhöhungen zu beobachten ist, könnte auf eine Oxidation der Probe mit Restmengen von Luftsauerstoff zurückgeführt werden. Der erste und der dritte Prozess treten jedoch ausschliesslich beim ersten Erhitzen der Proben auf! Der erste Prozess steht aufgrund seines zugehörigen Temperaturbereichs unter dem omnipräsenten Verdacht der Wasserfreisetzung. Durch mehrfaches Ausheizen der Tiegel und Lagern, sowie Abfüllen der Proben unter Argon wurde ein Möglichstes getan, um den Kontakt mit Feuchtigkeit zu vermeiden. Somit ist der Verdacht weitgehend unbegründet, kann aber erst mit ergänzenden massenspektrometrischen Untersuchungen der freigesetzten Gase abschliessend entkräftet werden. Diese Kombination von Thermogravimetrie und Massenspektrometrie wird in naher Zukunft am Institut möglich sein, womit der erste Prozess eindeutig geklärt werden kann.

Der dritte Prozess ist jedoch klar einer Desorption zuzuordnen, zumal dieser Prozess auch nur beim ersten Erhitzen auftritt. Die freigesetzte Masse beträgt somit abzüglich des Oxidationsprozesses ca. 0.25 Gew.%. Wird der gesamte Massenverlust Wasserstoff zugesprochen, so würde für die beladene $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe die Zusammensetzung $\text{YbSi}_{1.4}\text{H}_{0.53}$ resultieren. Die daraus resultierende Stöchiometrie mit $\text{YbA}_{1.93}$ (mit $A = \text{Si}$ und H) liegt nahe an jener des sogenannten YbSi_{2-x} , welches entsprechend früheren Untersuchungen im AlB_2 -Typ kristallisiert. Ausschnitte dieses Typs finden sich bedingt in der Struktur von $\text{YbSi}_{1.4}$ wieder [55]. Aufgrund neuerer Untersuchungen von Kubata et al. ist jedoch die Existenz einer Phase der Zusammensetzung YbSi_{2-x} eher unwahrscheinlich [56, 103].

Aus den mit Wasserstoff behandelten Proben konnten bisher keine für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle isoliert werden, wodurch die strukturelle Charakterisierung der beladenen $\text{YbSi}_{1.4}$ -Phase bislang nur anhand von Pulvern möglich war. Die Reversibilität der strukturellen Veränderungen kann jedoch anhand der Thermogravimetrie schön gezeigt werden.

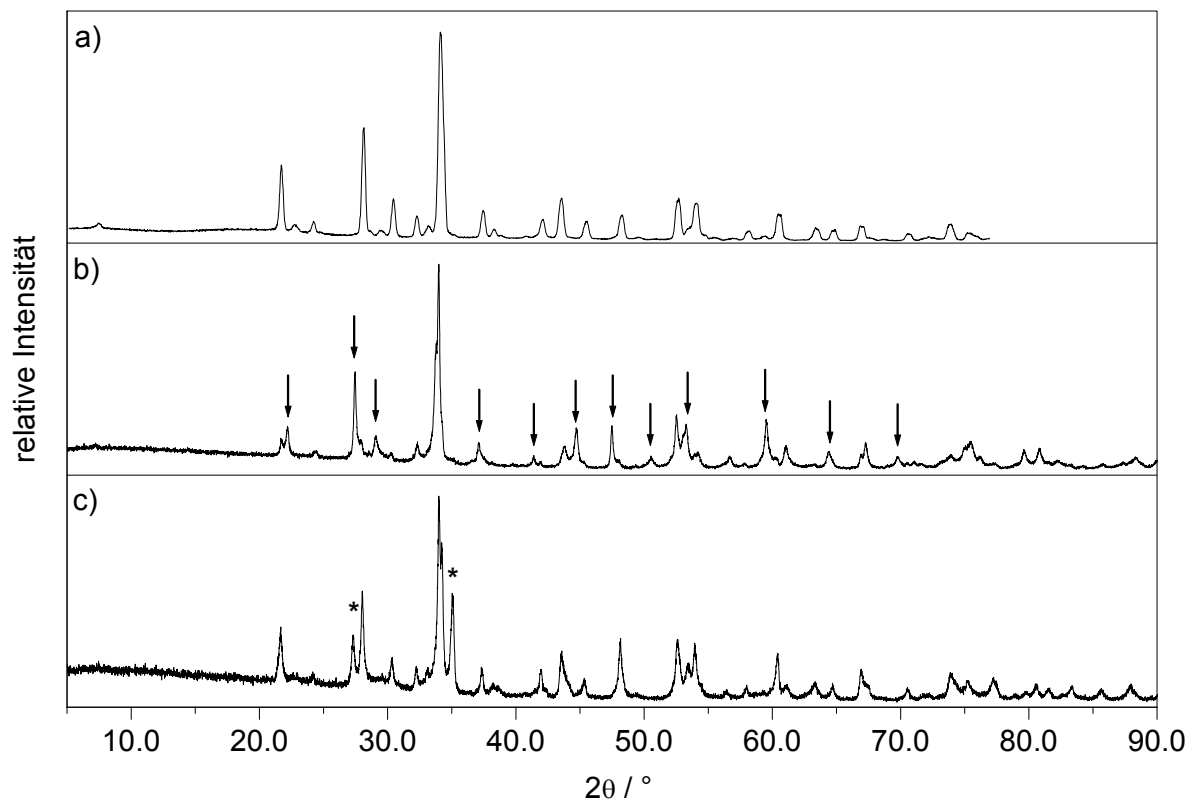


Bild 7.53: Röntgenpulverdiffraktogramme einer YbSi_{1.4}-Probe aus einer MK-Messung im Zuge der Beladung und der thermogravimetrischen Untersuchung: a) Vor der Wasserstoffbehandlung, b) Nach der Wasserstoffbehandlung; die Pfeile markieren die Winkellagen der stärksten daraus resultierenden Veränderungen, c) Nach der thermogravimetrischen Messung; die Sterne markieren die Hauptreflexe von Yb₃Si₅.

Im Bild 7.53 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme einer MK-Probe von YbSi_{1.4} im Verlaufe der Beladung und der thermogravimetrischen Untersuchung gezeigt. Im oberen Diffraktogramm (Diffraktogramm a) im Bild 7.53) ist das Beugungsmuster der Probe vor und im mittleren (Diffraktogramm b) im Bild 7.53) nach der Wasserstoffbeladung dargestellt. Die diversen Änderungen in den Reflexlagen, wie auch das Fehlen oder Neuerscheinen gewisser Reflexe sind klar ersichtlich (Pfeile). Die beiden Beugungsmuster besitzen dennoch viele Ähnlichkeiten und weisen somit auf strukturelle Verwandtschaften der beiden Strukturen hin. Die Reflexlagen des mit Wasserstoff beladenen YbSi_{1.4} (Diffraktogramm b) im Bild 7.53) sind in der Tabelle 7.25 zusammengestellt.

Tabelle 7.25: Aus XRD-Untersuchungen an Pulvern gewonnene Reflexlagen, d-Werte und relative Intensitäten des mit Wasserstoff beladenen $\text{YbSi}_{1.4}$; aufgeführt sind Reflexe deren relative Intensitäten grösser als 10.0 sind.

2θ [°]	d-Werte [Å]	rel. Intensität
7.19	12.28	14.7
21.69	4.09	17.2
22.20	4.00	23.5
24.39	3.65	11.5
27.45	3.25	49.1
27.91	3.19	16.0
29.08	3.07	19.0
30.27	2.95	10.6
32.34	2.77	15.0
33.79	2.65	62.5
33.98	2.64	100.0
37.10	2.42	15.9
43.79	2.07	14.1
44.72	2.02	22.6
47.49	1.91	22.9
52.53	1.74	28.8
53.27	1.72	24.2
53.94	1.70	10.1
54.21	1.69	11.0
59.52	1.55	26.9
61.05	1.52	13.7
64.40	1.45	11.5
66.92	1.40	10.1
67.27	1.39	15.5
74.99	1.27	13.2
75.47	1.26	16.2
79.63	1.20	11.8
80.83	1.19	12.7

Nach der thermogravimetrischen Messung (Diffraktogramm c) im Bild 7.53) hat sich YbSi_{1,4} wieder zurückgebildet. Als Nebenphase scheint das siliciumreichere Yb₃Si₅ im Produktgemenge vorzuliegen. Ein eindeutiger Nachweis dieser Phase ist jedoch aufgrund von vielen überlappenden Reflexlagen mit YbSi_{1,4} nicht möglich. Da eine thermische Zersetzung von YbSi_{1,4} erst bei ca. 1184 °C [55] zu erwarten ist, kann diese folglich als Ursache für die Entstehung von Yb₃Si₅ ausgeschlossen werden. Somit könnte das Auftreten von Yb₃Si₅ mit der Rückbildung der YbSi_{1,4}-Struktur in Zusammenhang stehen. Strukturelle Vorgänge diesbezüglich wurden bislang nicht untersucht. Vermutlich ist jedoch der Verlust an Ytterbium durch Reaktionen mit dem Tiegelmaterial als zugrundeliegender Faktor anzusehen.

Aus den thermogravimetrischen Messungen lassen sich dennoch mehrere Schlüsse ziehen: Erstens kann die Phase YbSi_{1,4} unter den gewählten Bedingungen der Standardmessungen mit Wasserstoff beladen werden. Dies beweisen die Röntgenpulverdiffraktogramme der beladenen Probe und die beobachtete Desorption. Zweitens erweist sich die Aufnahme von Wasserstoff unter Standardbedingungen zu einem gewissen Masse (knapp 50%), unter den höheren Temperaturen in den thermogravimetrischen Messungen als weitgehend reversibel. Drittens wird die Ausgangsstruktur von YbSi_{1,4} erst durch die Desorption ab 300 °C wieder gebildet. Die dabei ablaufenden strukturellen Vorgänge sind bislang jedoch noch nicht untersucht worden.

Die in den Einzeluntersuchungen behandelten Proben wurden ebenfalls mittels Thermogravimetrie untersucht, um der Frage nachzugehen, warum diese nach der Wasserstoffbehandlung keine strukturellen Veränderungen aufwiesen. Die Messkurven einer solchen Untersuchung sind im Bild 7.54 dargestellt

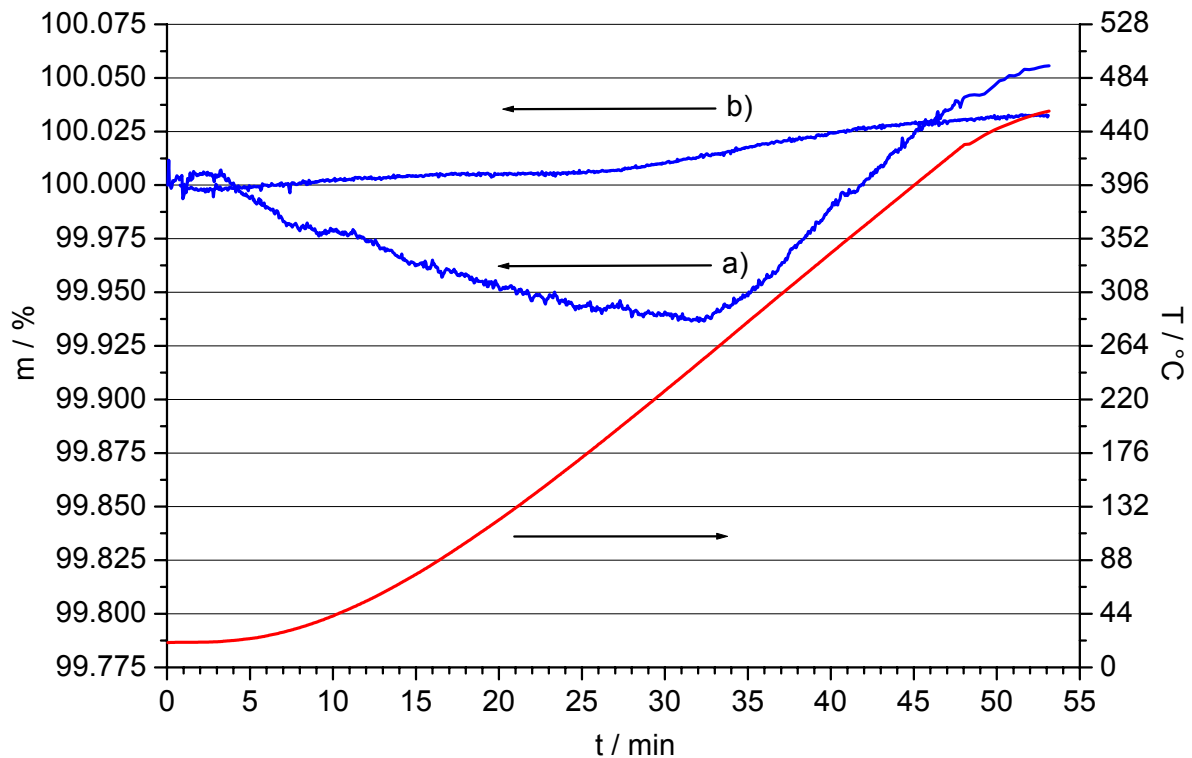


Bild 7.54: Thermogravimetrische Untersuchungen einer $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe der Einzel-Untersuchungen: a) erstes Erhitzen, b) zweites Erhitzen; in blau ist der Massenverlauf in Prozent, in rot die zugehörige Temperatur dargestellt.

Der Massenverlauf der $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe aus der Einzelmessung zeigt zunächst den gleichen moderaten Abnahmeprozess um ca. 0.06 Gew.% wie die Probe aus den MK-Messungen (siehe Bild 7.52). Diesem ersten Prozess wird ab ca. 120 °C ein zweiter Prozess überlagert, der zu einem Anstieg der Masse führt. Im Vergleich zur Probe aus den MK-Messungen setzt dieser zweite Prozess deutlich später ein, erfolgt daraufhin jedoch intensiver; die Masse steigt kontinuierlich und weitgehend linear mit der Temperatur an.

Der zentrale Unterschied zur Messung der MK-Probe besteht hingegen im Ausbleiben des dritten Prozesses, der ab ca. 270 °C einsetzenden Abnahme der Masse. Bei den Proben aus den Einzelmessungen, die allesamt keine strukturellen Änderungen infolge Wasserstoffeinwirkung zeigten, konnte diese Abnahme nie beobachtet werden. Dies steht auch mit den pulverdiffraktometrischen sowie den speichertechnischen Untersuchungen im Einklang.

Ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Proben im Verlauf der Wasserstoffbehandlung und der thermogravimetrischen Untersuchung liefert hierfür einen Erklärungsansatz (siehe Bild 7.55).

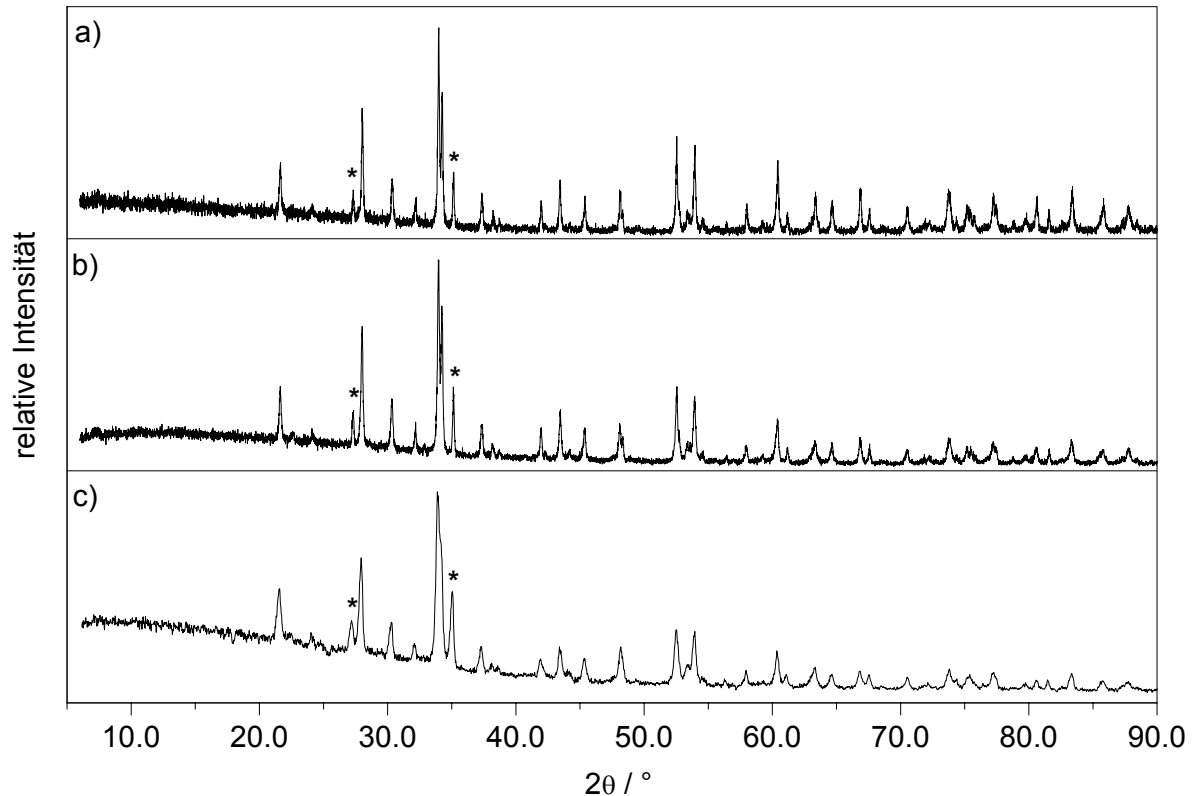


Bild 7.55: Röntgenpulverdiffraktogramme einer $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe aus einer Einzeluntersuchung im Zuge der thermogravimetrischen Untersuchungen: a) Vor der Wasserstoffbehandlung, b) Nach der Wasserstoffbehandlung, c) Nach der thermogravimetrischen Messung; die Sterne markieren die Hauptreflexe der Minderheitskomponente Yb_3Si_5 .

Im oberen Diffraktogramm von Bild 7.55 ist das Beugungsmuster der Ausgangsprobe dargestellt. Die mittlere Darstellung zeigt das Diffraktogramm der Probe nach der Wasserstoffbehandlung. Im Gegensatz zu den Proben aus den MK-Messungen ist hier bei keiner der Proben aus den Einzelmessungen eine Änderung in den Strukturen ersichtlich. Auch nach den thermogravimetrischen Untersuchungen (unteres Diffraktogramm) hat sich an der Struktur der Probe nichts verändert. Das Ausbleiben struktureller Veränderungen scheint somit in direktem Zusammenhang zu stehen mit dem Ausbleiben des dritten Prozesses in den thermogravimetrischen Untersuchungen.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle $\text{YbSi}_{1.4}$ -Proben der MK-Messungen sowie der Einzeluntersuchungen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf mögliche strukturelle Unterschiede hin untersucht, um daraus allenfalls Erkenntnisse zu gewinnen warum die Proben in den MK-Messungen bzw. den Einzelexperimenten verschiedene Verhalten zeigten. Die Untersuchungen an den Ausgangssubstanzen lieferten keine klaren Hinweise auf strukturelle Unterschiede zwischen den Proben der MK-Messungen und denjenigen der Einzeluntersuchungen. In Bild 7.56 sind zwei Diffraktogramme dieser beiden Probenarten im Vergleich mit einem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm dargestellt.

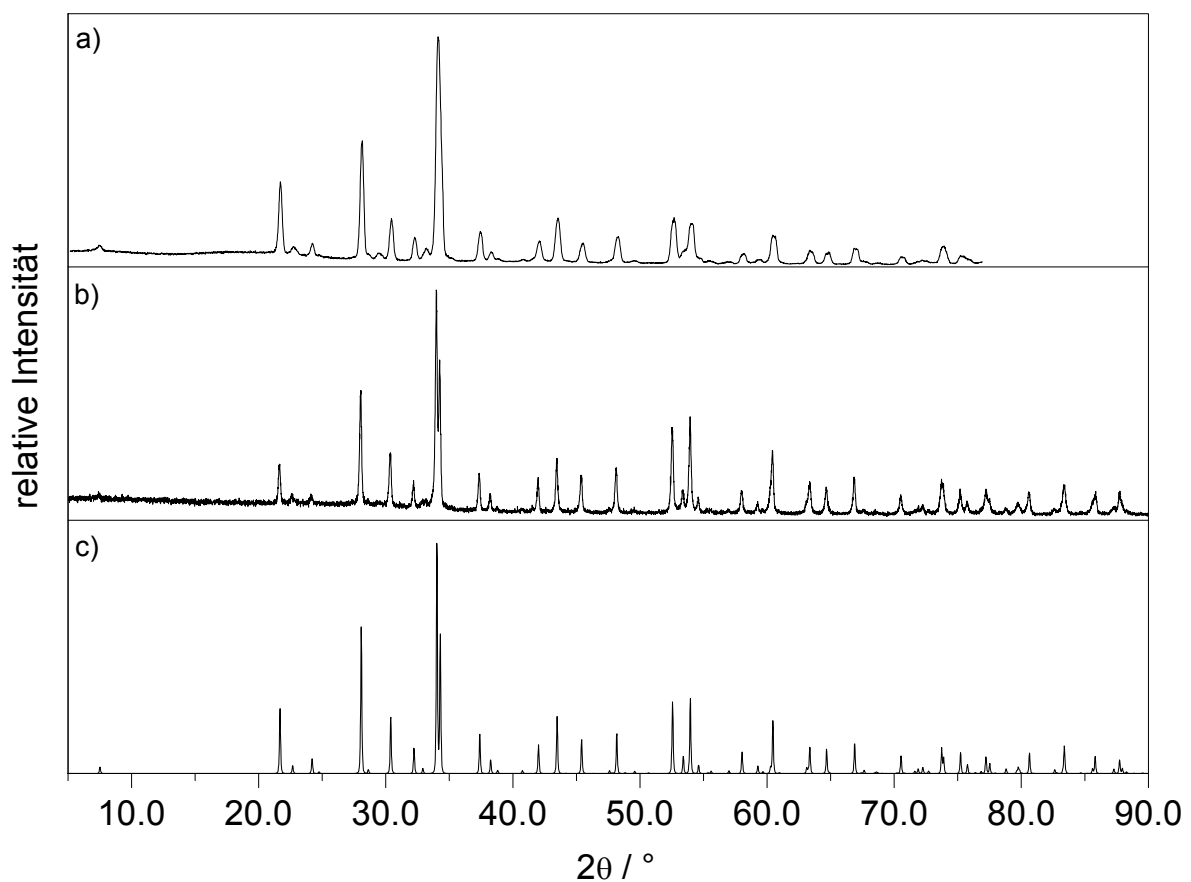


Bild 7.56: Röntgenpulverdiffraktogramme der Ausgangsproben: a) $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe vor einer MK-Messung, b) $\text{YbSi}_{1.4}$ -Probe vor den Einzeluntersuchungen, c) Nach Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm von $\text{YbSi}_{1.4}$ gemäss [55].

Sowohl die Reflexlagen, wie auch die Intensitätsverteilung im Pulverdiffraktogramm stimmen bei beiden Proben sehr gut mit den aus Einkristalluntersuchungen gewonnen Daten [55] überein.

Die Untersuchungen der Ausgangsproben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie offenbarten somit keine klaren Unterschiede zwischen den Proben aus den MK-Messungen und jenen aus den Einzeluntersuchungen.

Elektronenmikroskopie

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden weiterführende strukturelle Untersuchungen an den Ausgangssubstanzen, sowie an den mit Wasserstoff behandelten Proben vorgenommen. Damit sollte primär die Frage nach lokalen strukturellen Besonderheiten der Proben aus den MK- bzw. Einzelmessungen beantwortet werden.

Das folgende Bild 7.57 zeigt eine Probe der MK-Messungen vor der Wasserstoffbehandlung.

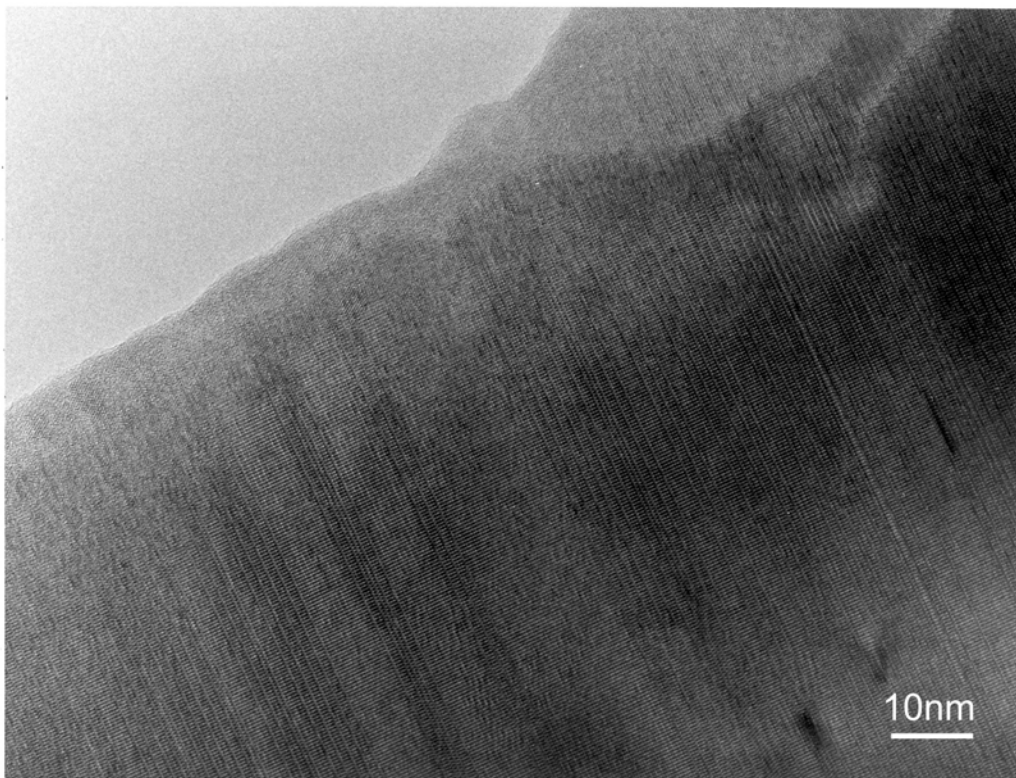


Bild 7.57: TEM-Aufnahme einer YbSi_{1.4}-Probe in [001]-Richtung vor der Wasserstoffbehandlung in einer MK-Messung.

Deutlich zu erkennen ist eine kohärente Kristallisation zwei verschiedener Strukturen. Es handelt sich dabei um YbSi (geringerer Schichtabstand, $b = 10.314(2) \text{ \AA}$) und YbSi_{1.4} (gut doppelter Schichtabstand, $b = 23.510(5) \text{ \AA}$). Diese planaren Defekte sind typische für die Phase YbSi_{1.4}.

Im Vergleich dazu zeigen Ausgangsproben der Einzeluntersuchungen tendenziell eine etwas geordnetere Struktur (siehe Bild 7.58).

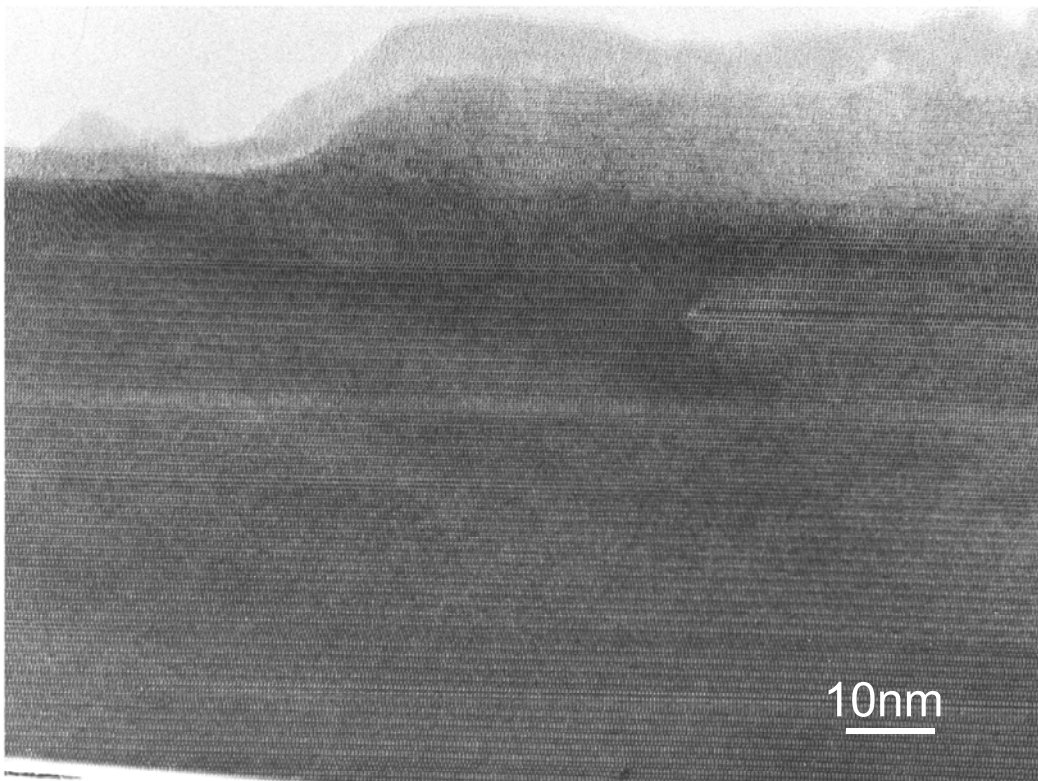


Bild 7.58: TEM-Aufnahme einer $\text{YbSi}_{1,4}$ -Probe in [001]-Richtung vor der Wasserstoffbehandlung in einer Einzelmessung.

In der Bildmitte ist ein planarer Defekt unbekannter Struktur erkennbar. Bei den anderen planaren Defekten handelt sich dabei erneut um eine kohärente Kristallisation von YbSi und $\text{YbSi}_{1,4}$. Im Gegensatz zu den Proben aus den MK-Messungen scheinen diese Proben, wohl infolge einer intensiveren Temperung, weniger Defekte zu besitzen. Dies könnte allenfalls ein Grund sein, weshalb die Proben aus den Einzelmessungen dem Wasserstoff einen schlechteren Zugang gewähren, die Reaktion und somit die strukturellen Änderungen ausbleiben.

Werden die aus den MK-Messungen erhaltenen, nach der Wasserstoffbehandlung strukturell veränderten Proben untersucht, so sind dort deutlich mehr Defekte zu finden (siehe Bild 7.59).

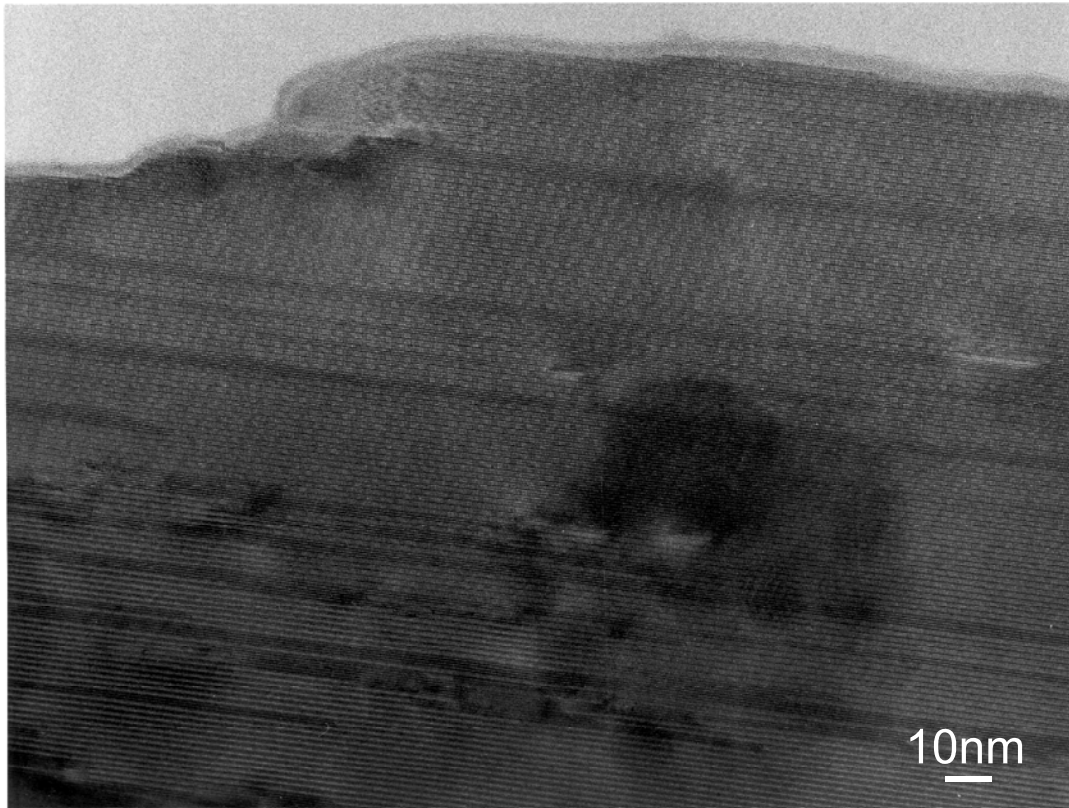


Bild 7.59: TEM-Aufnahme einer YbSi_{1.4}-Probe in [001]-Richtung nach der Wasserstoffbehandlung in einer MK-Messung.

Insbesondere fällt auf, dass die planaren Defekte oft abbrechen bzw. auslaufen, d.h. die YbSi-Struktur geht innerhalb einer Schicht in die YbSi_{1.4}-Struktur über. Daraus liesse sich schliessen, dass eine Wechselwirkung mit Wasserstoff primär an oberflächlichen Defektstellen erfolgt und diese dann ins Innere der Struktur wachsen lässt. Dieser Wechsel der Struktur innerhalb einer Schicht führt zwangsläufig zu Spannungen im Kristall, welche sich in den TEM-Aufnahmen als dunkle Schlieren und Wolken äussern. Solche Hinweise auf Spannungen innerhalb der Struktur sind in den Ausgangsproben nicht zu beobachten (siehe Bild 7.57).

TEM-Untersuchungen an mit Wasserstoff behandelten Proben der Einzelmessungen (siehe Bild 7.60) geben hingegen keinerlei Hinweise auf lokale strukturelle Veränderungen.

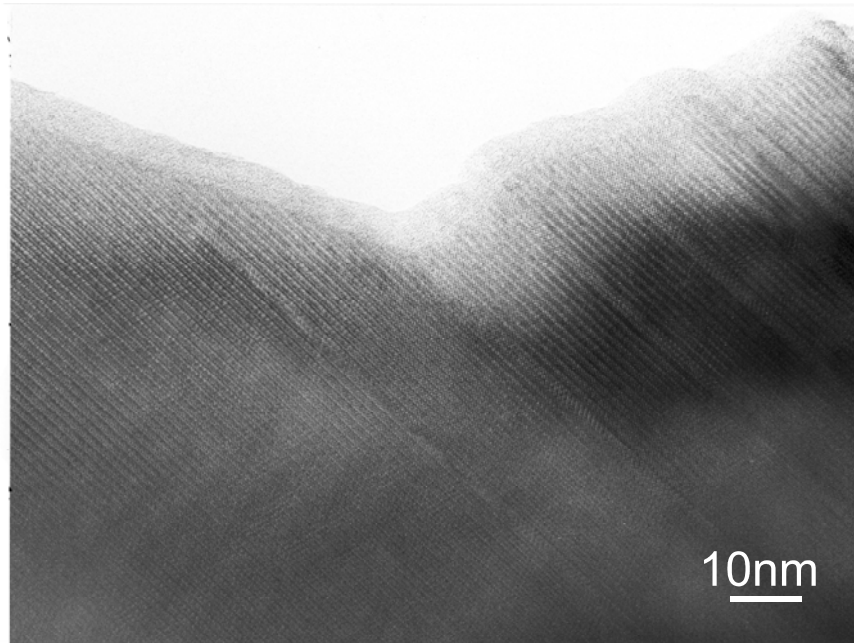


Bild 7.60: TEM-Aufnahme einer YbSi_{1,4}-Probe in [001]-Richtung nach der Wasserstoffbehandlung in einer Einzelmessung.

Die Aufnahme dokumentiert eine gute Fernordnung, wie sie auch in der Ausgangsprobe beobachtet werden kann (siehe Bild 7.58). Weder erfolgen hier Übergänge von YbSi auf YbSi_{1,4} innerhalb einer Schicht, noch sind deutliche Spannungen im Kristall ersichtlich. Für die Proben aus den Einzelmessungen konnte somit wie schon in den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen keinerlei eindeutige Hinweise auf einen strukturverändernden Einfluss von Wasserstoff gefunden werden.

Im Sinne eines besseren Verständnisses der Veränderungen in den Proben der MK-Messungen wurden die Elektronenbeugungsmuster jener Proben ausgewertet. Die folgenden Aufnahmen zeigen einen Ausschnitt aus dem Realraum und das zugehörige Beugungsmuster.

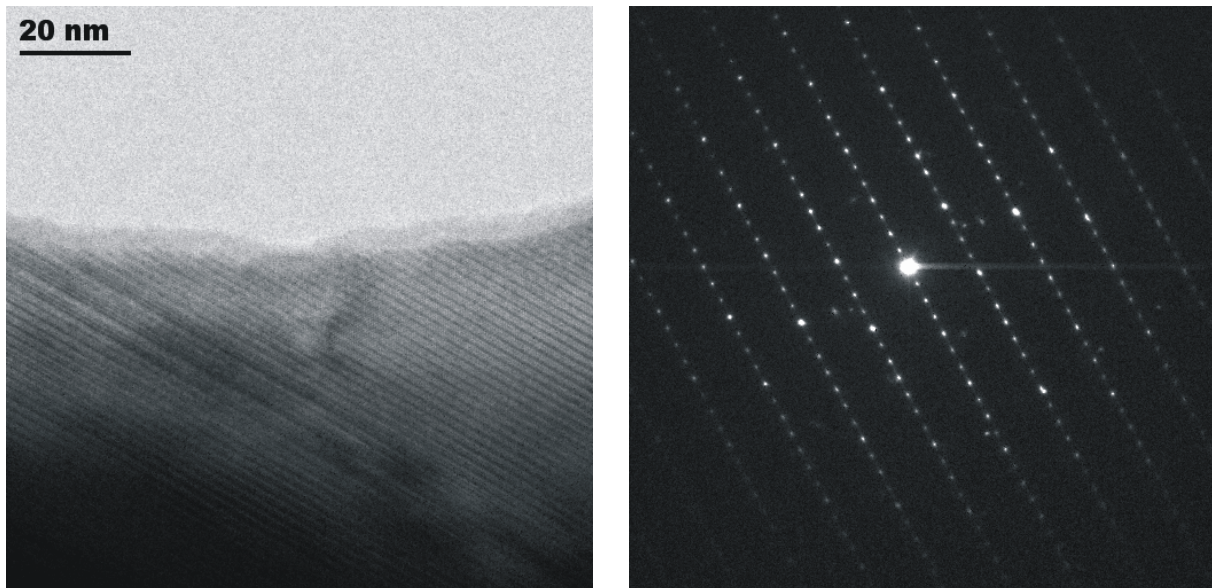


Bild 7.61: TEM-Aufnahmen einer mit Wasserstoff behandelten YbSi_{1.4}-Probe in [001]-Richtung aus den MK-Messungen; dargestellt ist der Realraum (links) und das zugehörige Beugungsmuster (rechts).

Die aus weiteren Beugungsmustern gewonnenen d-Werte sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 7.26: Aus Elektronenbeugungen gewonnene Schichtabstände aus sechs verschiedenen Kristallen einer mit Wasserstoff behandelten YbSi_{1.4}-Probe aus den MK-Messungen.

Kristall	d ₁₀₀ [Å]	d ₀₁₀ [Å]	d ₀₀₁ [Å]	d ₀₀₂ [Å]
1	4.12	-	-	12.39
2	4.05	-	3.67	-
3	4.02	-	-	12.12
4	-	12.25	3.82	-
5	4.03	12.3	-	-
6	4.05	12.0	-	-

Indizierung und Rietveld-Verfeinerungen

Anhand der röntgenographischen Pulveruntersuchungen liegt in dem nach den MK-Messungen erhaltenen Produkt eine unbekannte Verbindung, sowie als Nebenprodukt (ca. 5.8%) die Ausgangssubstanz YbSi_{1.4} vor. Durch die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie gelang es zusammen mit den röntgenographischen Einkristalluntersuchungen, die Reflexlagen der unbekanntesten, möglicherweise wasserstoffbeladenen Phase (vergleiche Tabelle 7.25) mit einer Zelle orthorhombischer Symmetrie und den Gitterkonstanten $a = 4.05 \text{ \AA}$, $b = 24.54 \text{ \AA}$

und $c = 3.83 \text{ \AA}$ zu indizieren. Das Kristallsystem der unbekanntenen Verbindung entspricht jener von $\text{YbSi}_{1.4}$ und auch die Zelldimensionen liegen in der Grössenordnung ihrer röntgenographisch bestimmten Zelle. Deshalb wählte man für die Rietveld-Verfeinerung dieser Verbindung neben den aus der Indizierung erhaltenen Gitterkonstanten die Literaturdaten von $\text{YbSi}_{1.4}$ [55] als Startwerte. Im Verlauf der Verfeinerung der unbekanntenen Verbindung wurden deren Gitterkonstanten, Atompositionen und Profilkurve angepasst. Als Startwert für die zusätzlich im Produktgemenge enthaltene Ausgangsphase wurden die Literaturwerte verwendet und einzig die Gitterkonstanten und die Profilkurve verfeinert.

Tabelle 7.27: Verfeinerte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der beladenen $\text{YbSi}_{1.4}$ -Phase.

Zusammensetzung	$\text{YbSi}_{1.70}$
Formelgewicht [g / mol]	220.79
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten [\AA]	$a = 4.053(1)$ $b = 24.529(1)$ $c = 3.824(1)$
Zellvolumen [\AA^3]	380.13(2)
Raumgruppe	$Cmcm$ (Nr. 63)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte (berechnet) [g / cm^3]	7.714
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor ($2\theta_{\text{eff}} = 8^{\circ}$)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$
Messbereich	$5^{\circ} < 2\theta < 106^{\circ}$
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5° , 1300
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wR_p ^{a)}	0.1379
R_p ^{a)}	0.1032
red. χ^2 ^{a)}	5.864

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

Tabelle 7.28: Wyckoff Lagen, Atomkoordinaten, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter von YbSi_{1.70} (der beladenen YbSi_{1.4}-Phase).

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	Bes.fakt.	U _{iso} [Å ²]
Yb1	4c	0	0.7054(1)	¼	0.995(4)	0.01
Yb2	4c	0	0.4297(1)	¼	0.999(4)	0.01
Si1	4c	0	0.8356(7)	¼	1.000	0.029(6)
Si2	4c	0	0.1079(7)	¼	0.94(3)	0.029(6)
Si3	8f	0	0.025(1)	0.34(2)	0.72(3)	0.029(6)

Tabelle 7.29: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der als Minderheitskomponente enthaltenen ursprünglichen YbSi_{1.4}-Phase.

Zusammensetzung	YbSi _{1.40}
Formelgewicht [g / mol]	212.37
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten [Å]	a = 4.150(1) b = 23.561(2) c = 3,786(1)
Zellvolumen [Å ³]	370.15(4)
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte (berechnet) [g / cm ³]	7.621
Absorptionskorrektur	Keine
Temperatur [°C]	20
Messgerät	STOE STADI P2, PSD Detektor (2θ _{eff} = 8°)
Monochromator, Wellenlänge	Germanium; λ(CuKα ₁) = 1.54056 Å
Messbereich	5° < 2θ < 106°
Schrittweite, Zeit pro Schritt [s]	0.5°, 1300
Verfeinerung	GSAS [59-61]
wRp ^{a)}	0.1379
Rp ^{a)}	0.1032
red. χ ^{2 a)}	5.864

^{a)} siehe Definitionen im Kapitel 4.2.1 (S.31).

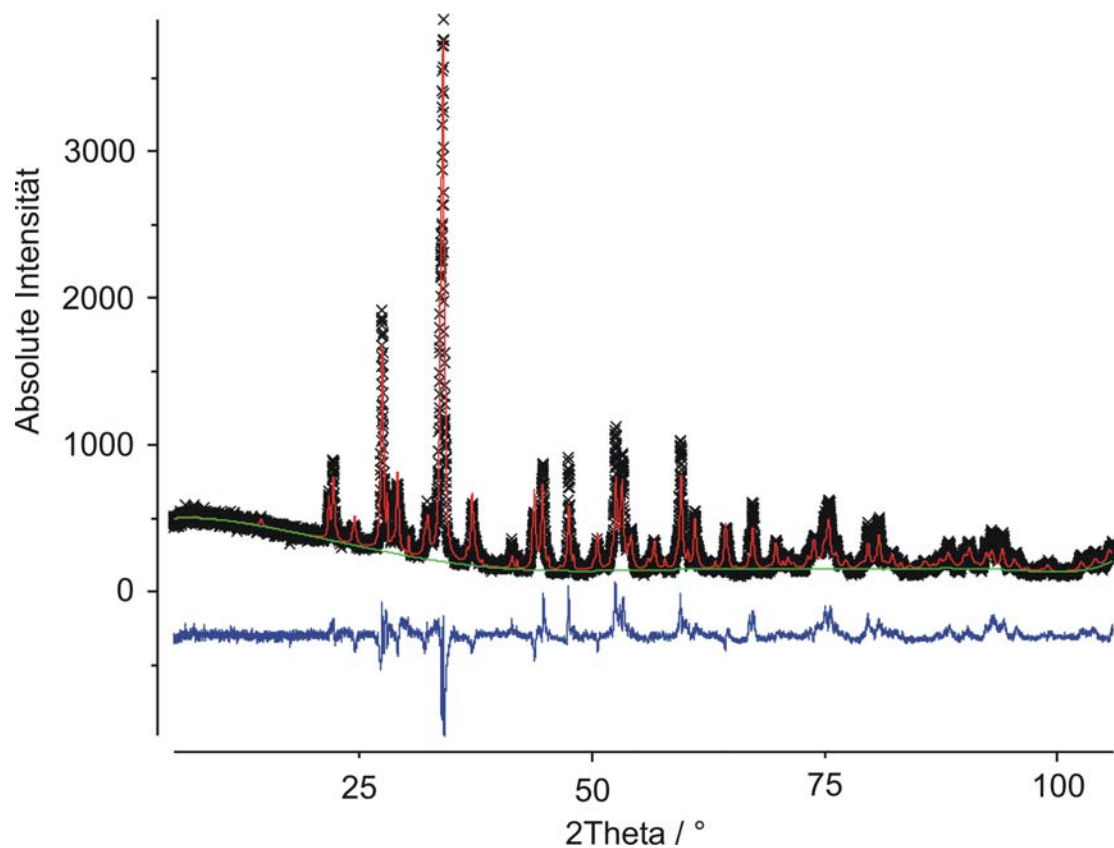


Bild 7.62: Rietveld-Verfeinerung der beladenen $\text{YbSi}_{1.4}$ -Phase: Die blaue Kurve am unteren Bildrand repräsentiert die Differenz zwischen gemessenen Reflexen (schwarze Kreuze) und dem berechneten Modell (rote Kurve), die grüne Kurve stellt den angepassten Untergrund dar.

Die aus der Rietveld-Verfeinerung gewonnenen kristallographischen Daten zeigen klar eine Änderung der Gitterkonstanten im Zuge der Beladung (siehe Tabelle 7.30). Die Gitterkonstanten nehmen in $[010]$ - und vor allem in $[001]$ -Richtung zu - in jenen Richtungen also, welche die Dimensionen der Siliciumkette bestimmen (vergleiche Bild 7.46 und Bild 7.47). Ob hier ein direkter kausaler Zusammenhang besteht kann noch nicht beurteilt werden. Bemerkenswert ist der Umstand jedoch allemal, nimmt doch gleichzeitig die Dimension der Zelle in $[100]$ -Richtung ab, was einer simplen Aufweitung der Struktur widerspricht. Mit seinen d-Orbitalen besitzt Ytterbium eine für Wasserstoff potentielle Möglichkeit für Wechselwirkungen. Die Fähigkeit zu π -Rückbindungen erlaubte es dem Ytterbium eine Bindung mit dem Wasserstoff einzugehen. Starke Wechselwirkungen können als plausible Erklärung für die beobachteten Veränderungen der Gitterkonstanten gelten. Weitere strukturelle Untersuchungen sind hierzu nötig, um diese Fragen zu klären.

Tabelle 7.30: Vergleich der Gitterkonstanten ursprünglicher und beladener YbSi_{1.4}-Phasen.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Quelle
YbSi _{1.40} ^{a)}	a = 4.150(1)	b = 23.561(2)	c = 3,786(1)	Diese Arbeit
YbSi _{1.70} ^{b)}	a = 4.053(1)	b = 24.529(1)	c = 3.824(1)	Diese Arbeit
YbSi _{1.40}	a = 4.159(1)	b = 23.510(5)	c = 3,775(1)	Kubata [55]

a) Verbliebene, ursprüngliche Phase nach BE-Zyklus, b) beladene Phase

7.6.4 Zusammenfassung

YbSi_{1.4} zeigt unter Aufnahme von Wasserstoff eine Änderung der Zelldimensionen unter Erhalt seiner Grundstruktur. Die Möglichkeit zur Wasserstoffaufnahme unter Standardbedingungen ist jedoch nicht allen YbSi_{1.4}-Proben eigen. Die nötigen Voraussetzungen der Phase für eine Interaktion mit strukturellen Folgen sind noch nicht eindeutig bezeichnet worden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen deuten jedoch auf eine bessere Fernordnung in den strukturell invarianten Ausgangsproben der Einzelmessungen in Vergleich mit den strukturell veränderlichen Proben der MK-Messungen hin. Inwiefern diese Fernordnung der YbSi_{1.4}-Proben einen Einfluss auf eine Wasserstoffaufnahme hat und ob diese Fernordnung kontrolliert werden kann, muss Gegenstand von weiteren Untersuchungen sein. Die Resultate der volumetrischen, thermogravimetrischen und strukturellen Untersuchungen der MK-Proben sind in Tabelle 7.31 aufgelistet.

Tabelle 7.31: Speichertechnische und strukturelle Resultate von YbSi_{1.4} aus den MK-Messungen.

Reversible Speicherdichte unter Standardbedingungen	ca. 0.11 Gew.% ca. 11.5 Mol%
Thermogravimetrische Desorption	ca. 0.25 Gew.% bis 500 °C
Lokale strukturelle Befunde (TEM)	Die beladenen Proben zeigen eine ausgeprägte Tendenz zu vermehrten lokalen Defekten und Spannungen innerhalb des Kristalls.
Zusammensetzung und Gitterkonstanten der verbliebenen Ursprungsphase nach BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	YbSi _{1.40} a = 4.150(1) b = 23.561(2) c = 3,786(1)
Zusammensetzung und Gitterkonstanten der neuen Phase nach BE-Zyklen aus Rietveld-Verfeinerung von Röntgenpulverdaten	YbSi _{1.70} a = 4.053(1) b = 24.529(1) c = 3.824(1)

8 Vorschläge zur Weiterentwicklung der Apparatur

In diesem Kapitel sind Verbesserungsvorschläge zur Apparatur erwähnt, die aus Gründen zeitlicher oder technischer Natur in dieser Arbeit nicht verwirklicht werden konnten.

8.1 Temperaturmessung Reservoir

Im jetzigen Aufbau der Apparatur ist die Temperaturmessung am Reservoir nicht optimal gelöst. Das Thermoelement ist aus Mangel an einem Schacht aussen an das Reservoir angebracht. Dadurch erleidet die Temperaturmessung am Reservoir unter einer geringfügigen Zeitverzögerung. Dieses wenn auch kleine Manko könnte mit einem einfachen Bauteil behoben werden. Durch Anbringen des im folgenden Bild dargestellten Krümmers wäre die Temperaturmessung analog zum Reaktor direkt im Reservoir möglich:

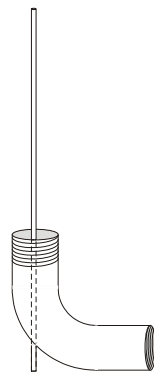


Bild 8.1: Plan eines Krümmers mit 1/4" NPT-Aussengewinde (oben), 1/4" NPT-Innengewinde (rechts) und einem TE-Schacht (Innendurchmesser: ca. 1.2 mm, Länge: ca. 11 cm).

Ausgehend von einem käuflichen Krümmer mit je einem 1/4" NPT-Aussen- und Innengewinde (Art. Nr.: S-4-SE, Arbor Ventil und Fitting AG) wird als Schacht für das Thermoelement ein Röhrchen (Länge: ca. 11 cm, Innendurchmesser: ca. 1.2 mm, einseitig zugeschweisst) in den Krümmer eingeschweisst. Die geschlossene Seite des Röhrchens durchstösst dabei den Krümmer an der Stelle des Aussengewindes. So kann nun der Krümmer mit Drucksensor (am Innengewinde) am unteren Ausgang des Reservoirs angeschraubt werden. Das Thermoelement im Schacht angebracht misst nun analog zum Reaktor die Temperatur im Innern des Reservoirs. Selbstverständlich muss für diesen neuen Aufbau das Volumen des Reservoirs frisch bestimmt werden.

8.2 Manometer

Wie im Zuge der Arbeit gezeigt werden konnte, beeinflusst das Manometer in Funktion des Druckes das Volumen der Apparatur (siehe Kapitel 5.4, S.54). Steigt der Druck, so streckt sich die Bourdonfeder und das Volumen des Reaktors steigt geringfügig an.

Da es sich beim Manometer um ein Sicherheitselement handelt, kann dieses nicht einfach weggelassen werden. Ein Kompromiss zwischen Sicherheit und exakter Messung wäre ein temporäres Abtrennen des Manometers während der eigentlichen Messung. Dies wäre mit Hilfe eines zusätzlichen Ventils einfach möglich:

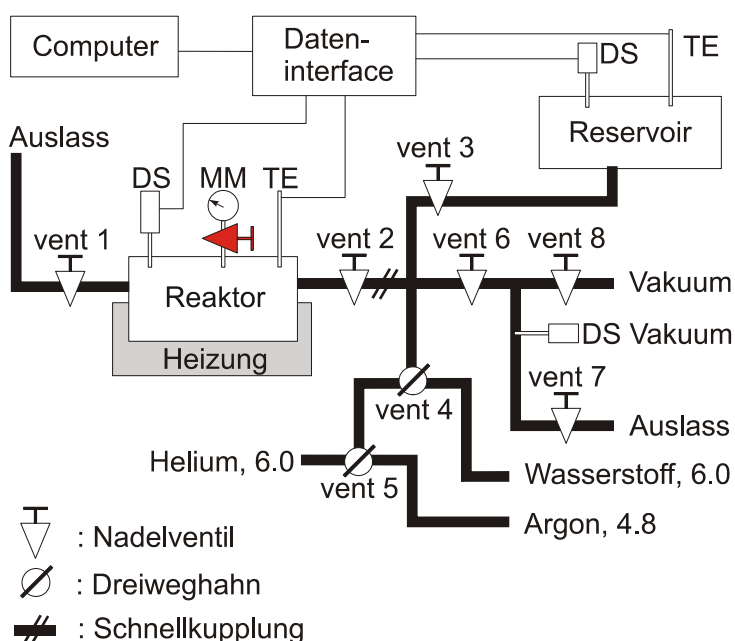


Bild 8.2: Apparatur mit zusätzlichem Ventil vor dem Manometer (in rot).

Wird nun direkt vor der eigentlichen Messung das neue Ventil vor dem Manometer geschlossen, so erfolgt bei einem Druckerhöhung in der Apparatur (z. B. infolge eines Temperaturanstiegs) keine Verfälschung des Reaktorvolumens durch die Bourdonfeder. Zur Sicherheit sollte das Manometer während der Messung mit einer Tafel als abgetrennt markiert werden! Ist die Messung beendet, so kann das Manometer für Manipulationen an der Apparatur durch Öffnen des neuen Ventils wieder in Betrieb genommen werden.

8.3 Thermostatisierung

Eine zentrale Verbesserung einerseits betreffend Reproduzierbarkeit andererseits betreffend Exaktheit einer Messung wäre die Thermostatisierung der Apparatur.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Reservoir mittels Raumluft thermostatisiert bzw. mit Steinwolle isoliert. Diese Massnahmen brachten deutliche Verbesserungen bezüglich einer möglichst ausgeglichenen Reservoirtemperatur. Den alltäglichen Schwankungen in der Raumtemperatur bleibt die Apparatur mit diesem Vorgehen jedoch ausgeliefert. Noch grössere Diskrepanzen treten auf, wenn Messungen verglichen werden, die in unterschiedlichen Jahreszeiten aufgenommen wurden.

Der Reaktor seinerseits ist nur mit Steinwolle isoliert, um Schwankungen in der Raumluft abzufangen. Werden nur Messungen mit Temperaturprofilen gefahren, so hätte eine Thermostatisierung einzig an den Endpunkten, sprich bei Raumtemperatur einen nennenswerten Einfluss. Wie oben erwähnt kann dies beim Vergleichen zweier Messungen jedoch wichtig sein. Auch bei den Dichtigkeitstests wäre eine Thermostatisierung wünschenswert, da so weit schneller ein Leck identifiziert werden kann. Denn der Beitrag der Temperaturkompensation der Drucksensoren ist nur schwer abzuschätzen (vergleiche Kapitel 5.4, S.54).

Das technisch wohl am einfachsten zu realisierende System wäre eines mit thermostatisierter Luft. Im Sinne einer weiterhin einfachen Handhabung des Reaktors für die Beladung empfiehlt sich ein Zweikammersystem mit getrennten Räumen für Reaktor und den Rest der Apparatur. Dies hat auch den Vorteil, dass beim Erhitzen des Reaktors keine störenden Einflüsse auf die anderen Bereiche der Apparatur ausgeübt würden.

8.4 Reaktorvolumen

Eine weitere Verbesserung der Apparatur ist im Bereich der Empfindlichkeit möglich. Dazu müsste das Reaktorvolumen im Vergleich zum Probevolumen noch weiter verkleinert werden.

Mit dem bestehenden Reaktor ist dies jedoch nur noch beschränkt möglich. So könnte das Volumen des Reaktors einzig durch Einbringen eines neuen Probenträgers in Form eines massiven Blocks in Zylinderform weiter verkleinert werden. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten elf kleinen Probeträgern würde so mehr Totvolumen aufgefüllt. Es müsste jedoch mit Einbussen in thermischen Belangen gerechnet werden. So wäre der Temperatursgleichwohl langsamer und die Temperaturmessung der Proben unsicherer, da der Block die Proben und das Thermoelement im Bezug auf die Wärmeleitung stärker trennt. Gelingt es aber mit einer geschickten Gestaltung des Blockes diese Probleme einzuschränken, so wäre eine höhere Empfindlichkeit der reiche Lohn. Auf jeden Fall sollte bei einem Austausch des jetzigen Reaktors gegen ein neueres Modell das Volumen des Behälters möglichst klein gewählt werden.

9 Anhang

9.1 Abkürzungen und Symbole

Tabelle 9.1: Verwendete Abkürzungen und Symbole mit ihren Einheiten und Beschreibung.

Symbol	Einheit	Beschreibung
BE	-	Beladungs- / Entladungs (-Zyklen)
BWR	-	Benedict-Webb-Rubin
CCD	-	Charge Coupled Device
Dp(i)	-	Datenpunkt zum Zeitpunkt i
dp(x)	bar	Druckänderung im Gefäß x
DS	-	Drucksensor
DTA	-	Differenz - Thermoanalyse
EDX	-	Energy Dispersive X-rays
F_m	-	Minimalisierungsfunktion einer Strukturverfeinerung
G(i)	div.	linearer Koeffizient i in der Zustandsgleichung nach BWR
HRPT	-	High Resolution Powder diffractometer (Thermal neutrons)
I_b	-	Beobachtete Intensitäten
I_c	-	Berechnete Intensitäten
ICSD	-	Inorganic Crystal Structure Database
IPDS	-	Image Plate Detection System
K	-	Kelvin
Leit	-	Leitung zwischen Reaktor und Reservoir
M	g / mol	Molmasse
MM	-	Manometer
MK	-	Mehrkomponenten (-Messungen)
$n_{total}(i)$	mol	Gesamte Zahl Mole zu Zeitpunkt i
$n_p(i)$	mol	Zahl Mole im Probegefäß P zum Zeitpunkt i
$n_{PF}(i)$	mol	Zahl Mole der freien Gasmenge im Probegefäß P zum Zeitpunkt i
$n_{PS}(i)$	mol	Zahl Mole der sorbierten Gasmenge im Probegefäß P zum Zeitpunkt i
$n_R(i)$	mol	Zahl Mole im Reservoirgefäß R zum Zeitpunkt i
$n_{RF}(i)$	mol	Zahl Mole der freien Gasmenge im Reservoirgefäß R zum Zeitpunkt i
N_b	-	Anzahl (beobachteter) Reflexe
N_p	-	Anzahl Parameter
NIST	-	National Institute of Standards and Technology

p	bar	Druck
P	bar/mol	Molarer Druck
$p(\text{Rea})(i)$	bar	Druck im Reaktor zum Zeitpunkt i
$p(\text{Res})(i)$	bar	Druck im Reservoir zum Zeitpunkt i
PSD	-	Phase Sensitive Detector
ρ	kg/m^3	Dichte
ρ_c	kg/m^3	Kritische Dichte
R	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	Universelle Gaskonstante (8.314 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)
R_p	-	Zuverlässigkeitsfaktor einer Strukturverfeinerung
ωR_p	-	Gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor einer Strukturverfeinerung
Rea	-	Reaktor
REM	-	Raster-Elektronen-Mikroskop(ie)
Res	-	Reservoir
RG	-	Raumgruppe
RT	-	Raumtemperatur
Sdp.	-	Siedepunkt
Smp.	-	Schmelzpunkt
σ	-	Standardabweichung
t	h	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T_p	$^{\circ}\text{C}$	Tripelpunkt
$T(\text{Rea})(i)$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur im Reaktor zum Zeitpunkt i
$T(\text{Res})(i)$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur im Reservoir zum Zeitpunkt i
TE	-	Thermoelement
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TG	-	Thermogravimetrie
$T_{\text{Zers.}}$	$^{\circ}\text{C}$	Zersetzungstemperatur
U	V	Spannung
Vak	-	Vakuum (-leitung)
Vent	-	Ventil
ω	-	Gewichtungsfaktor
XRD	-	X-Ray Diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
(x.y)	-	Gasreinheit (z. B. (6.0) = 99.9999 Vol.%, (4.5) = 99.995 Vol.%)
Zers.	-	Zersetzung

9.2 Technische Daten und Lieferanten

Tabelle 9.2: Technische Daten der verwendeten Artikel, sowie deren Lieferanten.

Bezeichnung	Modell	Artikel-Nr.	Hersteller	Lieferant	Bemerkungen
Drucksensor	A-205	BP312.200.1h	Sensotec	TRANSMETRA haltec GmbH www.transmetra.ch	Mit Option 1h (Temperaturkompensation bis 204°) und Imperial-Gewinde 1/4"
Stecker für Drucksensor	PT06A-10-6S	AA111	TRANSMETRA	TRANSMETRA haltec GmbH www.transmetra.ch	6 pin 851-06EC10-6S50
Verstärker	GM 40	GM40U-S5	Lorenz Messtechnik GmbH	TRANSMETRA haltec GmbH www.transmetra.ch	Speisespannung werkseitig auf 5 V / 15mA eingestellt
Dateninterface (Ethernet Netzwerk Modul)	FP-1601	777792-01	National Instruments	National Instruments Switzerland www.ni.com/switzerland	
Dateninterface (Analog Input Modul)	FP-AI-110	777518-110	National Instruments	National Instruments Switzerland www.ni.com/switzerland	
Socket für FP-AI-110	FP-TB-1	777519-01	National Instruments	National Instruments Switzerland www.ni.com/switzerland	
Dateninterface (Thermoelement Input Modul)	FP-TC-120	777518-120	National Instruments	National Instruments Switzerland www.ni.com/switzerland	
Socket für FP-TC-120	FP-TB-3	777519-03	National Instruments	National Instruments Switzerland www.ni.com/switzerland	
O-Ring-Dichtungen	Viton 50 mmx3 mm			Georg Rutz AG www.georg-rutz.ch	Shore-Härte 70
Reaktor	100 ml 316L 350 bar 350 °C	00-1363	AF	Autoclave France (AF) www.autoclave-france.fr	
Ofen für Reaktor	-	-	AF	Siehe Reaktor	650W / 240V, 1 Zone
Reservoir	-	316L-50DF4-150	Swagelok	Arbor Ventil&Fitting AG www.arborag.ch	= Probeentnahmezylinder
Nadelventil (Vent 3, 6, 7)	-	SS-20KM4	Swagelok	Arbor Ventil&Fitting AG www.arborag.ch	
3-Weg-Hahn (Vent 4, 5)	-	SS-43XS4	Swagelok	Arbor Ventil&Fitting AG www.arborag.ch	
Schnellkupplung (Körper)	-	SS-QT2-B-400	Swagelok	Arbor Ventil&Fitting AG www.arborag.ch	mit 1/4"-Swagelok-Rohrverschraubung
Schnellkupplung (Stecker)	-	SS-QT2-D-400	Swagelok	Arbor Ventil&Fitting AG www.arborag.ch	mit 1/4"-Swagelok-Rohrverschraubung
REFPROP	Version 7.0	-	NIST	www.nist.gov/srd/nist23.htm	

9.3 Konfigurationen Lorenz-Verstärker und FieldPoint Dateninterface

Einstellungen Lorenz-Verstärker

Tabelle 9.3: Stellungen der Kodierschalter am Messverstärker (GM40, Lorenz, werkseitig auf 5 V / 15 mA Speisespannung eingestellt) für Messungen mit Drucksensoren (A205, TRANSMETRA, Signal: 2 mV / V Speisespannung).

Schalter	Position	Funktion
1	Aus	(Kontrollaufschaltung)
2	Ein	Ausgangsignal nach Verstärker U-Out: 0 - ±10 V
3-5	Aus	Nullpunkt bei 0 - ±10 % Vorlast
3	Aus	(Nullpunkt bei 10 - 30 % negativer Vorlast)
4	Aus	(Nullpunkt bei 10 - 30 % positiver Vorlast)
5	Aus	(Nullpunkt bei 30 - 50 % positiver Vorlast)
6	Ein	Eingangsempfindlichkeit: 1.35 - 2.25 mV / V Speisung
7	Aus	(Eingangsempfindlichkeit: 0.9 - 1.45 mV / V Speisung)
8	Aus	(Eingangsempfindlichkeit: 0.6 - 1.0 mV / V Speisung)
9	Aus	(Eingangsempfindlichkeit: 0.4 - 0.7 mV / V Speisung)
10	Aus	(Eingangsempfindlichkeit: 0.3 - 0.45 mV / V Speisung)

Einstellungen FieldPoint Dateninterface

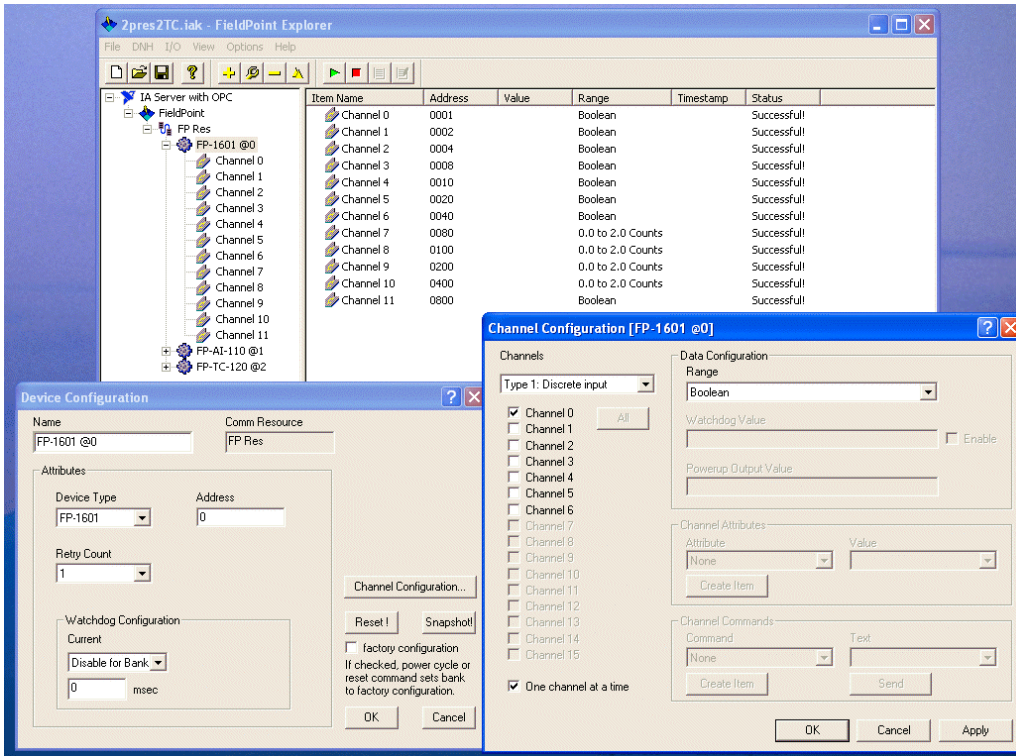


Bild 9.1: Konfiguration der ersten sieben Kanäle des Ethernet Netzwerk Moduls FP-1601 des Dateninterfaces; dargestellt sind Detailinformationen zum Kanal 0.

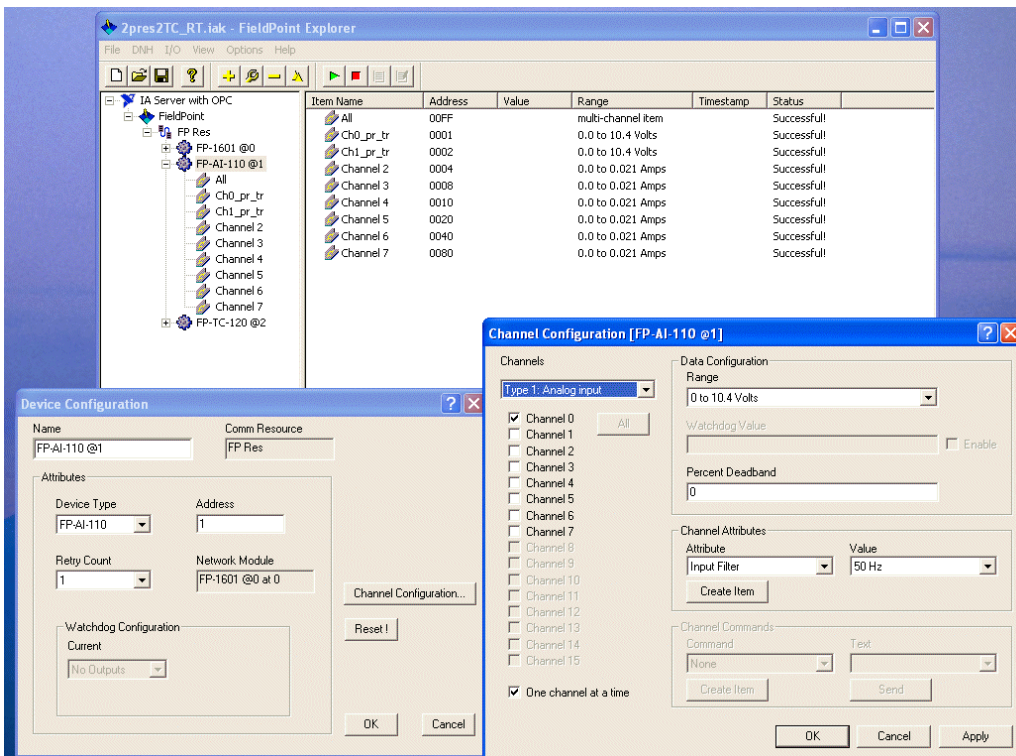


Bild 9.2: Konfiguration der ersten sieben Kanäle Analog Input Moduls FP-AI-110 des Dateninterfaces; dargestellt sind Detailinformationen zum Kanal 0.

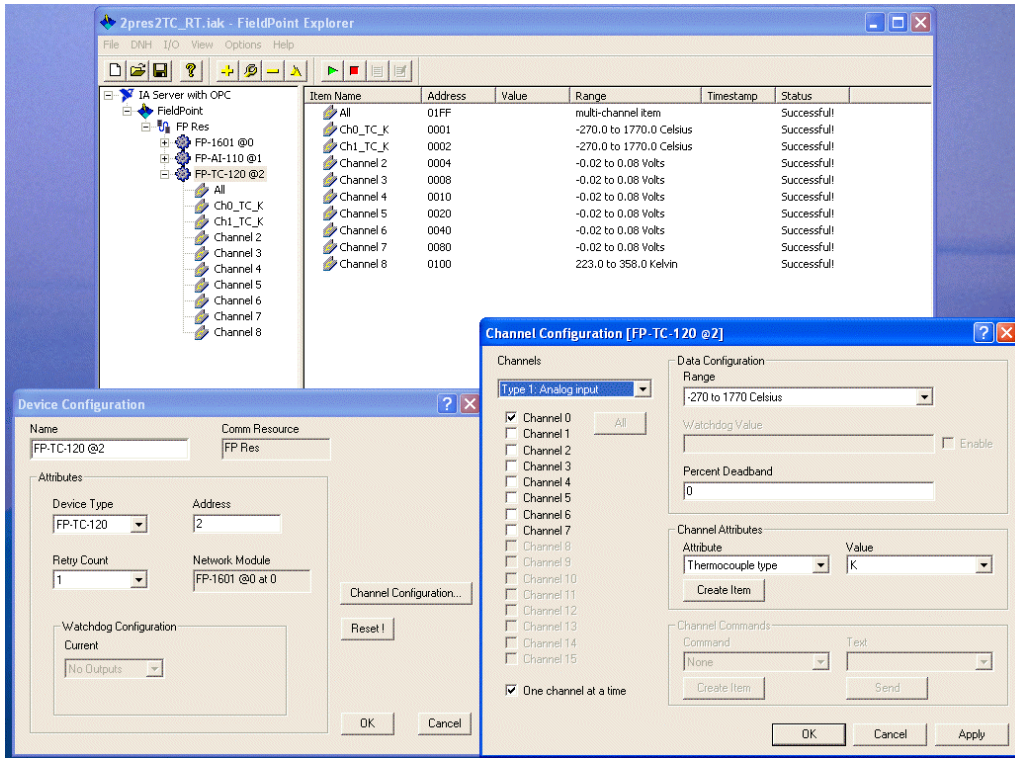


Bild 9.3: Konfiguration der ersten sieben Kanäle des Thermoelement Input Moduls FP-TC-120 des Dateninterfaces; dargestellt sind Detailinformationen zum Kanal 0.

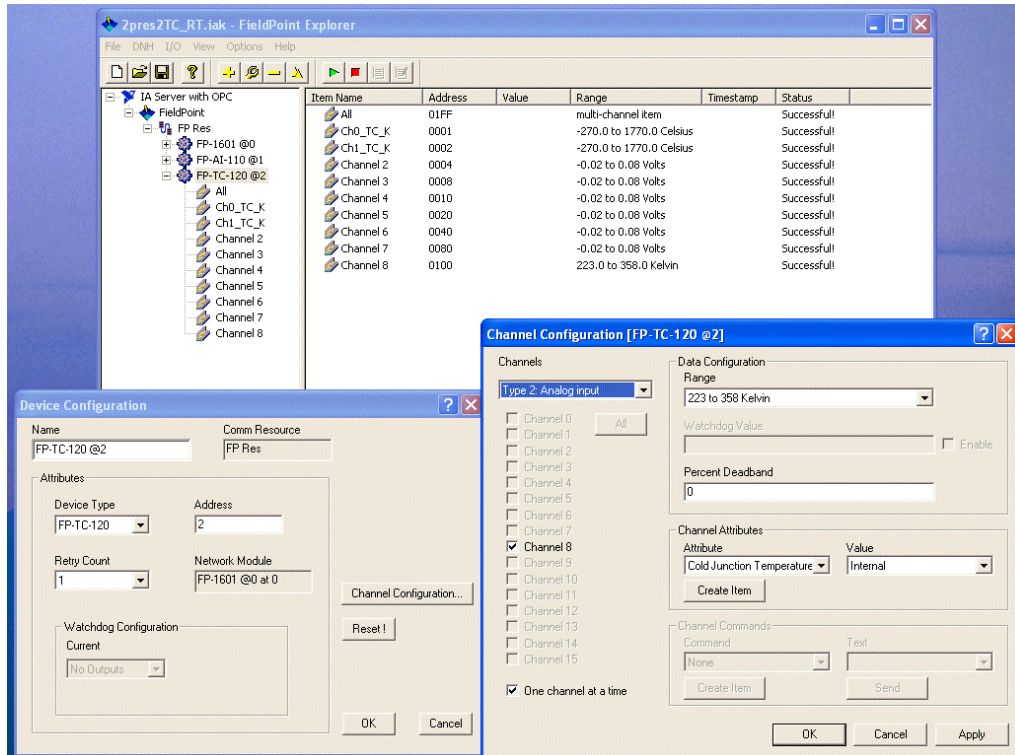


Bild 9.4: Konfiguration des achten Kanals des Thermoelement Input Moduls FP-TC-120 des Dateninterfaces (Raumtemperatur); dargestellt sind Detailinformationen zum Kanal 8.

9.4 LabView Programmcode

In den folgenden beiden Kapiteln werden die einzelnen Fenster des LabView-Messprogramms gezeigt und kurz erläutert.

9.4.1 Das Messfenster (front panel)

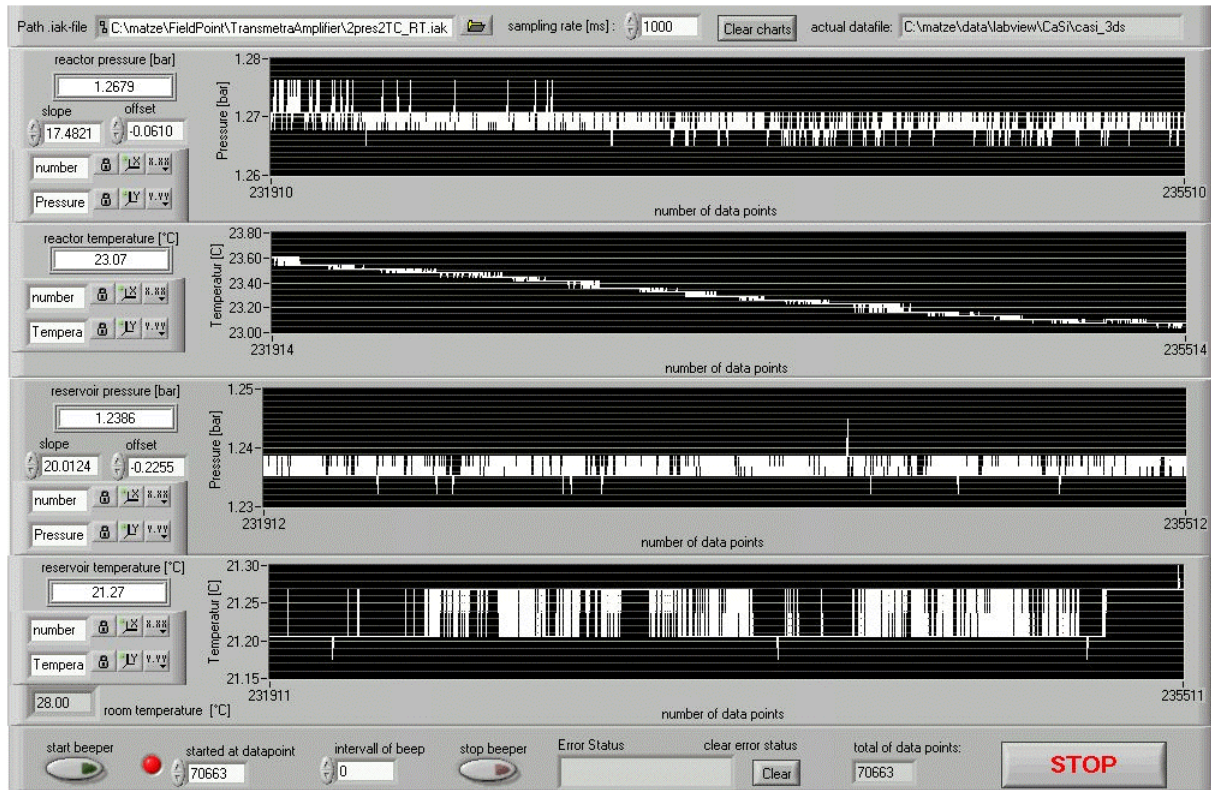


Bild 9.5: Das Messfenster mit den aktuellen Messdaten; eine zusätzliche graphische Darstellung des Raumtemperaturverlaufs wäre weiter unten im Messfenster enthalten.

9.4.2 Der Programmcode (diagram window)

Initialisierungen

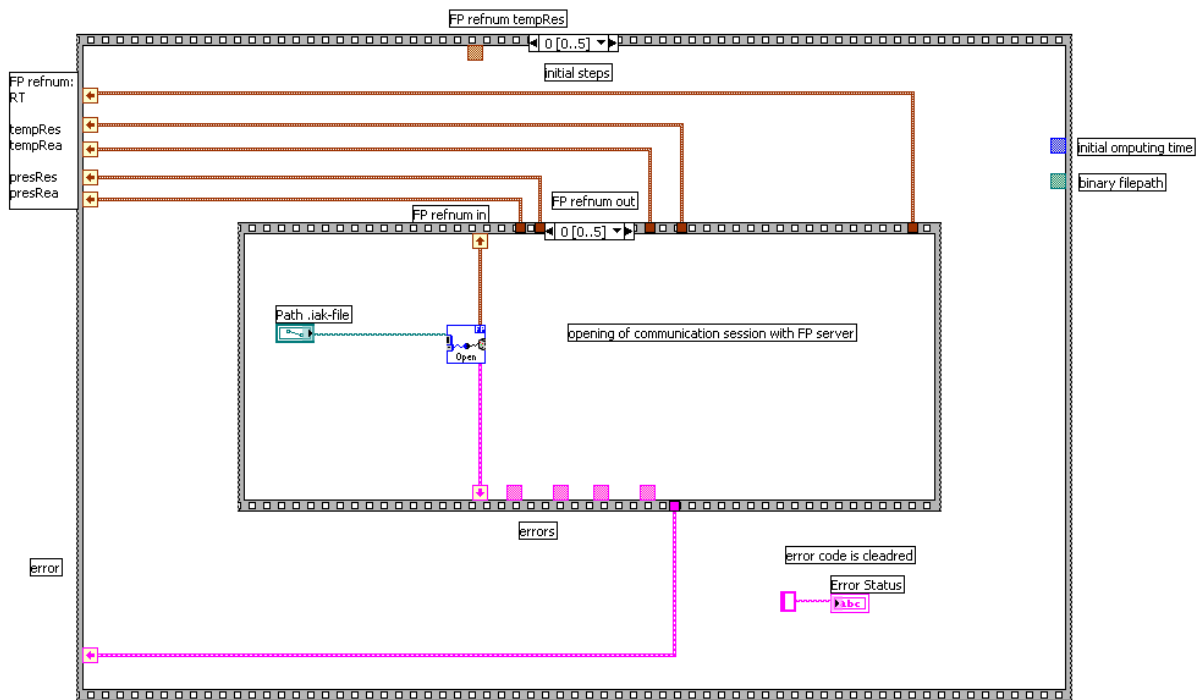


Bild 9.6: Öffnen der Verbindung mit dem FieldPoint Dateninterface.

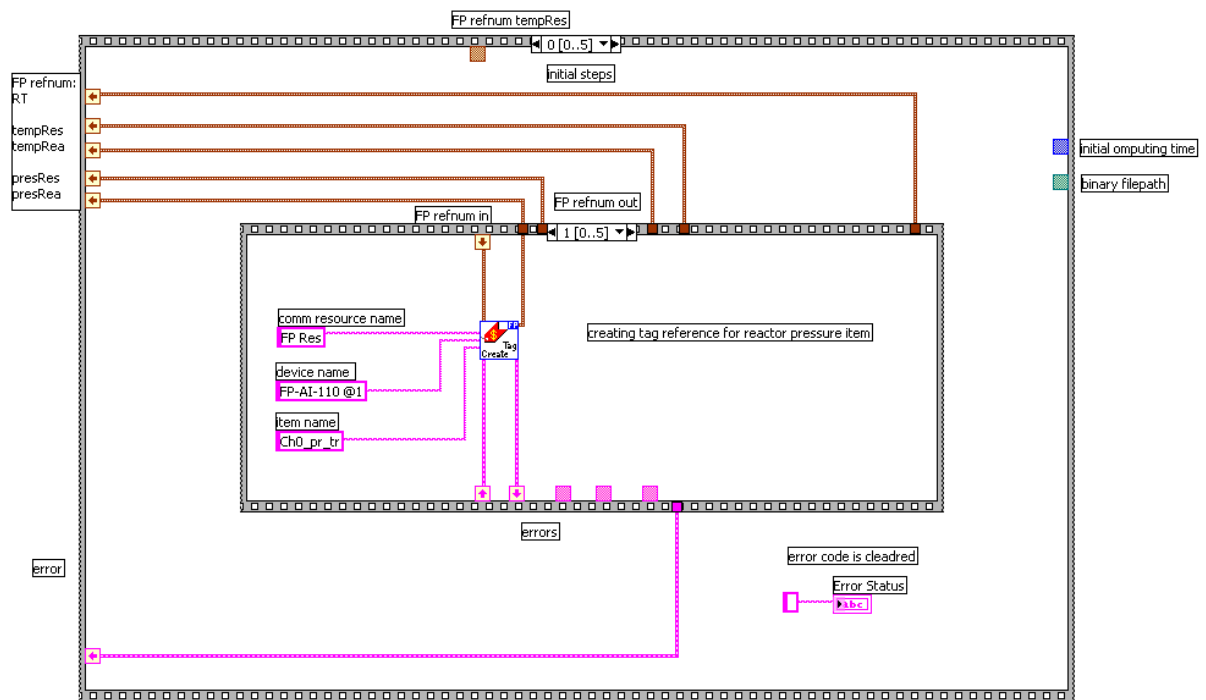


Bild 9.7: Die Quelle des Reaktordrucks wird adressiert.

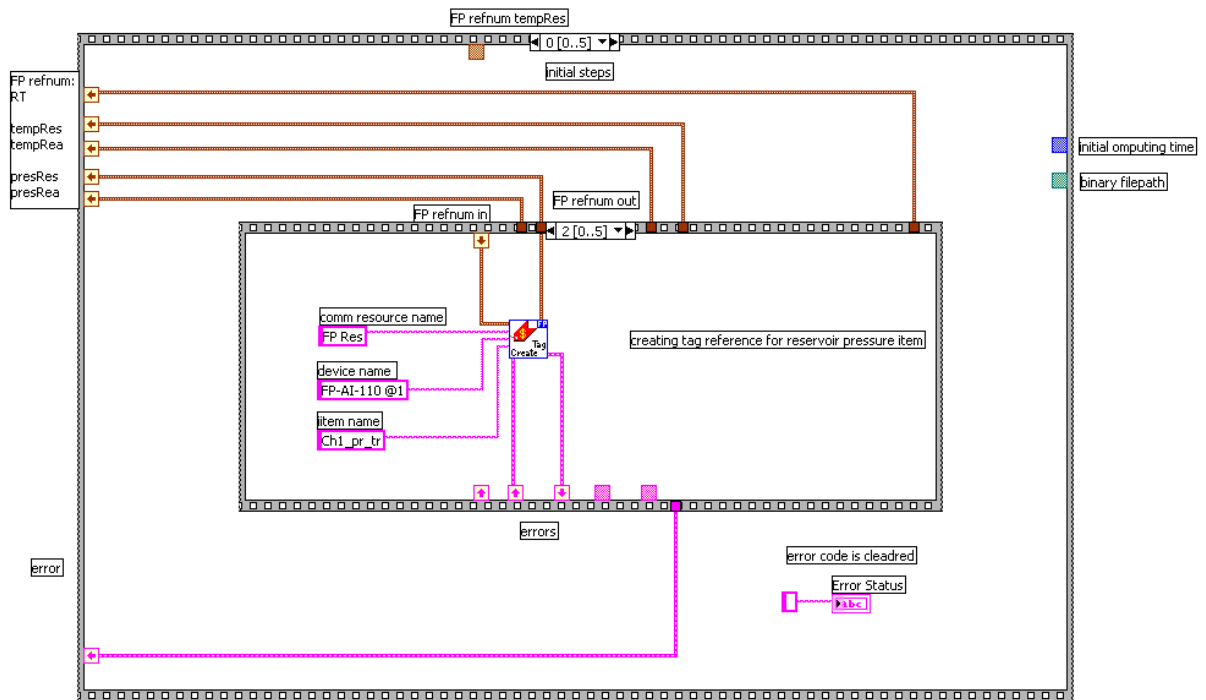


Bild 9.8: Die Quelle des Reservoirdrucks wird adressiert.

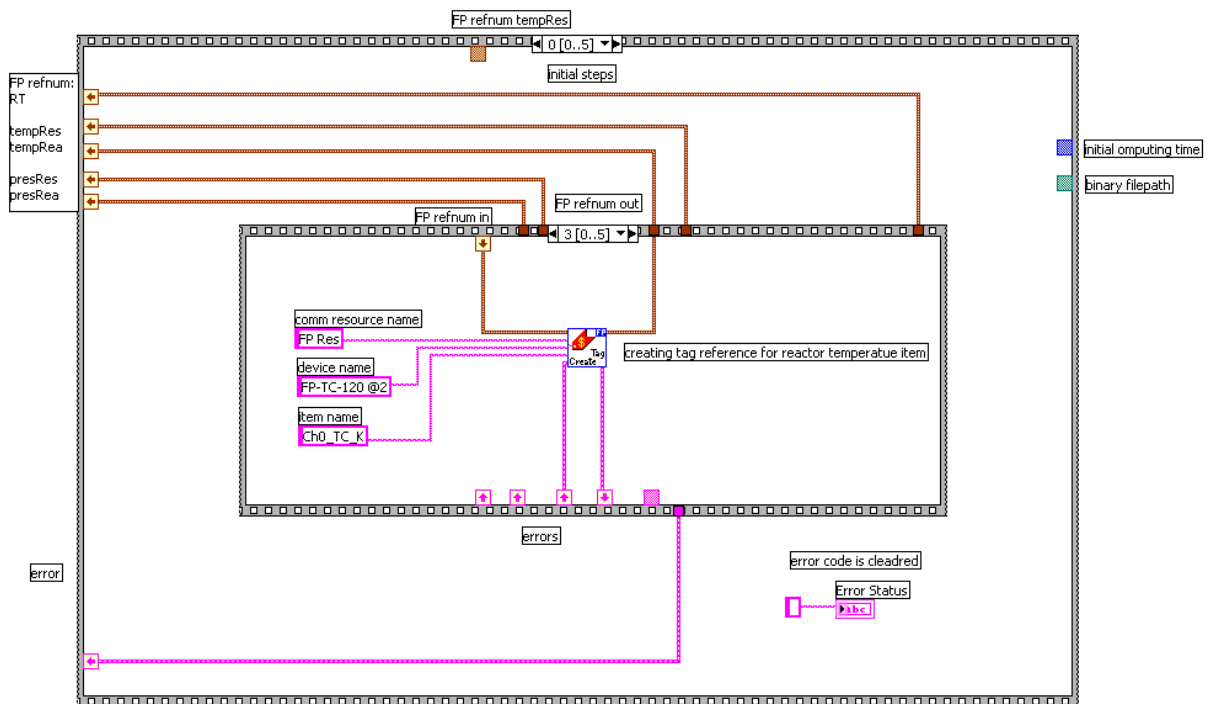


Bild 9.9: Die Quelle der Reaktortemperatur wird adressiert.

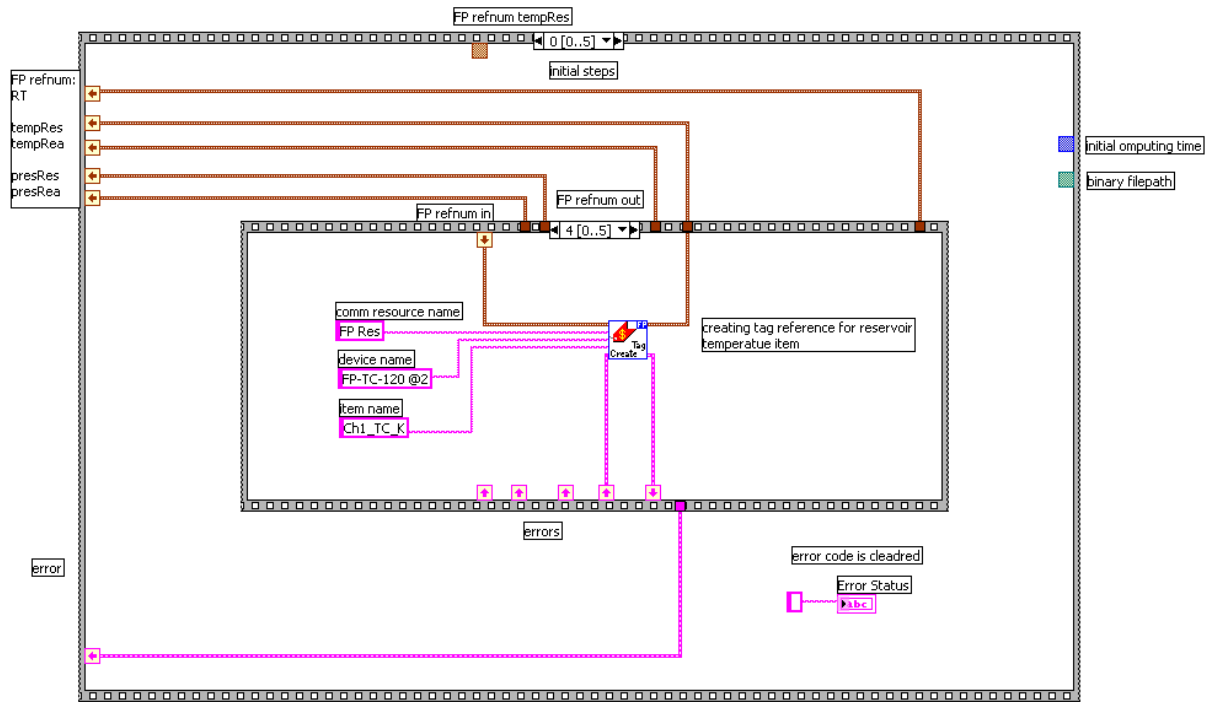


Bild 9.10: Die Quelle der Reservoirtemperatur wird adressiert.

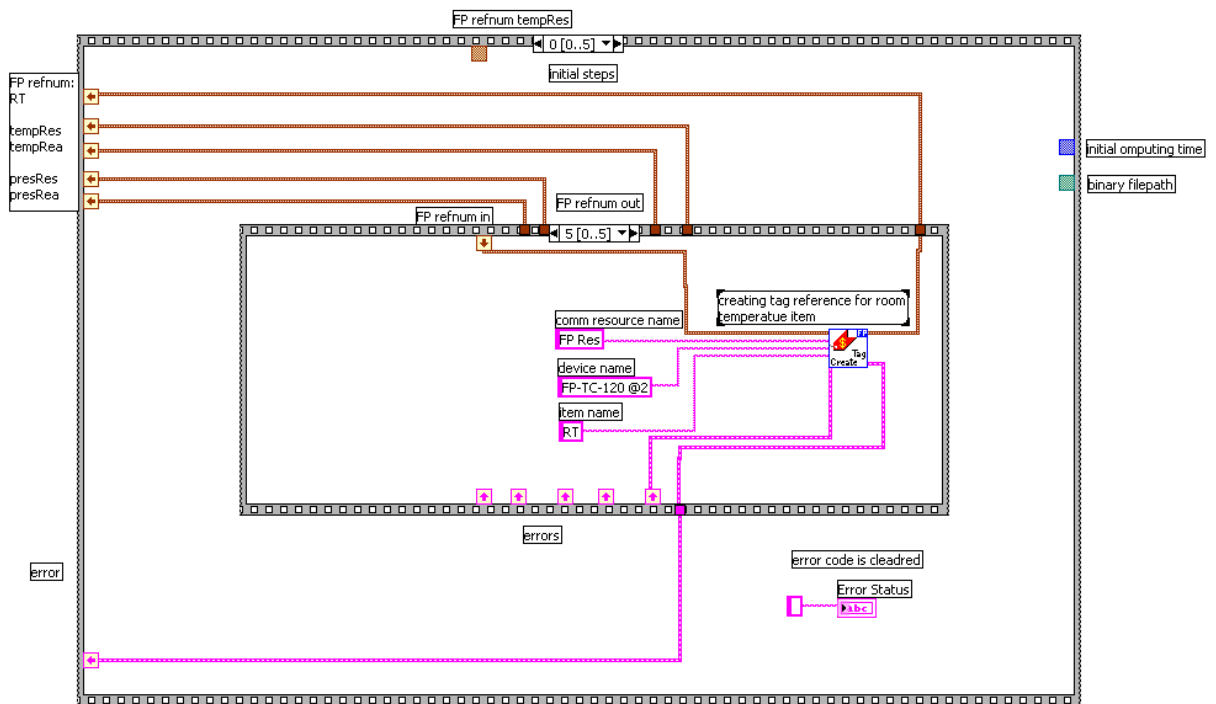


Bild 9.11: Die Quelle der Raumtemperatur wird adressiert.

Binäre Messdatei

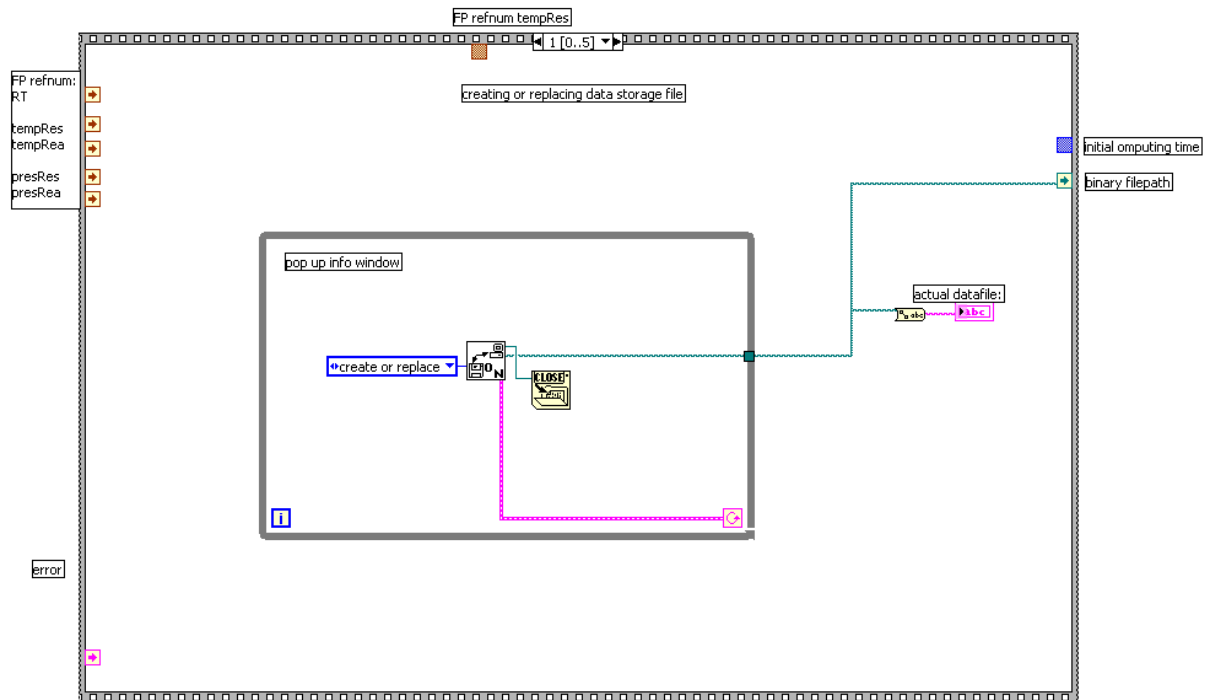


Bild 9.12: Erstellen oder Ersetzen der binären Messdatei.

Messzeit definieren

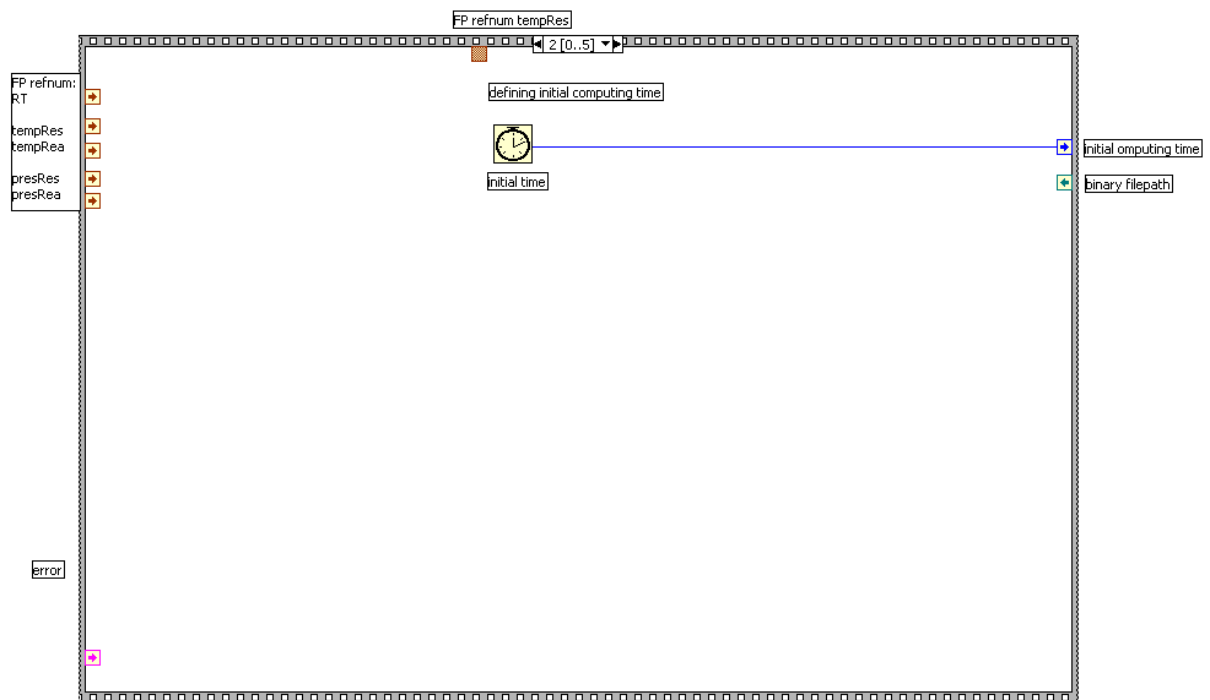


Bild 9.13: Der Nullpunkt der Messzeit wird definiert.

Messroutine

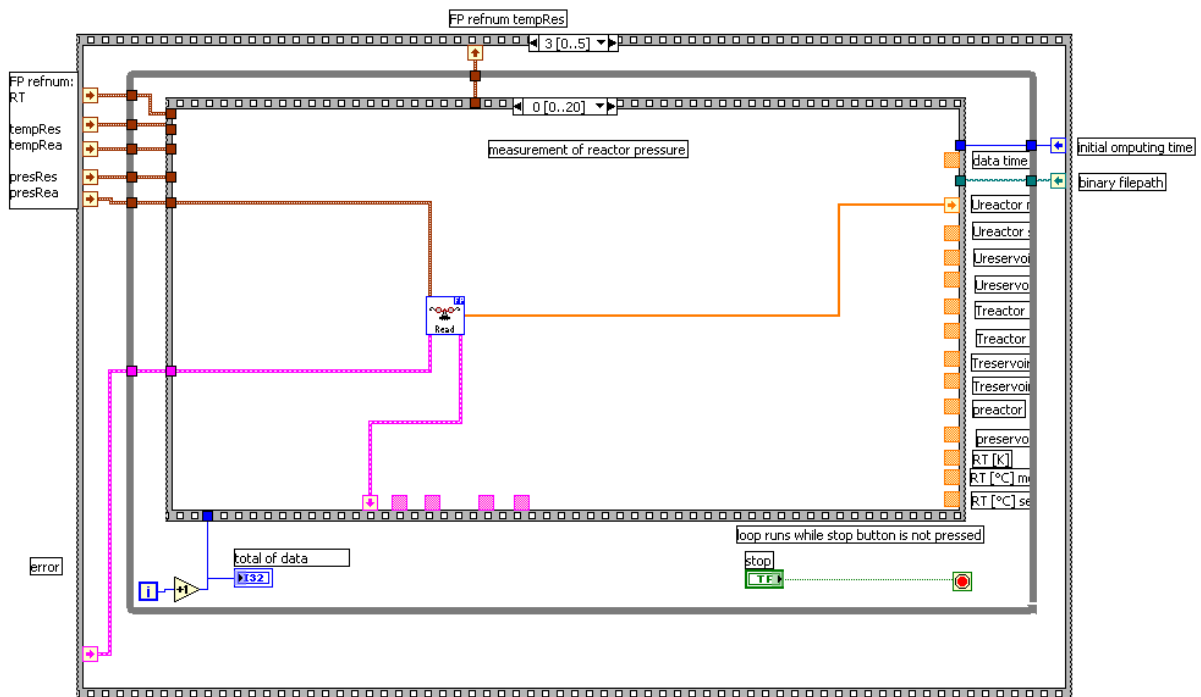


Bild 9.14: Die Spannung am Drucksensor des Reaktors wird gelesen.

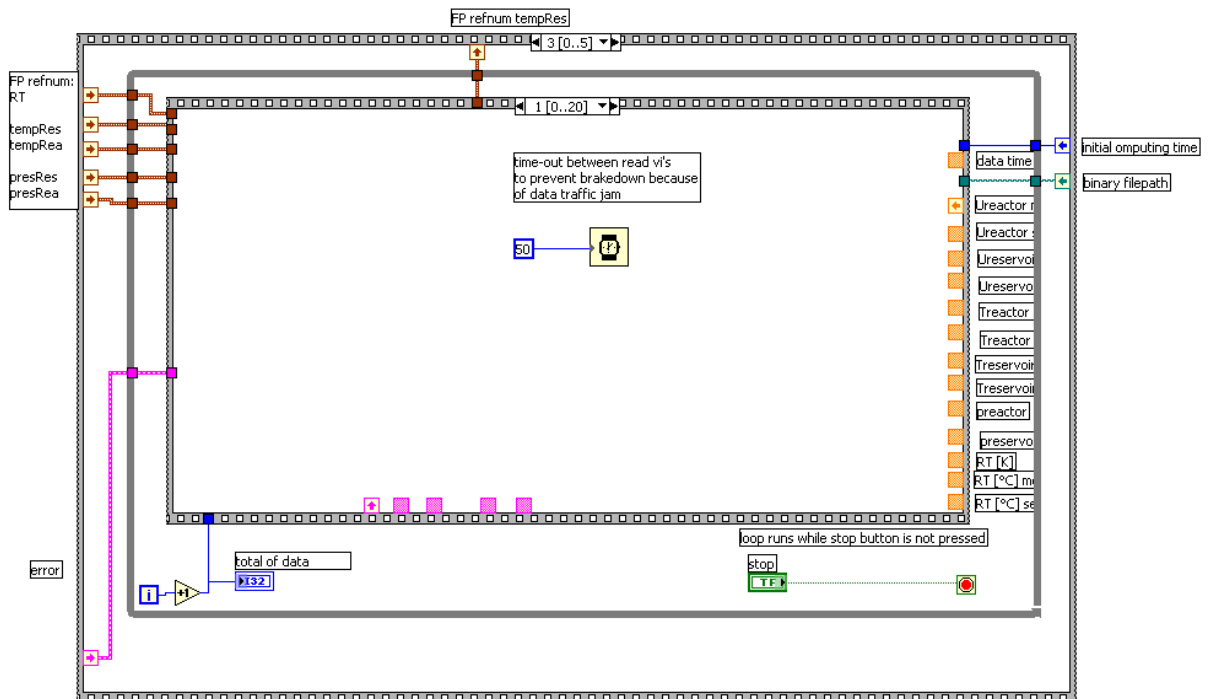


Bild 9.15: Auszeit (50 ms), um Kollisionen beim Datenaustausch zu vermeiden.

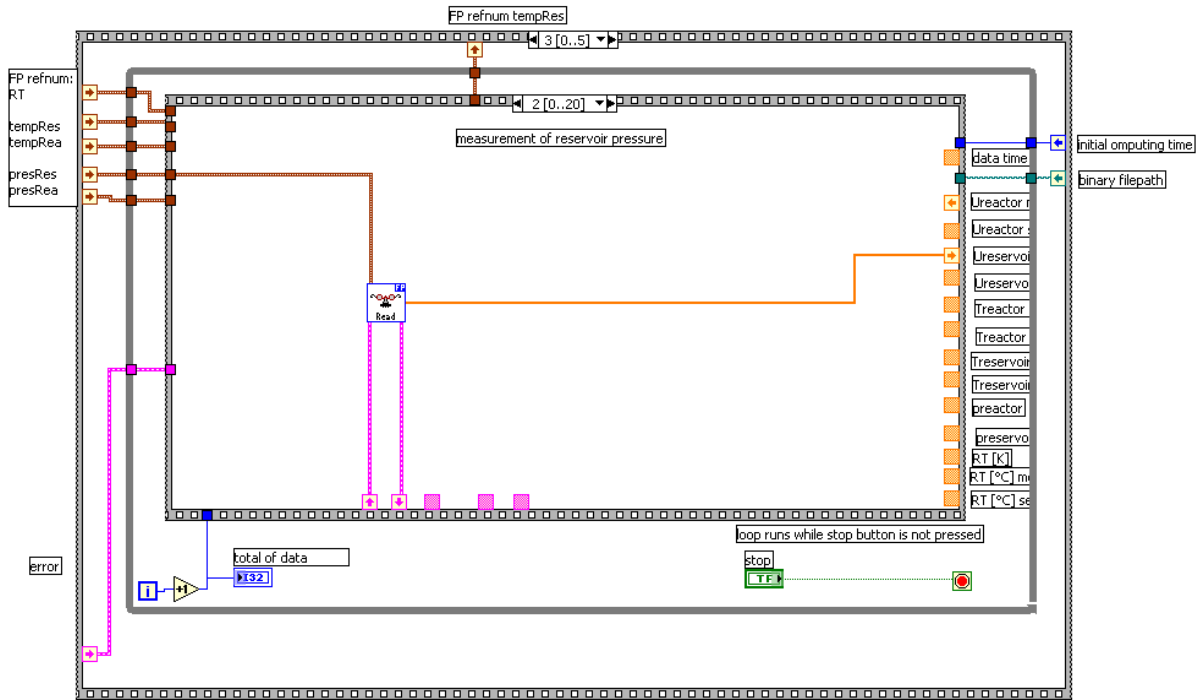


Bild 9.16: Die Spannung am Drucksensor des Reservoirs wird gelesen.

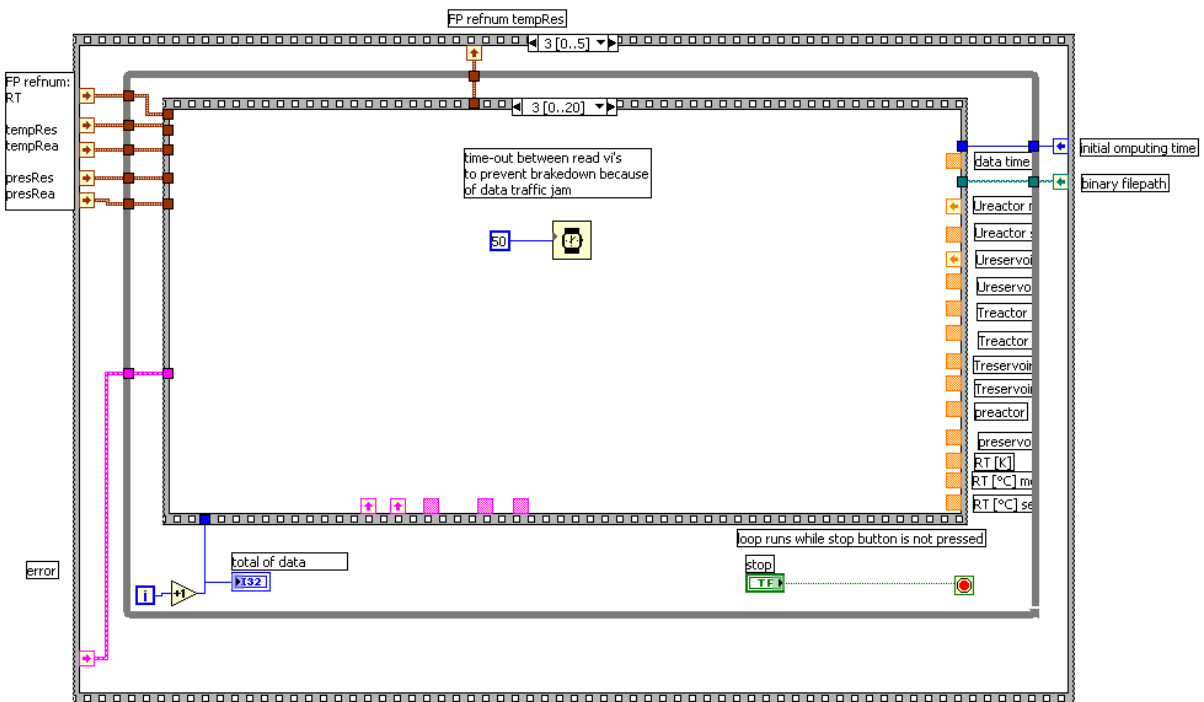


Bild 9.17: Auszeit (50 ms), um Kollisionen beim Datenaustausch zu vermeiden.

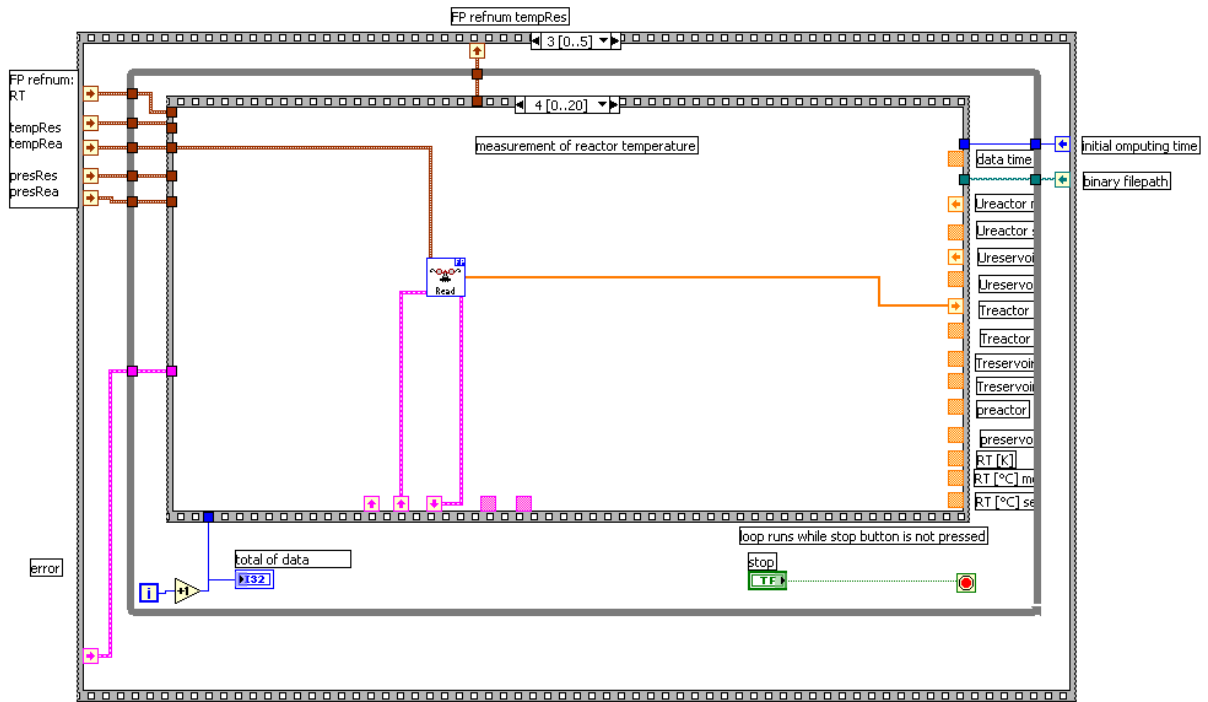


Bild 9.18: Lesen der Reaktortemperatur (in °Celsius).

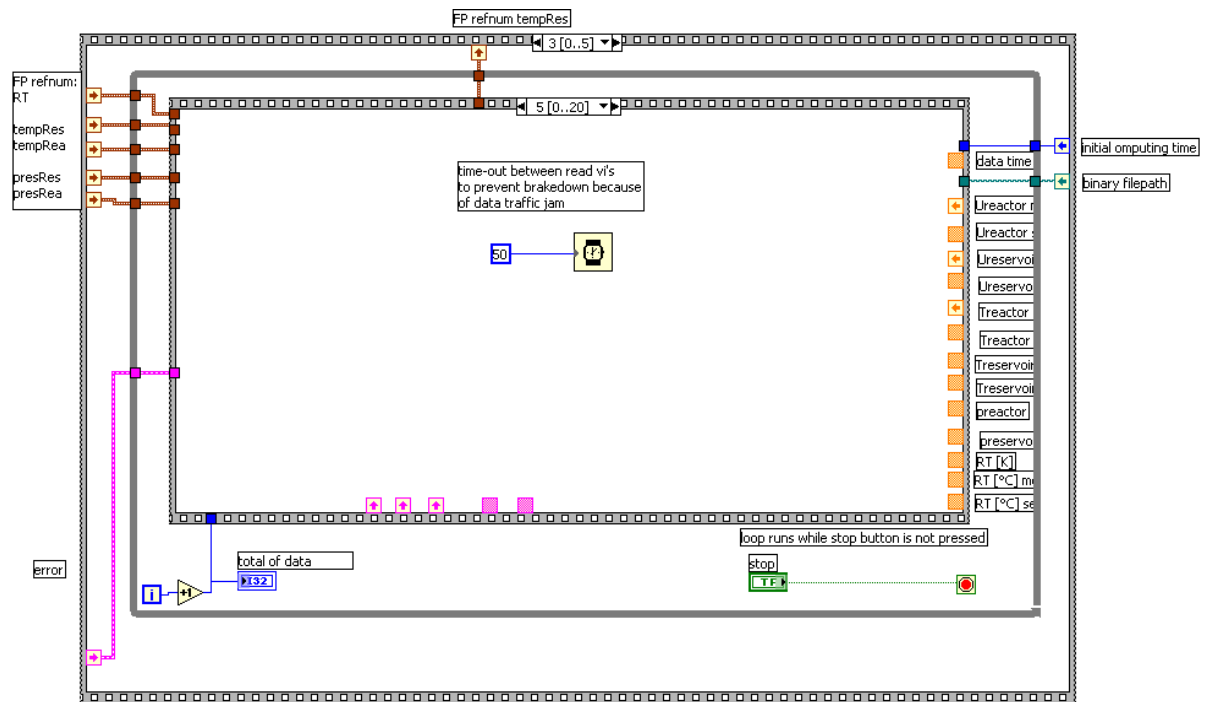


Bild 9.19: Auszeit (50 ms), um Kollisionen beim Datenaustausch zu vermeiden.

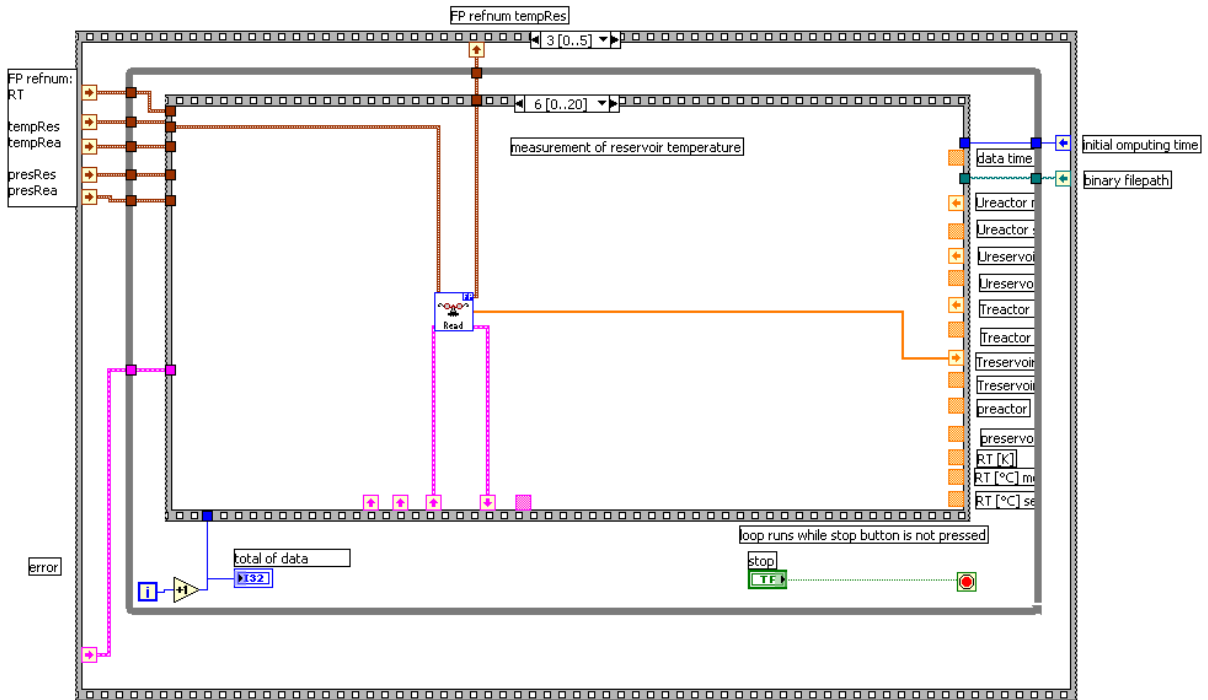


Bild 9.20: Lesen der Reservoirtemperatur (in °Celsius).

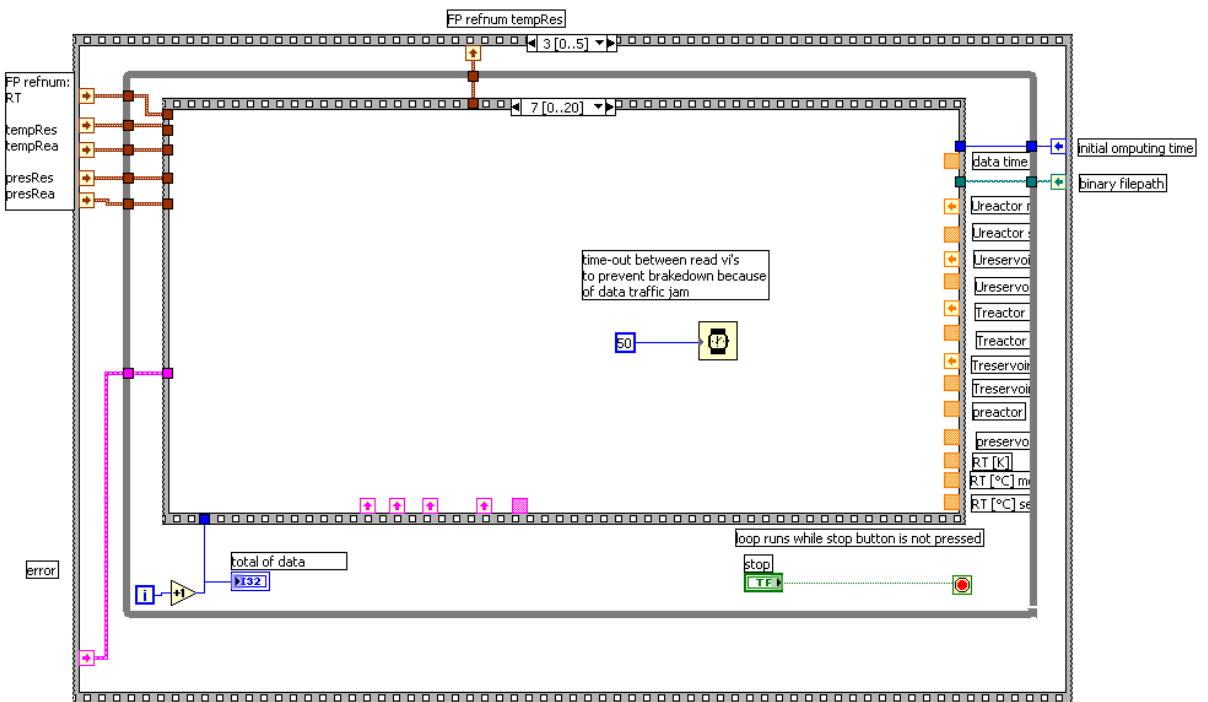


Bild 9.21: Auszeit (50 ms), um Kollisionen beim Datenaustausch zu vermeiden.

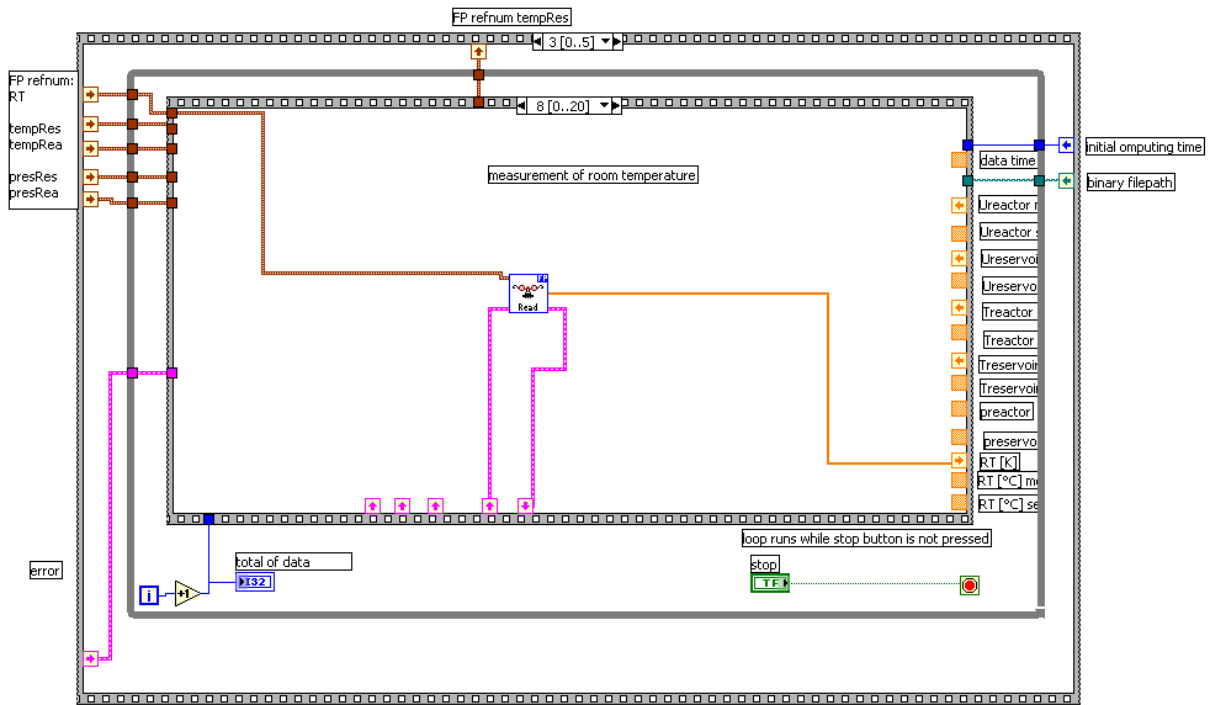


Bild 9.22: Lesen der Raumtemperatur (in Kelvin); gemessen vom Dateninterface an den Klemmen der Module.

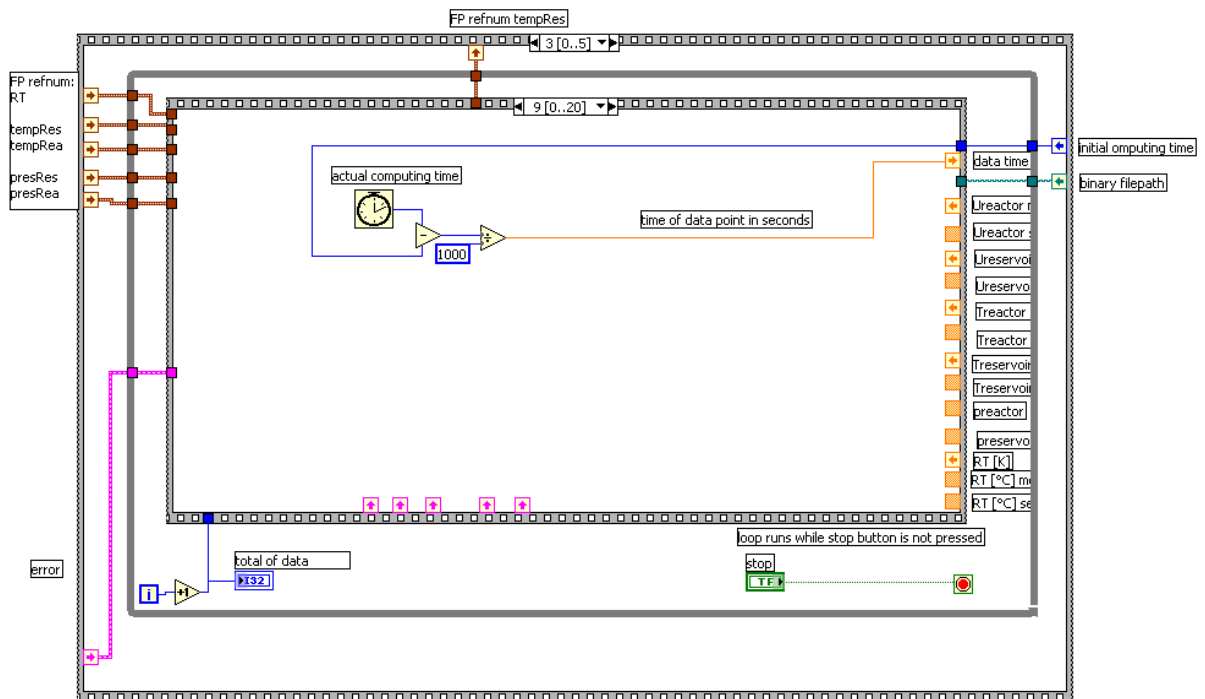


Bild 9.23: Bestimmung der aktuellen Messzeit (in Sekunden).

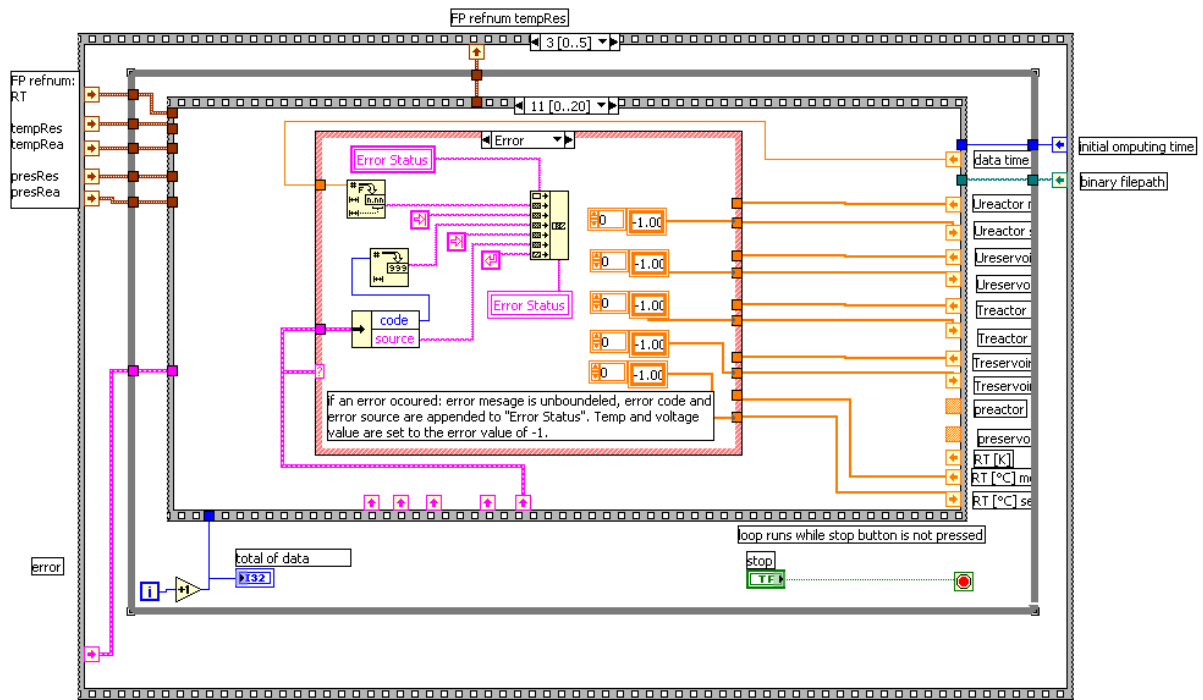


Bild 9.26: Fehlerabfrage: Treten Fehlermeldungen auf, so werden diese entbündelt und die relevanten Informationen (Zeit, Fehlercode, Fehlerquelle) in das Fenster „Error Status“ geschrieben; die Messwerte werden alle auf den Wert „-1“ gesetzt, um das Auftreten von Messfehlern graphisch anzuzeigen.

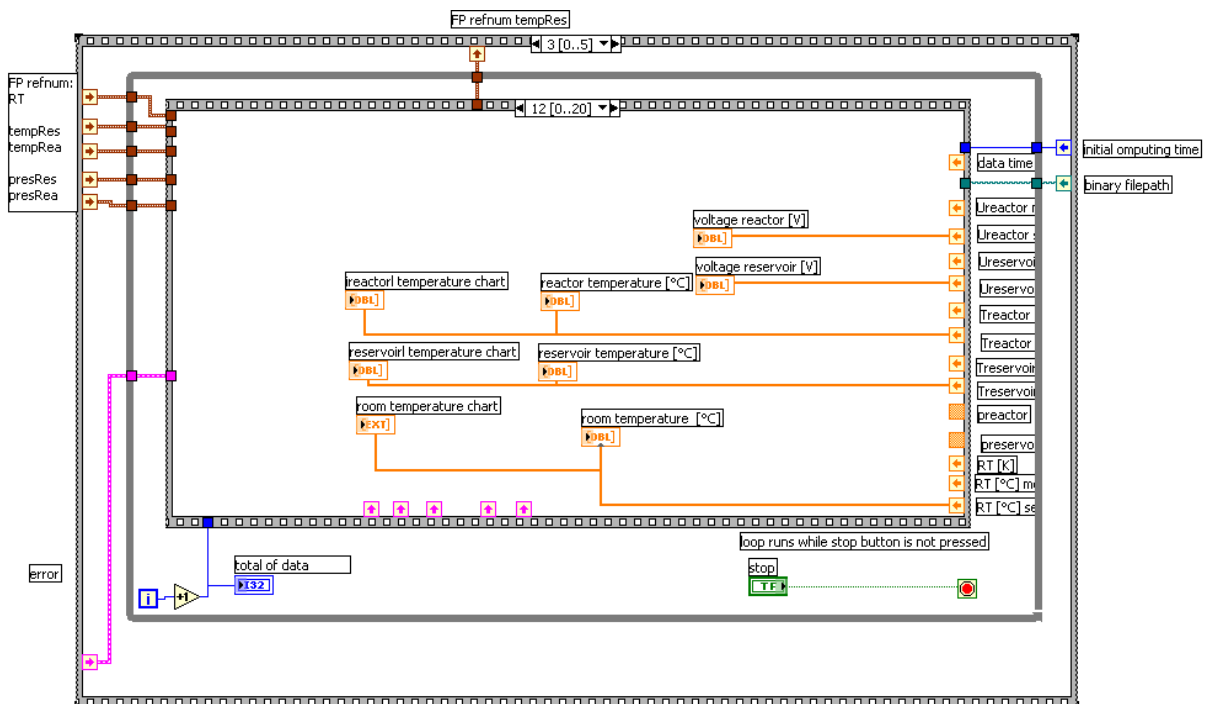


Bild 9.27: Die Messwerte der Temperaturen werden in die entsprechenden Anzeigen und Graphiken geschrieben. Die Spannungswerte der Drucksensoren werden ebenfalls in entsprechende Anzeigen geschrieben; diese sind jedoch auf dem Anzeigefenster verborgen, können aber für Tests sichtbar gemacht werden.

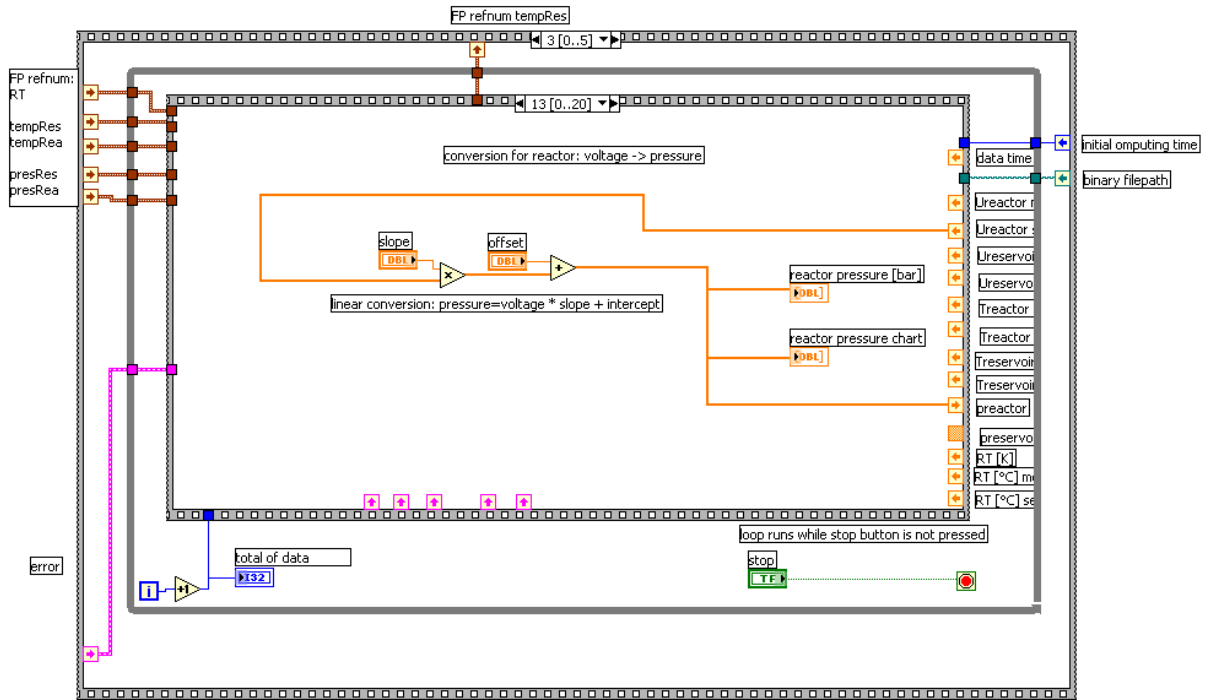


Bild 9.28: Der Spannungswert des Reaktordrucks wird linear in „bar“ umgerechnet und in Anzeige und Graphik dargestellt.

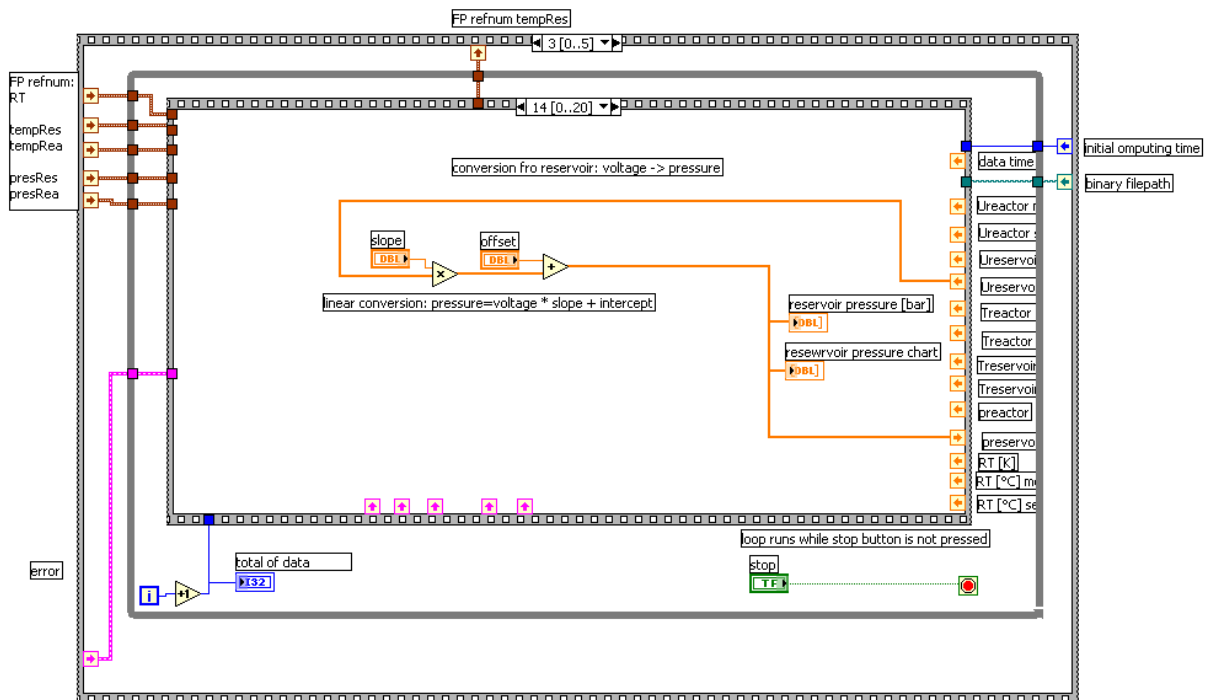


Bild 9.29: Der Spannungswert des Reservoirdrucks wird linear in „bar“ umgerechnet und in Anzeige und Graphik dargestellt.

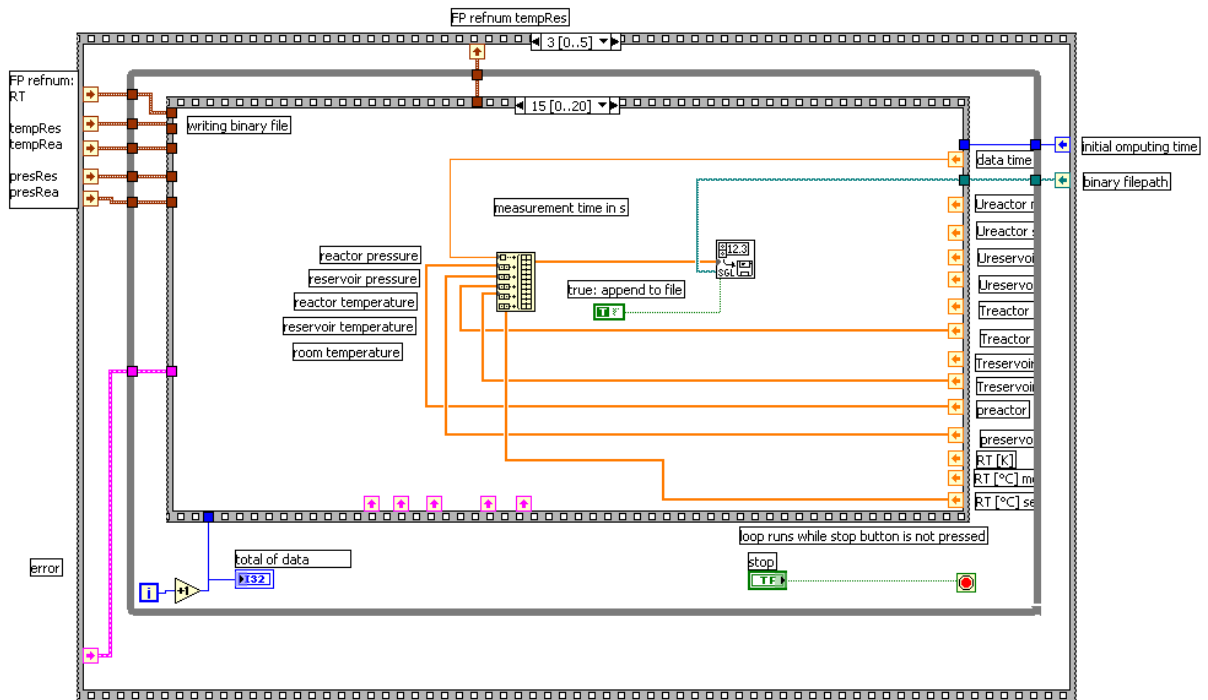


Bild 9.30: Messdaten werden in die binäre Datei geschrieben.

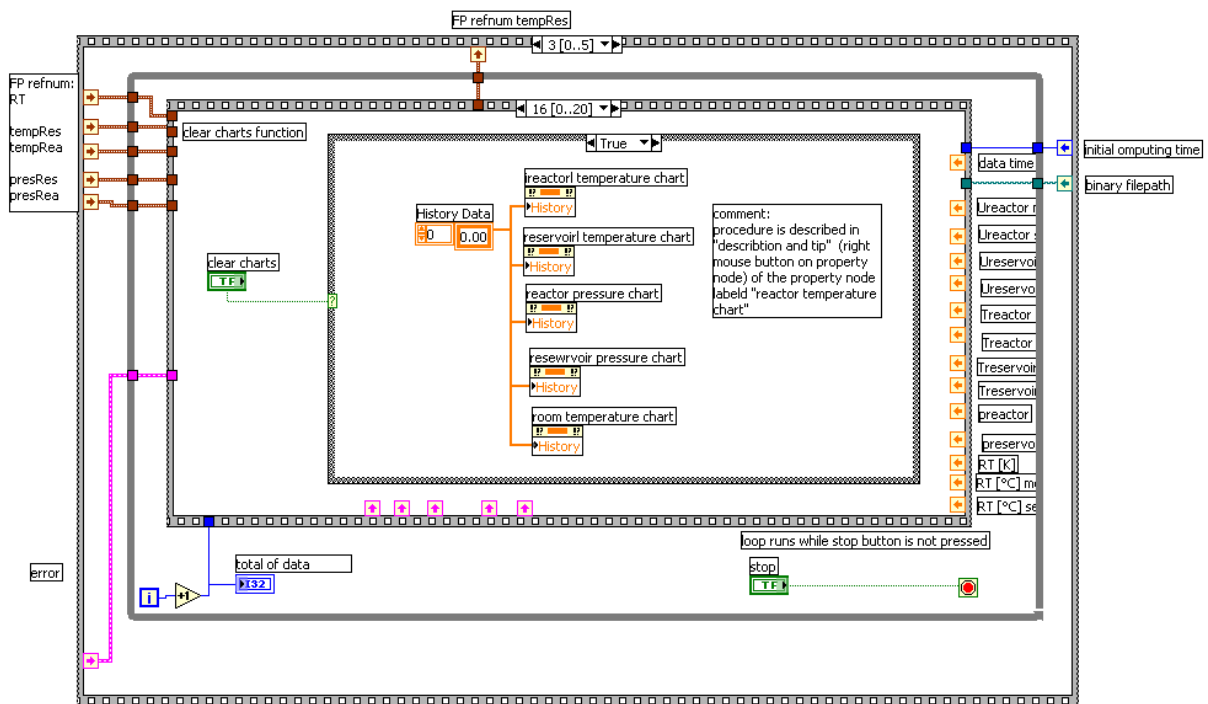


Bild 9.31: Abfrage, ob die Graphikfenster geleert werden sollen (Schalter „Clear charts“ auf true) oder nicht (Schalter auf false); das Fenster „false“ ist leer und es wird somit bei unbetätigtem Schalter keine Handlung ausgeführt.

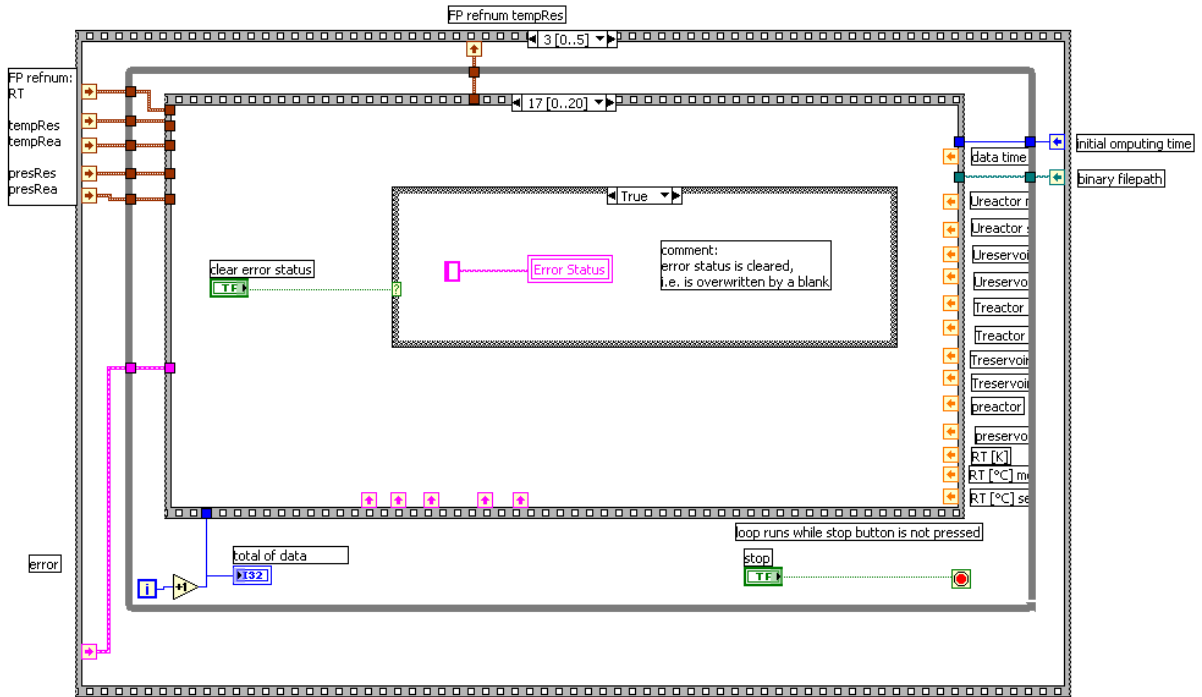


Bild 9.32: Abfrage, ob „Error Status“ bereinigt werden, d.h. alle Fehlermeldungen gelöscht werden sollen (Schalter „clear error status“ auf „true“) oder nicht (Schalter auf „false“); das Fenster „false“ ist leer und es wird somit bei unbetätigtem Schalter keine Handlung ausgeführt.

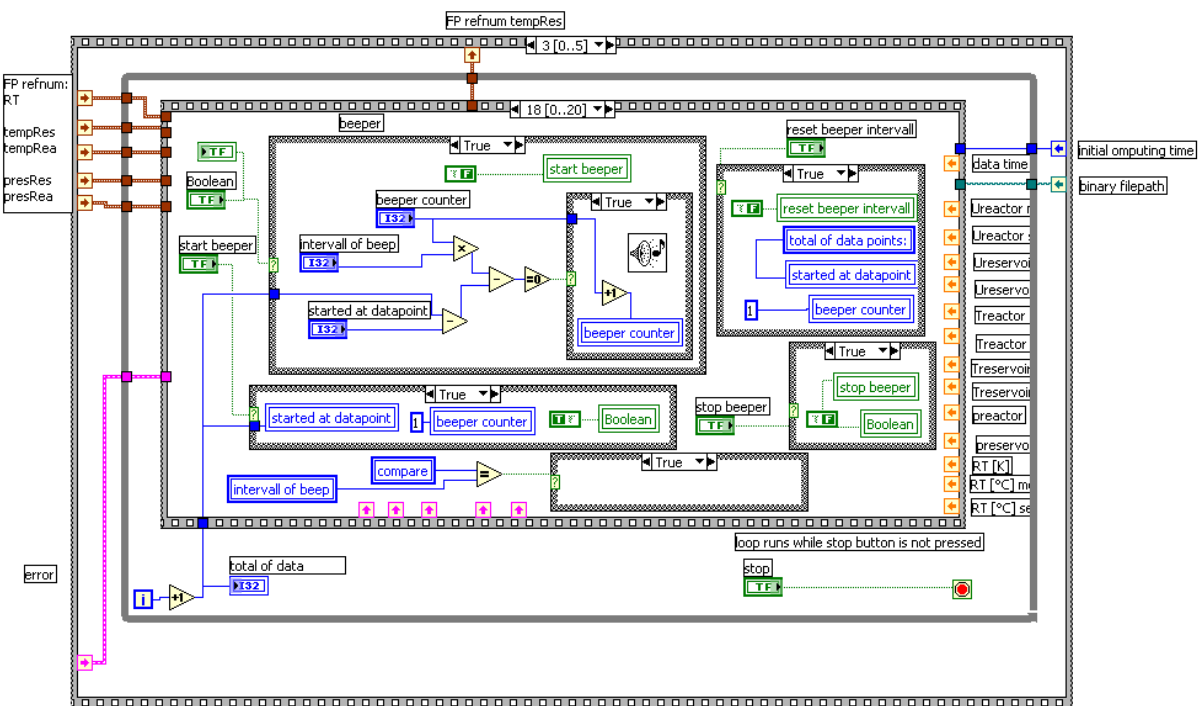


Bild 9.33: Zeitgeber Hilfsfunktion („beeper“): Kann als Signalgeber genutzt werden, wenn z. B. in regelmäßigen Abständen Messwerte manuell notiert werden müssen; alle „if-Schleifen“ sind in der Stellung „true“ dargestellt. Wird der beeper gestartet (siehe Messfenster, Schalter „start beeper“), so ertönt ab dem Startzeitpunkt („started at datapoint“) ein Signalton im gewählten Intervall („intervall of beep“). Das Intervall kann auch während der Funktion verändert werden. Der Zeitgeber wird mit dem Schalter „stop beeper“ (siehe Messfenster“) ausgeschaltet.

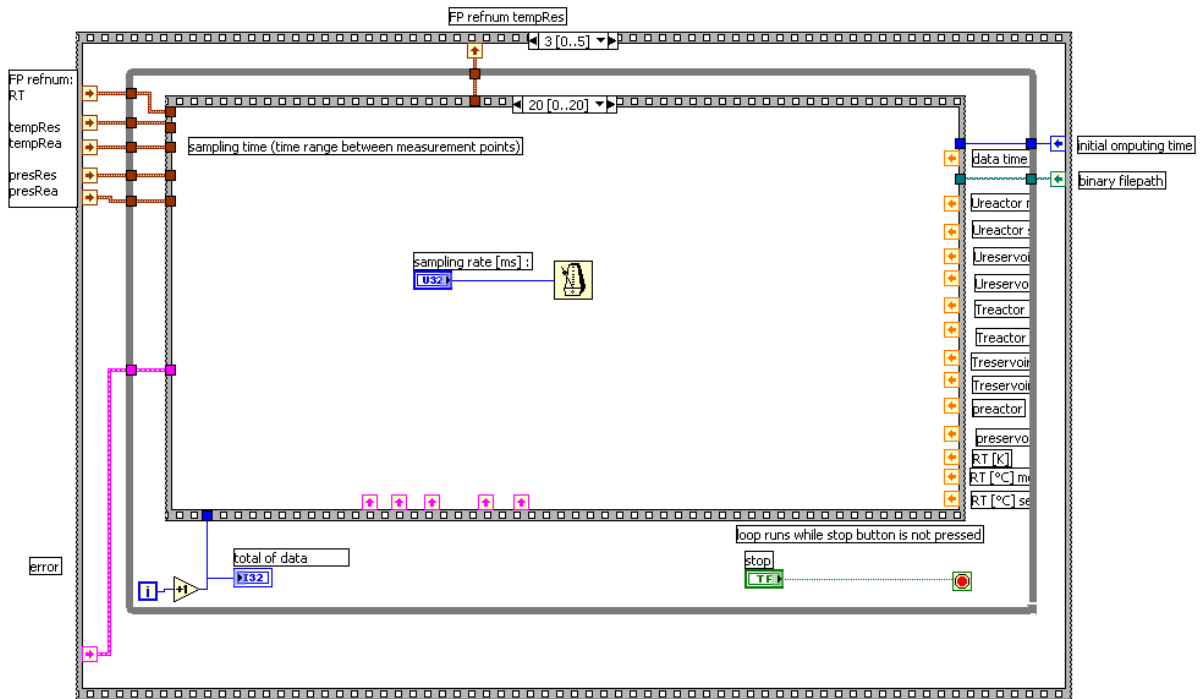


Bild 9.36: Auszeit; das gewählte Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten wird abgewartet.

Umwandlung der binären Messdatei in eine Textdatei

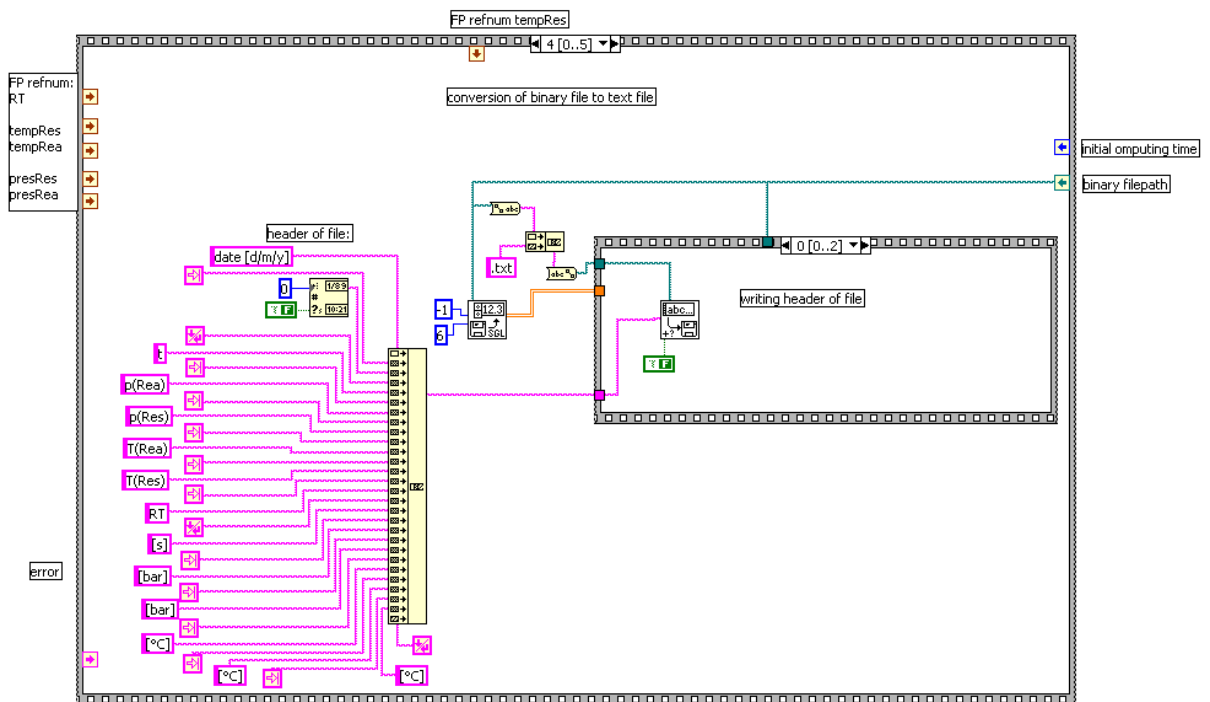


Bild 9.37: Die Kopfzeile der Textdatei wird geschrieben.

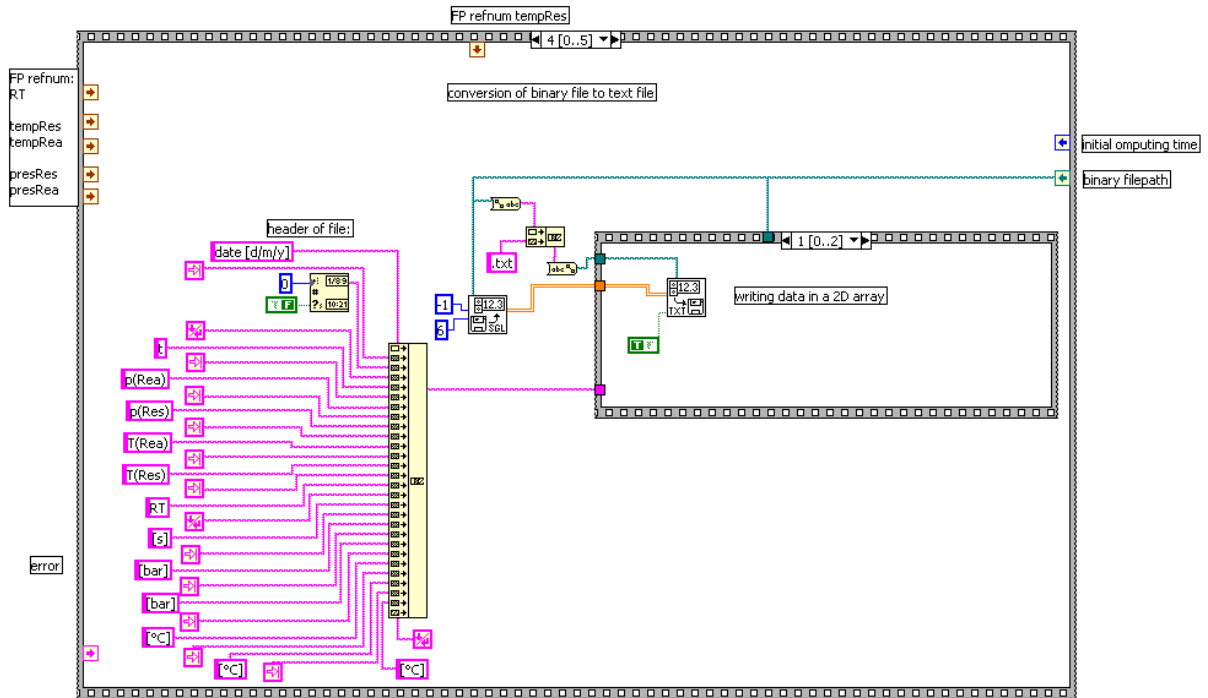


Bild 9.38: Die Messpunkte werden in die Textdatei geschrieben.

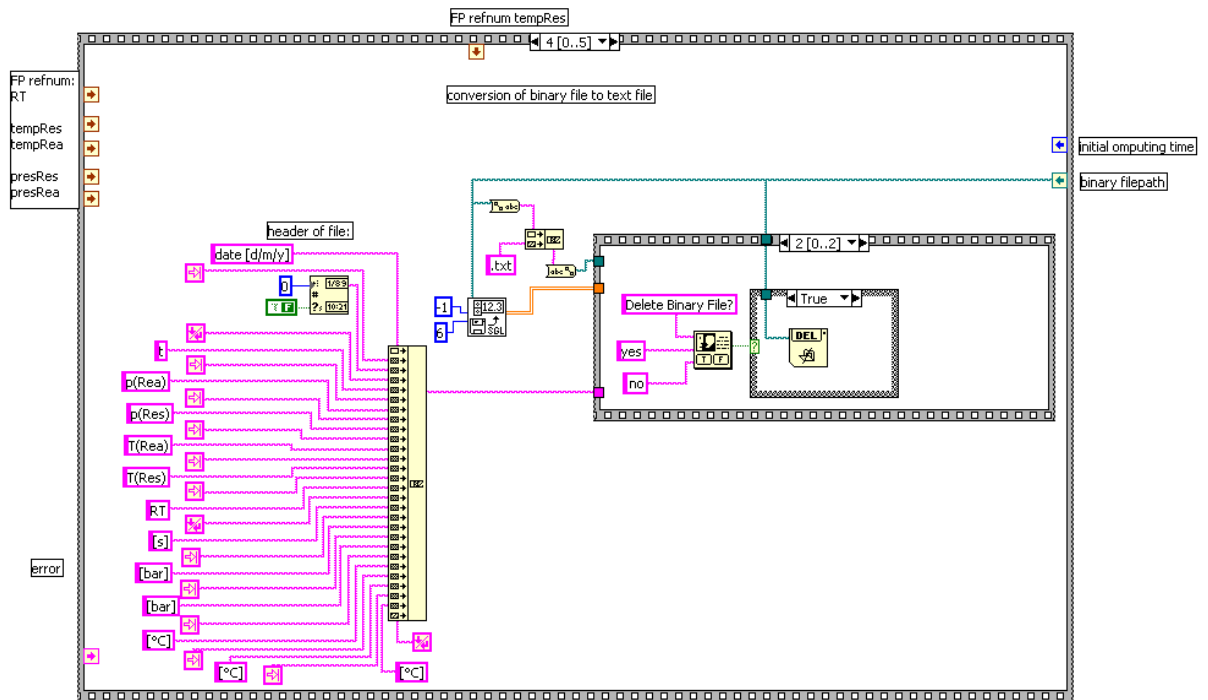


Bild 9.39: Abfrage, ob die binäre Datei gelöscht werden soll (das Fenster „false“ in der „if-Schleufe“ ist leer).

Schliessen der Verbindung zum Dateninterface

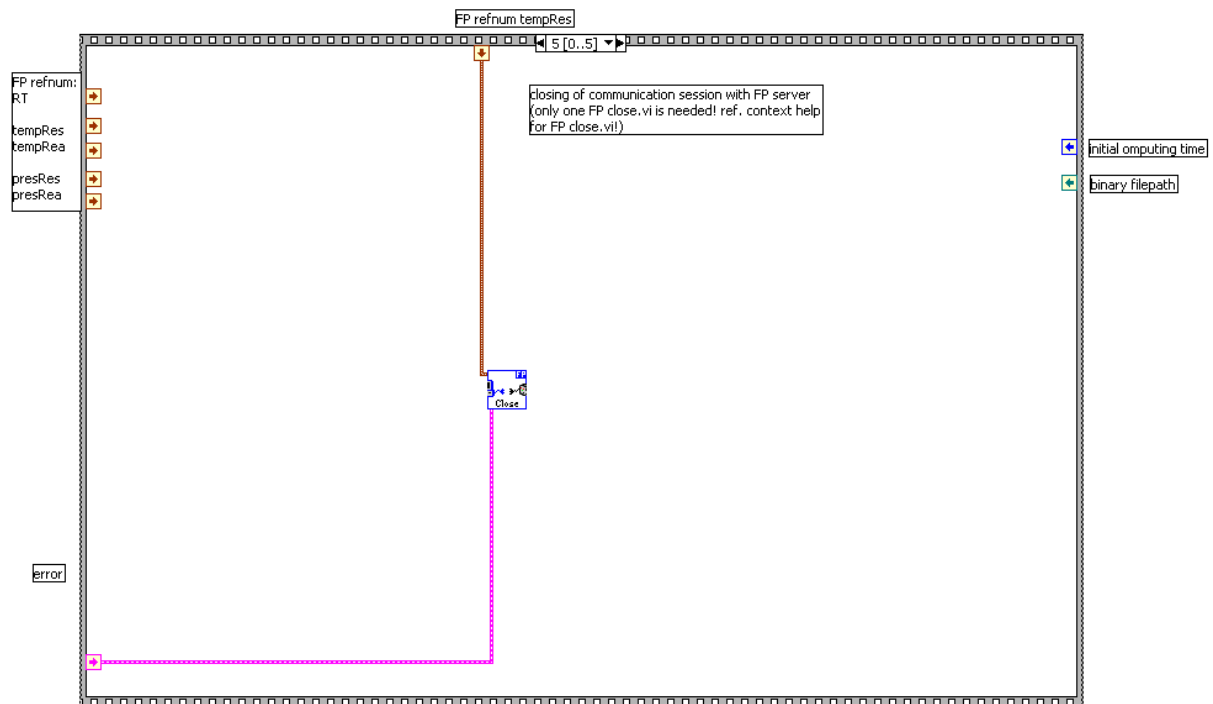


Bild 9.40: Die Verbindung zum Dateninterface wird geschlossen.

9.5 Messprotokoll

Nachdem der Reaktor mit 80 Nm verschlossen ist (siehe Kapitel 4.3.1, S.35) wird er über die Schnellkupplung an die Messapparatur angeschlossen und mit sämtlichen Armaturen verbunden (Ablass Rea, Thermoelement Rea, Drucksensor Rea). Alle Ventile sind zu, der Reaktor aber noch nicht isoliert! Der standardmässige Ablauf einer Messreihe besteht aus einem Dichtetest, gefolgt vom Ausheizen und anschliessend den eigentlichen Messungen der Sorption und Desorption.

Dichtetest

Tabelle 9.4: Vorgehen beim Dichtetest (Checkliste).

Schritt	Vorgang	Ventile	
		öffnen	schliessen
0	Messung starten (z. B. „testHDHe_1“)		
1	Ventil 8 öffnen	8	
2	Res und Leit evakuieren	3, 6	
3	Ventile 3 und 6 schliessen		6, 3
4	Res und Leit mit Helium (6.0) fluten (Flasche (He) auf und zu, Vent 5(He) auf und zu, Vent 4(He) auf und zu, Vent 3 vorsichtig auf und wieder zu)	5(He)	5(He)
		4(He)	4(He)
		3	3
Schritte 2-4 insgesamt dreimal ausführen!			
5	Rea bei geschlossenem Vent 3 evakuieren	6, 2	
6	Ventile 2 und 6 schliessen		2, 6
7	Rea mit Helium (6.0) fluten (Flasche (He) auf und zu, Vent 5(He) auf und zu, Vent 4(He) auf und zu, Vent 2 vorsichtig auf und wieder zu)	5(He)	5(He)
		4(He)	4(He)
		2	2
Schritte 5-7 insgesamt dreimal ausführen!			
8	Ventil 8 zu		8
9	Rea und Res je mit ca. 115 bar Helium bedrücken (Flasche (He) auf, Vent 5(He) auf, Vent 4(He) auf, Vent 2 vorsichtig öffnen (dp(Rea) ~ 1 bar / s), bei p(Rea)=115 bar Vent 2 schliessen, Vent 3 vorsichtig öffnen (dp(Res) ~ 1 bar / s), bei p(Res)=115 bar Vent 4(He), 5(He) und Flasche schliessen, Vent 3 voll auf, Vent 2 zum Druckausgleich auf und wieder zu)	5(He)	
		4(He)	
		2 (wenig)	2
		3 (wenig)	4(He)
			5(He)
		3 (voll)	
2	2		
10	System ca. einen Tag lang beobachten; maximal zulässige Leckrate: 0.1 bar / d!		
11	Messung stoppen		

Ausheizen

Tabelle 9.5: Vorgehen beim Ausheizen (Checkliste).

Schritt	Vorgang	Ventile	
		öffnen	schliessen
0	Temporäre Messung starten (z. B. „tempfest“)		
1	Res und Leit entlasten (Vent 3 ist noch offen, Vent 6 vorsichtig öffnen, bis p(Res) zu sinken beginnt, dann Vent 7 voll auf)	6 (wenig) 7 (voll)	
2	Rea mitentlasten wenn Ventil 6 sauber eingestellt ist (ca. 0.2 bar / s) (Vent 2 öffnen)	6 (auf ca. 0.2 bar/s) 2	
3	Vent 4 ebenfalls öffnen wenn p(Res) bzw. p(Rea) auf ca. 40 bar gesunken ist	4(He)	
4	Bei p(Rea) bzw. p(Res) ~ 1.6 bar Vent 6, 7, 2, 4 schliessen		6, 7, 2, 4
5	Res und Leit evakuieren	8, 6	
6	Bei p(Vak) ~ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Rea ebenfalls evakuieren (Vent 2 vorsichtig öffnen)	2	
7	Bei offenen Vent 2, 3, 6 und 8 die Apparatur vollständig evakuieren		
8	Rea mit Steinwolle isolieren		
9	Ofen mit Standard-Desorptionsprogramm starten (RT, 30 min; 180 °C, 5h, 115 °C / h)		
10	Apparatur weiter evakuieren lassen, bis T(Rea) wieder auf RT		
11	Bei offenen Vent 2, 3, 6 und 8 die offsets der Drucksensoren neu setzen, so dass p(Rea) = p(Res) = 0.00 bar		
12	Vent 2, 3, 6 und 8 schliessen		2, 3, 6, 8
13	Res mit He (6.0) auf 1.6 bar He bedrücken (Flasche He (6.0) auf und zu, Vent 5(He) auf und zu, Vent 4(He) auf und zu, Vent 3 vorsichtig auf bis p(Res) = 1.6 bar, Vent 3 zu)	5(He)	5(He)
		4(He)	4(He)
		3	3
14	Leit evakuieren (Vent 8 und 6 öffnen bis p(Vak) ~ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, dann Vent 6 und 8 schliessen)	8, 6	6, 8
15	Rea aus Res auf ~Atmosphärendruck bringen (Vent 3 auf, Vent 2 vorsichtig auf und wieder zu)	3, 2	2
16	Sensoren während einer Stunde an Druck gewöhnen lassen		
17	Messung stoppen		

Sorption

Tabelle 9.6: Vorgehen bei der Standard-Sorptionsmessung (Checkliste).

Schritt	Vorgang	Ventile	
		öffnen	schliessen
0	Messung starten (z. B. „substanz_1“)		
1	Reservoir mit ca. 90 bar Wasserstoff (6.0) bedrücken (Vent 3 schliessen, Flasche Wasserstoff (6.0) öffnen, Vent 4(Wasserstoff) öffnen, Vent 3 vorsichtig öffnen ($dp(\text{Res}) \sim 1 \text{ bar / s}$), bei $p(\text{Res}) = 90 \text{ bar}$ Vent 4 und Flasche Wasserstoff (6.0) schliessen und Vent 3 voll öffnen)		3
		4(H ₂)	
		3 (wenig)	4(H ₂)
		3 (voll)	
2	Reservoir während einer Stunde äquilibrieren lassen		
3	Rea von Res aus bedrücken (Vent 2 vorsichtig öffnen ($dp(\text{Rea}) \sim 1 \text{ bar / s}$), wenn $p(\text{Rea}) \sim p(\text{Res})$ Vent 2 voll öffnen und wieder schliessen)	2 (wenig)	
		2 (voll)	2
4	Ofen mit Standard-Sorptionsprogramm starten (RT, 30 min; 100 °C, 5h, 115 °C / h)		
5	Apparatur auf RT abkühlen lassen		
6	Messung stoppen		

Desorption

Tabelle 9.7: Vorgehen bei der Standard-Desorptionsmessung (Checkliste).

Schritt	Vorgang	Ventile	
		öffnen	schliessen
0	Messung starten (z. B. „substanz_1ds“)		
1	Reservoir entlasten (Vent 6 vorsichtig öffnen, bis $p(\text{Res})$ zu sinken beginnt, sofort Vent 7 voll öffnen und Vent 6 so einstellen, dass $dp(\text{Res}) \sim 0.2 \text{ bar / s}$, bei $p(\text{Res}) = 40 \text{ bar}$ Vent 4(H_2) öffnen, bei $p(\text{Res}) \sim 1.6 \text{ bar}$, Vent 4, 6 und 7 schliessen und Reservoir äquilibrieren lassen)	6 (wenig)	
		7	
		6 (auf ca. 0.2 bar/s)	
		4	
			4, 6, 7
2	Vakuumleitung evakuieren	8	
3	Rea in Res entlasten (Vent 2 vorsichtig öffnen bis $dp(\text{Rea}) \sim 0.2 \text{ bar / s}$, wenn $p(\text{Rea}) \sim p(\text{Res})$ Vent 2 voll auf und wieder zu, System äquilibrieren lassen)	2 (wenig)	
		2 (voll)	2
4	Ventil 8 schliessen		8
Schritte 1 (OHNE H_2 -Leitung!) bis 4 solange wiederholen bis $p(\text{Rea}) = 1.2 \text{ bar}$ (Ab $p(\text{Rea}) \sim 3 \text{ bar}$ ist es vorteilhaft, das Reservoir ins Vakuum zu entlasten, d.h. vor diesem Schritt das Vent 8 nicht mehr schliessen und den Schritt 1 bei geöffnetem Vent 8 und geschlossenem Vent 7 vornehmen!)			
5	Ofen mit Standard-Desorptionsprogramm starten (RT, 30min; 180 °C, 5h, 115 °C / h)		
6	Apparatur auf RT abkühlen lassen		

9.6 Nachweisgrenzen und Fehlerabschätzung

Die Auflösungen der Drucksensoren beträgt ca. 0.008 bar, jene der Thermoelemente ca. 0.06 °C (vergleiche Kapitel 5.1.2, S.40 und Kapitel 5.1.3, S.41). Für die Sorption (Druck ca. 65-75 bar bei ca. 20-92 °C) und die Desorption (Druck ca. 1.2-1.6 bar bei ca. 20-170 °C) ergeben sich so unter Standardbedingungen die in Tabelle 9.8 zusammengefassten relativen Fehler. In Tabelle 9.9 sind zudem die für die Molzahlberechnung ebenfalls relevanten relativen Fehler in den Gefässvolumina aufgeführt (vergleiche Tabelle 5.3, S.52).

Tabelle 9.8: Relative Fehler in Druck- und Temperaturwerten.

Messung	rel. Fehler in p [%]	rel. Fehler in T [%]
Sorption	0.012-0.011	0.300-0.065
Desorption	0.667-0.500	0.300-0.036

Tabelle 9.9: Relative Fehler der Gefässvolumina.

Gefäss	rel. Fehler in V [%]
Reaktor	0.234
Leitung	1.258
Reservoir	0.649

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz besagt nun, dass sich das Quadrat des gesamten relativen Fehlers f_{total} ergibt nach:

$$(f_{\text{total}})^2 = \sum_i f_i^2 \quad (9.1)$$

Wobei die Variable i für alle Einflussgrößen steht.

Unter Verwendung der grössten Werte für die relativen Fehler in Druck und Temperatur aus Tabelle 9.8 summieren sich die systembedingten relativen Fehler aller quantifizierbaren Einflüsse zu 1.61 %.

Daneben bewirken weitere, nur in schätzbaren Zahlenwerten fassbare Einflüsse weitere Beiträge zum totalen relativen Fehler. Eine nicht abschliessende Aufzählung solcher Einflüsse und ihre geschätzten Werte sind in Tabelle 9.10 zusammengestellt.

Tabelle 9.10: Zusätzliche Fehlerquellen und ihre geschätzten relative Fehler.

Fehlerquellen	Geschätzter rel. Fehler [%]
Einwaagen	0.2
Luftdruckschwankungen	2
Total an Rundungsfehlern	1

Der relative Fehler aller berücksichtigten Einflüsse summiert sich damit auf ca. 3 %. Für die gesamte Messkette zur Bestimmung von Speicherdichten sollte man vernünftigerweise von einem totalen relativen Fehler von ca. 5 % ausgehen.

9.7 Hilfreiche Literatur

Zum Schreiben diese Arbeit war das folgende Buch von grossem Nutzen:

Natascha Nicol, Ralf Albrecht: „Wissenschaftliche Arbeiten schreiben mit Word - Formvollendete und normgerechte Examens-, Diplom- und Doktorarbeiten“, Addison-Wesley Verlag, München, 2002, ISBN 3-8273-1943-9

10 Literatur

- [1] Wokaun A., *Erneuerbare Energien*. Teubner Studienbücher. 1999, Stuttgart. ISBN 3-519-03550-2
- [2] UNO, *Das Protokoll von Kyoto zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen*, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>, (1998)
- [3] Ramesohl S., et al., *Bedeutung von Erdgas als neuer Treibstoff im Kontext einer nachhaltigen Energieversorgung*, <http://www.wupperinst.org/Projekte/Energie/4189.html>, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH (2003)
- [4] Holleman A.F., Wiberg E. and Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage ed. 1995, Berlin: de Gruyter. ISBN 3-11-012641-9
- [5] REFPROP, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, 7.0, Lemmon E.W., McLinden M.O. and Huber M.L. (2002), <http://www.nist.gov/srd/nist23.htm>, <http://www.nist.gov/srd/webguide/nist23-7/23v7.htm>
- [6] Schnagel J., et al. *Function of the liquid hydrogen fuel system for the new BMW 7 series*. in *First european hydrogen energy conference (EHEC)*. 2004. Grenoble, France: Association Française de l'Hydrogen.
- [7] Yvon K., *Wasserstoff, ein vielseitiger Energieträger*. Bulletin SEV/VSE, 1996. **15**: p. 19-30.
- [8] Swain M., *Hydrogen Car Fire Surprise*, <http://evworld.com/view.cfm?section=article&storyid=482>, University of Miami (2004)
- [9] Kubaschewski C.B. and Alcock P.J., *Materials Thermochemistry*. 6th Edition ed. 1993, Oxford: Pergamon Press. ISBN 0 08 041 8899
- [10] Sieverts A., *Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle*. Z. phys. Chem., 1907. **60**: p. 129-201.
- [11] Younglove B.A., *Thermophysical Properties of Fluids. I. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen, Nitrogen Trifluoride and Oxygen*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982. **Vol. 11, Suppl. 1**: p. 1-11.
- [12] Lemmon E.W., Persönliche Mitteilung, 2003.
- [13] Wörle M., *Boride, Boridcarbide und B/C/N-Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle: Synthese, Struktur und Eigenschaften*. 1. Auflage ed. 1996, Konstanz: Hartung-Gorre. ISBN 3-89191-997-2
- [14] Wörle M. and Nesper R., *LiBC - ein vollständig interkalierter Heterographit*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1995. **621**: p. 1153-1159.
- [15] Wörle M. and Nesper R., *Infinite, linear, unbranched borynide chains in LiB_x - isoelectronic to polyynes and polycumulene*. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. **39(13)**: p. 2349-2353.
- [16] Wörle M., persönliche Mitteilung, 2004.

- [17] Wengert S., *Experimentelle und theoretische Lösungsansätze zu grundlegenden Problemen in Zintlverbindungen - planare Zintl-anionen, Kationenfunktionalität und Aufbauprinzipien sowie eindimensionale Metallizität und Ionenleitung in festen Siliciden*, Dissertation ETH Nr. 12070, ETH Zürich (1997)
- [18] Nesper R., von Schnering H.G. and Curda J., *Li₁₂Si₇, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si₄-Clustern und isometrischen Si₅-Ringen*. Chem. Ber., 1986. **119**: p. 3576-3590.
- [19] von Schnering H.G., et al., *Li₁₂Si₇, eine Verbindung mit trigonal-planarem Si₄-Cluster und planaren Si₅-Ringen*. Angew. Chem., 1980. **92**(12): p. 1070.
- [20] Piotta Piotta A., *New electroactive materials for lithium ion rechargeable batteries*, Dissertation ETH Nr. 15659, ETH Zürich (2004)
- [21] Cassagneau T. and Fendler J.H., J. Phys. Chem. B, 1999. **103**: p. 1789.
- [22] Hofmann U., Frenzel A. and Csalan E., Liebigs Ann. Chem., 1934. **510**: p. 1.
- [23] Nakajima T. and Matsuo Y., *Formation process and structure of graphite oxid*. Carbon, 1994. **32**(3): p. 469-475.
- [24] Matsuo Y., Tahara K. and Sugie Y., Carbon, 1997. **35**: p. 113.
- [25] Matsuo Y., Niwa T. and Sugie Y., Carbon, 1999. **37**(897).
- [26] Dekany I., Kruger-Grasser R. and Weiss A., Colloid Polym. Sci., 1998. **276**: p. 570.
- [27] Higashika S., et al., Carbon, 1999. **37**: p. 351.
- [28] Hamwi A. and Marschand V., J. Phys. Chem. Solids, 1996. **57**(N6-8): p. 867-872.
- [29] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Carbon B. Vol. 14. 1960.
- [30] Lurf A., et al., J. Phys. Chem. B, 1998. **102**: p. 4477.
- [31] Ivantchenko A., *Syntheses and investigation of carbon materials from reactions of acetylene, metal acetylides and ferrocene in the presence of transition metal compounds*, Dissertation ETH Nr. 15782, ETH Zürich (2004)
- [32] Wörle M. and Nesper R., *MgB₂C₂, a new graphite-related refractory compound*. J. Alloys Comp., 1994. **216**: p. 75-83.
- [33] Jones M.E. and Marsh R.E., *The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB₂*. J. Am. Chem. Soc., 1954. **76**(5): p. 1434-1436.
- [34] Haberecht J., et al., *High Yield Molecular Borazine-Precursors for Si-B-N-C Ceramics*. Chem. Mater., 2004. **16**(3): p. 418-423.
- [35] Jansen M., Jaeschke T. and Jaeschke B., *Amorphous Multinary Ceramics in the Si-B-N-C System*, in *Structure and Bonding*, M. Jansen, Editor. 2002, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. p. 137-192.
- [36] Coué V., *Synthesis and characterization of precursor derived Si-N-B-C ceramics and variation of their properties by metal doping*, ETH (2003)
- [37] Xie Q., *Syntheses, structures and properties of multinary zintl phases and their decomposition reactions*, Dissertation ETH Nr. 15626, ETH Zürich (2004)
- [38] Currao A., Curda J. and Nesper R., *Kann man die Arten von Zintl-Anionen steuern? Variationen über das Thema S²⁻ im System Sr/Mg/Si*. Z. anorg. allg. Chem., 1995. **622**: p. 85-94.

- [39] Janzon K.H., Schäfer H. and Weiss A., *Zur Struktur der Phase CaSi_2* . Z. Naturforsch., 1968. **23B**: p. 1544.
- [40] Müller W., Schäfer H. and Weiss A., Z. Naturforsch., 1971. **26B**: p. 534.
- [41] Zürcher F., *Syntheses, structures and properties of zintl phases, formed by the tetrel elements and the alkaline-earth metals*, Dissertation ETH Nr. 12546, ETH Zürich (1998)
- [42] Müller W., Schäfer H. and Weiss A., Z. Naturforsch., 1971. **26B**: p. 5.
- [43] Oka Y. and Yao T., *Structure determination of vanadium oxyhydroxide ($\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$) by powder x-ray diffraction*. J. Solid State Chem., 1990. **89**(2): p. 372-377.
- [44] Spahr M.E., et al., *Redox-Active Nanotubes of Vanadium Oxide*. Angew. Chem. Int. Ed., 1998. **37**: p. 1263-1265.
- [45] Muhr H.-J., et al., *Vanadium Oxide Nanotubes - A New Flexible Vanadium Nanophase*. Adv. Mater., 2000. **12**: p. 231-234.
- [46] Krumeich F., et al., *The Cross-Sectional Structure of Vanadium Oxide Nanotubes Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Spectroscopic Imaging*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2000. **626**: p. 2208-2216.
- [47] Krumeich F., et al., *Vanadium Oxide Nanotubes with Diamine Templates*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2000. **581**(393-398).
- [48] Bieri F., *Sol-Gel-Synthese von Vanadiumoxid-Nanoröhren und Eisenoxidpartikeln sowie deren Charakterisierung und Mikrostrukturierung*, ETH Nr. 15301, ETH (2003)
- [49] Cruywagen J.J. and Heyns J.B., S. Afr. J. Chem., 1981. **34**(4): p. 118-120.
- [50] Patzke G.R., et al., Chem. Mater., 2004. **16**(6): p. 1126-1134.
- [51] Michailovski A. and Patzke G.R., Chimia, 2004. **58**: p. 228-231.
- [52] Michailovski A. and Patzke G.R., Chem. Mater., 2004. **eingereicht**.
- [53] Parthé E., Lux B. and Nowotny H., *Der Aufbau der Silizide M_5Si_3 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)*. Monatshefte für Chemie, 1955. **86**: p. 859-867.
- [54] Kubiak R., et al., *Refinement of the crystal structure of NbSi_2 , NbGe_2 and TaGe_2* . Bulletin de l'académie polonaise des sciences, Série des sciences chimiques, 1972. **20**: p. 429-436.
- [55] Kubata C., *Synthese, Strukturen und Eigenschaften neuer mehrkomponentiger Silicide und Germanide der Seltenerdmetalle*, Dissertation ETH Nr. 15577, ETH Zürich (2004)
- [56] Kubata C., persönliche Mitteilung (2003)
- [57] WinXPOW Version 1.04 1.04, STOE (1999), <http://www.stoe.com/>
- [58] Comparis 3.04, Piotto Piotto A. (2003),
- [59] Toby B.H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. J. Appl. Cryst., 2001. **34**: p. 210-221.
- [60] EXPGUI, a graphical user interface for GSAS Revision 1.59 (readexp.tcl 1.37), Wasserman J. and Toby B.H. (2000),
- [61] Generalized Structure Analysis System (GSAS) Larson A.C. and Von Dreele R.B. (2001),
- [62] Fischer P., et al., *High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ*. Physica B, 2000. **276-278**: p. 146-147.

- [63] SHELXTL PLUS Release 5.0, Inc. S.A.X.-R.I. (1995),
- [64] SHELXS-97-Program for the solution of crystal structures Sheldrick G.M. (1997),
- [65] SHELXS-97-Program for the refinement of crystal structures Sheldrick G.M. (1997),
- [66] ATOMS 5.1 für Windows, Dowty E. (2000),
- [67] Origin 6.1, OriginLab (2000), <http://www.originlab.com/>
- [68] Excel 2000, Microsoft (2000),
- [69] Oriani R.A., Hirth J.P. and Smialowski M., *Hydrogen degradation of ferrous alloys*. 1985, New Jersey: Noyes Publications. ISBN 0-8155-1027-6
- [70] Fedorov V.V., et al., *Hydrogen permeability of austenitic steels proposed for fusion reactor first wall*. Fusion Technology, 1995. **28**(3, Pt.2): p. 1153-1158.
- [71] VanDeventer E.H. and Maroni V.A., *Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys*. Journal of Nuclear Materials, 1980. **92**: p. 103-111.
- [72] Shiraishi T., et al., *Permeation of multi-component hydrogen isotopes through austenitic stainless steels*. Journal of Nuclear Materials, 1999. **273**: p. 60-65.
- [73] Thies H., *Hochdrucktechnik I*, Vorlesung ETH Zürich (Wintersemester 2002 / 2003), S. 46f
- [74] *CRC handbook of chemistry and physics*. 83. ed, ed. D.R. Lide. 2002, Boca Raton (USA): CRC Press Inc.
- [75] Colin M. and Herold A., *Systems Graphite-Alkali Metal-Hydrogen .2. Hydrogenation of Phases of Type KC8, RbC8, CsC8 - Reactions of Hydrogen with Phases Mc24 Systems Graphite-Potassium-Deuterium*. Bull. Soc. Chim. Fr., 1971(6): p. 1982-&.
- [76] Lagrange P., et al., *Hydrogen Storage and Isotopic Protium Deuterium-Exchange in Graphite Potassium Intercalation Compounds*. J. Less-Common Met., 1987. **131**: p. 371-378.
- [77] Saehr D. and Herold A., *Sur Les Sytemes Graphite-Metal Alcalin - Hydrogene .I. Action De L'hydrogene Sur Les Composes Mc8 (M=K Rb Cs)*. Bull. Soc. Chim. Fr., 1965(11): p. 3130-&.
- [78] Thies H., *Hochdrucktechnik II*, Vorlesung ETH Zürich (Sommersemester 2003), S. 217ff
- [79] Wegst C.W., *Stahlschlüssel*. 15. Auflage ed. 1989, Marbach: Verlag Stahlschlüssel Wegst G.m.b.H. ISBN 3 922599 07 9
- [80] Gräfen H., Gramberg U. and Horn E.-M., *Kleine Stahlkunde für den Chemieapparatebau*. 1978, Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH.
- [81] Hirth J.P., *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*. Metallurgical Transactions A, 1980. **11A**: p. 861-890.
- [82] Bacher J.-P., et al., *Thermal desorption study of selected austenitic stainless steels*. J. Vac. Sci. Technol. A, 2003. **21**(1): p. 167-174.
- [83] LabVIEW 6i, Instruments N. (2000), <http://www.ni.com/labview>
- [84] Seayad A.M. and Antonelli D.M., *Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials*. Adv. Mater., 2004. **16**(9-10): p. 765-777.

- [85] Orimo S., et al., *Hydrogen interaction with carbon Nanostructures: current situation and future prospects*. J. Alloys Compd., 203. **356-357**: p. 716-719.
- [86] Jun Chen N.K., Huatang Yuan, Hiroyuki T. Takeshita, Tetsuo Sakai, *Electrochemical Hydrogen Storage in MoS₂ Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 11813-11814.
- [87] Jun Chen S.-L.L., Zhan-Liang Tao, Yu-Tian Shen, Chun-Xiang Cui, *Titanium Disulfide Nanotubes as Hydrogen-Storage Materials*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 5284-5285.
- [88] Hirscher M., et al., *Hydrogen storage in carbon nanostructures*. J. Alloys Comp., 2002. **330-332**: p. 654-658.
- [89] Reinoso J.M., *Kontrollierte Aufnahme und Abgabe von Stoffen durch Vanadiumoxid-Nanoröhren*, ETH (1999)
- [90] Reinoso J.M., et al., *Controlled Uptake and Release of Cations by Vanadium Oxide Nanotubes*. Helv. Chim. Acta, 2000. **83**: p. 1724-1733.
- [91] Howard C.J., Sabine T.M. and Dickson F., *Structural and thermal parameters for rutile and anatase*. Acta Crystallographica Section B, 1991. **47(4)**: p. 462-468.
- [92] Michailovski A., persönliche Mitteilung (2004)
- [93] Andersson G. and Magneli A., *On the cristal structure of molybdenum trioxide*. Acta Chemica Scandinavica, 1950. **4**: p. 793-797.
- [94] Dickens P.G., et al., *Preparation and characterizaton of the hexagonal ammonium tungsten bronze phase (NH₄)_xWO₃*. Trans. Faraday Soc., 1971. **67**: p. 794-800.
- [95] Enjalbert R. and Galy J., *A refinement of the structure of V₂O₅*. Acta Cryst., 1986. **C42**: p. 1467-1469.
- [96] Palenzona A., et al., J. Alloys Comp., 2003. **348**: p. 100.
- [97] Pöttgen R., Hoffmann R.-D. and Kussmann D., *The binary silicides Eu₅Si₃ and Yb₃Si₅ - synthesis, crystal structure, and chemical bonding*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1998. **624**: p. 945-951.
- [98] Currao A., et al., *Ca₁₄Si₁₉ - a zintl phase with a novel twodimensional silicon framework*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1996. **622**: p. 501.
- [99] von Schnering H.G., et al., *Struktur und Eigenschaften von Li₁₄Si₁₂ (Li_{2.33}Si), der violetten Phase im System Lithium-Silicium*. Zeitschrift Metallkunde, 1980. **71(6)**: p. 357-363.
- [100] Aoki M., et al., *Reversible hydriding and dehydriding proprties of CaSi: Potential of metal silicides for hydrogen storage*. Appl. Phys. Lett., 2004. **85(3)**: p. 387-388.
- [101] Biltz W., *Raumchemie der festen Stoffe*. 1934, Leipzig: Verlag Leopold VOES.
- [102] Ijjaali I., Venturini G. and Malaman B., J. Alloys Comp., 1998. **269**: p. L6.
- [103] Kubata C., et al., *The real structure of YbSi_{1.4} - Commensurately and Incommensurately Modulated Silicon Sublattices*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2004. **eingereicht**.

11 Dank

Mein tief empfundener Dank gilt Prof. Dr. Reinhard Nesper für seine Bereitschaft, mich ein neues Arbeitsfeld in seiner Gruppe aufbauen zu lassen. Sein Glaube an dieses Projekt und seine bedingungslose Unterstützung meiner Ideen haben diese Arbeit erst ermöglicht. Für all die mir gewährten Freiheiten danke ich herzlich.

Bei Prof. Dr. Alexander Wokaun möchte ich mich in aller Form für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferates bedanken.

Dr. Michael „Micha“ Wörle sei die grosse Hilfe beim Lösen kristallographischer Probleme verdankt. Seine stete Bereitschaft zu Hilfe mit Rat und Tat war von unschätzbarem Wert, seine Ausdauer beim „Mäuse melken“ und Korrekturen lesen eine grosse Unterstützung.

Dr. Christof „Cube“ Kubata gebührt mein herzlichster Dank für seine bedingungslose Hilfe und die grosse Freundschaft. Viele Gespräche und Anregungen seinerseits haben diese Arbeit mitgeformt. Neben der wissenschaftlichen Arbeit trug er auch viel zum guten Arbeitsklima in unserem Labor bei - all unsere Kochanlässe sind wertvolle Erlebnisse dieser Zeit. Danke Dir Cube für so vieles! Ich weiss, „dazu sind Freunde doch da“, selbstverständlich wird es aber nie sein!

Dr. Frank „Otti“ Ottinger, Markus Armbruster und Dr. Urs Wiki sei für das gute Arbeitsklima, anregende Gespräche und die konstruktive Zusammenarbeit im Labor herzlich gedankt.

Den Herren Doktoren Jörg Haberecht und Christoph Stinner danke ich für das Korrekturlesen und die wissenschaftlichen Tipps, sowie die wertvolle Hilfe bei computertechnischen Problemen.

Christian Mensing danke ich für die zahlreichen Tipps und wertvollen Hilfestellungen in technischen Belangen. ¡Gracias por toda la ayuda y nuestra isla castellana!

11 Dank

Dr. Frank Krumeich sei für die elektronenmikroskopischen Messungen gedankt.

Dr. Cube Kubata, Dr. Micha Wörle, Dr. Jörg Haberecht, Dr. Andrea Piotta Piotta, Dr. Qinxing Xie, Anton Ivantchenko, Michael Stalder, Stefania Costanza, Dr. Fabian Bieri und Alexej Michailovski danke ich für die freundliche Bereitstellung ihrer Proben und deren Dokumentationen.

Dr. Andreas Zogg danke ich für die Einführung in die LabView-Programmierung sowie manch nützlichen Tipp beim Entwickeln der Apparatur. Dem souveränen Werkstatt-Team Markus „Küpfi“ Küpfer, Roland Mäder, Philippe Trüssel, Urs Krebs und Hans-Peter Schläpfer sei für ihr grosses Engagement, ihre wertvollen Ideen in konstruktiven Belangen und ihr stets promptes und perfektes Arbeiten herzlichst gedankt - ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Jan Kovacovic danke ich für die Unterstützung bei hochdrucktechnischen Fragen und Max Wohlwend für seine Hilfe bei elektronischen Problemen.

Edith Fahrnbühl und Barbara Hellermann sei für all die administrative Arbeit im Hintergrund und die wohlwollende Unterstützung in bürokratischen Angelegenheiten gedankt.

Dr. Fabio Wegmann danke ich für seine Freundschaft mit manch konstruktivem Gespräch und moralischer Unterstützung. Domo arigato gozaimashita!

Der ganzen Nesper-Gruppe sei für das angenehme Arbeitsklima, die stete Hilfsbereitschaft und auch die gemütlichen Stunden nach Arbeitsschluss gedankt.

Meinen Eltern, Brüdern und Grosseltern möchte ich für ihr stetes Interesse und die wohlwollende Unterstützung während all der Jahre dieser Arbeit herzlich danken.

Meiner geliebten Freundin Karin Saller gebührt an dieser Stelle mein herzlichstes Dankeschön für das bedingungslose Mittragen meiner Arbeit, ihre grosse moralische Unterstützung und vor allem die unermessliche Liebe. Ihr sei diese Arbeit gewidmet.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Juan Matías Reinoso
Geburtsdatum: 9. April 1974
Geburtsort: Uster ZH
Heimatorte: Kilchberg ZH und Zürich
Nationalitäten: Schweizer und Spanier
Eltern: Anna-Maria Reinoso, geb. Huber
Juan Reinoso Rivas

Schulbildung und Studium:

1981-1987 Primarschule in Stadel und Reutlingen ZH
1987-1989 Sekundarschule in Oberwinterthur ZH
1989-1994 Gymnasium Typus C, Kantonsschule Im Lee in Winterthur ZH
1994-1999 Studium der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich
Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Nesper über „Kontrollierte Aufnahme und Abgabe von Stoffen durch Vanadiumoxid-Nanoröhren“, ausgezeichnet mit der ETH Medaille
1999-2004 Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der ETH unter der Leitung von Prof. Dr. R. Nesper über „Untersuchungen zur Wasserstoffspeicherung in ausgewählten anorganischen Materialien“

Berufliche Tätigkeiten:

1999-2002 Lehrbeauftragter für Chemie an der Kantonsschule im Lee, Winterthur ZH
2002-2004 Praktikumsassistent an der ETH Zürich